

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TESE DO CURSO DE DOUTORADO EM FÍSICA**

Leisa Brand Rios

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICA E ESTRUTURAL DAS MATRIZES
VÍTREAS DE TELURITO COM DIFERENTES MODIFICADORES**

Juiz de Fora
2023

LEISA BRAND RIOS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICA E ESTRUTURAL DAS MATRIZES
VÍTREAS DE TELURITO COM DIFERENTES MODIFICADORES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Profa. Dra. Maria José Valenzuela Bell

Juiz de Fora

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rios, Leisa Brand.

Análise das Propriedades Óptica e Estrutural das Matrizes Vítreas de Telurito com Diferentes Modificadores. / Leisa Brand Rios. -- 2023.

91 f. : il.

Orientadora: Maria José Valenzuela Bell

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Vidros Teluritos. 2. Espectroscopia Raman. 3. Absorção Óptica. 4. Índice de Refração. I. Bell, Maria José Valenzuela, orient. II. Título.

LEISA BRAND RIOS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICA E ESTRUTURAL DAS MATRIZES
VÍTREAS DE TELURITO COM DIFERENTES MODIFICADORES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada em 29 de outubro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Maria José Valenzuela Bell - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio

Universidade Estadual do Norte Fluminense

Prof. Dr. Leonarde do Nascimento Rodrigues

Universidade Federal de Viçosa

Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Maria Jose Valenzuela Bell, Membro**, em 07/12/2023, às 22:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Usuário Externo**, em 11/12/2023, às 15:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **JURACI APARECIDO SAMPAIO, Usuário Externo**, em 12/12/2023, às 07:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonarde do Nascimento Rodrigues, Usuário Externo**, em 18/12/2023, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Virgilio de Carvalho dos Anjos, Membro**, em 22/12/2023, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leisa Brand Rios, Usuário Externo**, em 28/12/2023, às 10:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj (www2.uffj.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1610078** e o código CRC **CBE9BB27**.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Nilton de Oliveira Rios (*in memoriam*) e Dinorah Brand Rios (*in memoriam*), com todo meu amor e gratidão, por tudo que fizeram por mim ao longo da minha vida. Desejo poder ter sido merecedora do esforço dedicado por vocês em todos os aspectos, especialmente quanto à minha formação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, que são a minha base, Dinorah Brand Rios e Nilton de Oliveira Rios, por todo o apoio, por acreditarem incondicionalmente em mim e me mostrarem o caminho quando eu havia me perdido.

A Professora Maria José Valenzuela Bell, por aceitar a missão de me orientar, pela paciência e pela compreensão e incentivo durante o trabalho.

Ao Professor Virgílio de Carvalho dos Anjos, pela atenção e pelos conselhos que foram de grande valia.

A minha família, principalmente meu filho, João Victor Rios Vieira, que é a razão da minha vida, por ser o meu maior motivador. Ao meu companheiro, Douglas Oliveira Vieira, por me impulsionar e por aceitar a minha ausência quando necessário. Ao meu parceiro, Tutuco, pelas noites em claro.

Aos colegas de laboratório pela paciência, ajuda e companheirismo, principalmente aos colegas Thamiris Ranquine, Flávio Moraes, Ícaro e Ilza Tenório que sempre estiveram presentes e dispostos a ajudar.

Aos meus colegas da pós graduação em física pelos momentos de aprendizado vividos em conjunto, pelas brincadeiras no café e pela amizade, em especial aos colegas Célio e Camila.

A todos que me aconselharam e que de alguma forma participaram dessa conquista, em especial a Lolita Lutz, Mônica Menezes Lopim e Josiane Aparecida Duarte Batista.

A CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro e a UFJF pelo espaço físico.

Muito obrigada.

RESUMO

No presente trabalho cinco composições vítreas de telurito foram investigadas com as seguintes composições: 70 TeO₂ + 18 ZnO + 12 X mol% com (X = Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, PbO e Bi₂O₃), que foram preparadas e investigadas por meio dos métodos de densidade, volume molar, absorção óptica UV-Vis e espectroscopia Raman. As propriedades de densidade, volume molar, refatividade molar, polarizabilidade e metalização com diferentes modificadores foram discutidas, assim como os efeitos dos modificadores no gap de energia óptica (E_{opt}) e no índice de refração que são apresentados e discutidos. Nas análises Raman, foram obtidas as energias de fônon das amostras, e também foi possível observar as mudanças estruturais devido a presença dos diferentes modificadores, assim como a detecção de grupos funcionais como bipirâmide trigonal TeO₄ (tbp), trigonal TeO₃ (tp), das ligações Te-O-Te e das ligações de ponte de oxigênio (BO) e de oxigênio sem ponte (NBO).

Palavras-chave: Vidros Teluritos, Espectroscopia Raman, Absorção Óptica e Índice de Refração.

ABSTRACT

In the present work, five glass compositions: 70 TeO₂ + 18 ZnO + 12 X mol% with (X = Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, PbO and Bi₂O₃), were prepared and investigated using the methods of density, molar volume, optical absorption UV-Vis and Raman spectroscopy. The properties of density, molar volume, molar refractivity, polarizability and metallization with different modifiers were discussed, as well as the effects of modifiers on optical energy gap (E_{opt}) and refractive index are presented and discussed. In the Raman analysis, the phonon energies of the samples were obtained, and it was also possible to observe the structural changes due to the presence of different modifiers, as well as the detection of functional groups such as trigonal TeO₄ (tbp), trigonal TeO₃ (tp) bipyramid. Te-O-Te bonds and bridged oxygen (BO) and unbridged oxygen (NBO) bonds.

Keywords: Tellurite glass, Raman spectroscopy, Optical absorption and Refractive index.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação bidimensional (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; (b) representação da rede do vidro ausente de simetria e periodicidade de longo alcance [35].21
- Figura 2: Diagrama volume-temperatura no processo de transição vítrea[38]. 23
- Figura 3: Representação das ligações equatoriais e axiais em uma estrutura bipirâmide trigonal em que o telúrio está representado pela esfera azul e os oxigênios pelas esferas verdes.28
- Figura 4: Unidades estruturais do óxido de telúrio. (a) Bipirâmide trigonal (TeO_4); (b) Poliedro TeO_{3+1} ; (c) Pirâmide trigonal TeO_3 [46].29
- Figura 5: Formação da unidade estrutural TeO_{3+1} a partir da unidade Estrutural TeO_4 e em seguida a formação da unidade estrutural TeO_3 [47]......31
- Figura 6: Esquema dos mecanismos de espalhamento: Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. 33
- Figura 7: Representação gráfica das frequências Stokes e anti-Stokes.34
- Figura 8: Possíveis feixes emergentes quando uma amostra sólida é iluminada por um feixe de luz.....37
- Figura 9: Decaimento exponencial da intensidade do feixe incidente em função da distância percorrida no interior da amostra [55]. 38
- Figura 10: Poços de potencial para um material cristalino [56].40
- Figura 11: Esquema demonstrativo da separação entre os limites E_v e E_c [56].41
- Figura 12: Representação das regiões A, B e C bem definidas. A linha vermelha representa a variação do coeficiente de absorção ao longo de toda a cauda da banda de condução.41

| | |
|---|----|
| Figura 13: Ilustração da determinação do gap óptico pelo método de Jan Tauc para uma transição permitida indireta. | 43 |
| Figura 14: Modelo de bandas para uma transição direta [56]. | 44 |
| Figura 15: Modelo de bandas para uma transição indireta [56]. | 45 |
| Figura 16: Materiais utilizados na síntese dos vidros. | 57 |
| Figura 17: Síntese dos materiais com almofariz, pistilo e cadinho descartável de porcelana. | 57 |
| Figura 18: Espectrofotômetro UV 2500 (SHIMADZU). | 58 |
| Figura 19: Espectrofotômetro NIR MPA. | 58 |
| Figura 20: Espectrofotômetro VERTEX 70 FTIR (Bruker). | 59 |
| Figura 21: Gap óptico (E_{opt}) das amostras sintetizadas. | 61 |
| Figura 22: Coeficiente de absorção de amostras sintetizadas. Inserido: Janela Óptica de amostras sintetizadas. | 64 |
| Figura 23: Espectro Raman das amostras sintetizadas. | 66 |
| Figura 24: Deconvolução das bandas Raman das amostras TZN, TZB, TZP, TZL e TZK. | 67 |
| Figura 25: Sinal de Lente Térmica para amostra TZL. | 73 |
| Figura 26: Representação esquemática do efeito de Lente Térmica na configuração descasada. | 87 |
| Figura 27: Configuração experimental da técnica de Lente Térmica no modo descasado. | 88 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos anos[27,30–32]. | 19 |
| Tabela 2: Levantamento bibliográfico de composições de vidros teluritos e suas respectivas propriedades físicas [69–74] | 54 |
| Tabela 3: Espessura (d); densidade (ρ); massa molar (Mm); volume molar (Vm); gap óptico (E_{opt}); índice de refração (n); refratividade molar (Rm); polarizabilidade (α_m) e o critério de metalização (M) dos vidros teluritos. | 62 |
| Tabela 4: Centro dos picos, largura total a meio altura (FWHM) e altura (em %) obtidos a partir do processo de deconvolução da figura 20. | 68 |
| Tabela 5: Valores de energia de fônons para amostras vítreas sintetizadas. | 72 |
| Tabela 6: Valores obtidos para Difusividade Térmica das amostras sintetizadas. | 74 |
| Tabela 7: Amostras sintetizadas com combinações de dopantes. | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| NBO(s) | Oxigênio(s) não ligados |
| BO(s) | Oxigênio(s) ligados |
| UV | Ultravioleta |
| VIS | Visível |
| IR | Infravermelho |
| Abs | Absorbância |
| BV | Banda de Valência |
| BC | Banda de Condução |
| LPM | Laboratório de Processamento de Materiais |
| tbp | Bipirâmides trigonais |
| tp | Pirâmide trigonal |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|---|
| T_g | Temperatura de transição vítrea |
| T_f | Temperatura de fusão |
| n | Índice de refração |
| n_2 | Índice de refração não linear |
| ε | Constante dielétrica |
| O_{ax} | Oxigênio axial |
| O_{eq} | Oxigênio equatorial |
| I_0 | Feixe de luz incidente |
| I_R | Feixe de luz refletido |
| I_S | Feixe de luz espalhado |
| I_E | Feixe de luz emitido |
| I_T | Feixe de luz transmitido |
| α | Coefficiente de absorção |
| d | Espessura da amostra |
| ΔE | Energia de Urbach |
| E_{opt} | Energia do <i>gap</i> óptico |
| ν | Frequência da luz monocromática incidente |
| h | Constante de Planck |
| \mathbf{k} | Vetor de onda |
| ρ | Densidade |
| m | Massa |
| V | Volume |
| \vec{E} | Empuxo |
| V_m | Volume molar |

| | |
|------------|---------------------------------|
| M_M | Peso molecular da amostra |
| R_m | Refratividade molar |
| α_m | Polarizabilidade eletrônica |
| N_2 | Índice de refração não linear |
| M | Critério de metalização |
| D | Difusividade térmica |
| t_c | Tempo característico |
| ω_e | Cintura do feixe de excitação |
| ω_p | Cintura do feixe de prova |
| θ | Diferença de fase |
| P_e | Potência do laser de excitação |
| ρc | Capacidade térmica específica |
| K | Condutividade térmica |
| m' | Grau de descasamento dos feixes |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 17 |
| 2.1. VIDROS..... | 17 |
| 2.1.1. Contextualização histórica dos vidros | 17 |
| 2.1.2. Definição dos vidros | 21 |
| 2.1.3. Formação dos vidros | 22 |
| 2.1.4. Vidros Teluritos | 26 |
| 2.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – RAMAN | 31 |
| 2.2.1. Espectroscopia vibracional | 31 |
| 2.2.2. Espectroscopia Raman | 32 |
| 2.3. ESTUDO DE ABSORÇÃO ÓPTICA – GAP ÓPTICO | 36 |
| 2.3.1. Lei de Lambert – Beer | 37 |
| 2.3.2. Estrutura das Bandas de Energia | 39 |
| 2.3.3. Energia do gap óptico | 43 |
| 2.4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO | 45 |
| 3. PROPRIEDADES FÍSICAS – MÉTODOS DE OBTENÇÃO | 48 |
| 3.1. DENSIDADE..... | 48 |
| 3.2. VOLUME MOLAR; REFRAATIVIDADE MOLAR; POLARIZABILIDADE E METALIZAÇÃO..... | 50 |
| 3.2.1. Volume Molar | 50 |
| 3.2.2. Refratividade Molar | 51 |
| 3.2.3. Polarizabilidade Eletrônica | 52 |
| 3.2.4. Metalização | 53 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 54 |
| 4.1. ESCOLHA DOS COMPONENTES PARA SÍNTESE DAS MATRIZES VÍTREAS..... | 54 |
| 4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO..... | 56 |
| 4.3. OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E VIBRACIONAL RAMAN | 57 |
| 4.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE, VOLUME MOLAR,REFRAATIVIDADE MOLAR, POLARIZABILIDADE E METALIZAÇÃO DOS VIDROS..... | 59 |
| 4.5. DETERMINAÇÃO DE GAP DE ENERGIA ÓPTICA E ÍNDICE DE REFRAÇÃO | 60 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 5.1. PROPRIEDADES ÓPTICAS E FÍSICAS | 61 |
| 5.1.1. Densidade e Volume Molar | 62 |
| 5.1.2. Espectro de absorção óptica | 62 |
| 5.1.3. Espectroscopia Vibracional | 65 |
| 5.1.4. Lente Térmica – Resultado Preliminar | 72 |
| 6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS | 75 |

| | |
|---|-----------|
| 6.1. CONCLUSÃO | 75 |
| 6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 75 |
| REFERENCIAS..... | 77 |
| APÊNDICE A – TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE LENTE TÉRMICA | 87 |

1. INTRODUÇÃO

O vidro telurito, ou seja, a base de dióxido de telúrio vem sendo amplamente estudado e tem se mostrado um bom material como meio emissor em lasers, aplicações não lineares, aplicações fotônicas, aplicações em comunicação e até na área de controle de fontes radiativas [1–6]. Este vidro é frequentemente usado por possuir características importantes, tais como: fácil preparação, boa estabilidade e resistência à corrosão, baixo ponto de fusão (800 °C), baixa temperatura de transição vítrea ($T_g < 400$ °C), ampla faixa de transmissão, alto índice de refração linear (1,9 a 2,3) e não linear (~20 vezes maiores que os vidros silicatos), baixa energia de fônons (~750 cm^{-1}), assim como elevada solubilidade a adição de íons terras-raras [7,8]. Essas propriedades permitem que os vidros teluritos sejam aplicados em dispositivos fotônicos, pois a presença de múltiplas partes estruturais cria uma gama de ambientes dipolares que é ideal para a engenharia de materiais de dispositivos fotônicos dopados com íons de terras raras de largura de banda espectral ampla, adequados para dispositivos de laser e amplificadores. Ou seja, o vidro a base de telúrio é um ótimo hospedeiro e possui várias aplicações possíveis. O que vai determinar essas aplicações são as propriedades da matriz vítrea [4,5,9] e os materiais escolhidos para dopagem.

Os vidros a base de óxido de telúrio, geralmente são encontrados como vidros multicomponentes, pois o TeO_2 puro não é estável devido a uma fraca conectividade de rede e que, para melhorar a estabilidade do vidro, faz-se uso de modificadores na sua composição [10]. Foi verificado que os vidros a base de telúrio com adição de óxido de zinco são mais estáveis, pois o óxido de zinco entra na estrutura do vidro não apenas como um formador, mas também como um modificador de rede [11–14].

É importante destacar que as propriedades físicas, ópticas, térmicas e elétricas tem forte relação com a composição da matriz vítrea, ou seja, a introdução de modificadores na rede vítrea é responsável pela alteração estrutural ocasionando mudanças das propriedades citadas anteriormente e por esse motivo justifica-se o estudo das matrizes vítreas. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar os efeitos da adição de cinco

modificadores diferentes e avaliar as mudanças estruturais e ópticas que estes causam na matriz vítrea.

Neste caso, os vidros consistem em unidades de TeO_4 nas quais os quatro oxigênios estão localizados nos quatro vértices de uma bipirâmide trigonal. O ZnO induz a formação de unidades TeO_{3+1} e TeO_3 . As unidades TeO_{3+1} são semelhantes ao TeO_4 , mas com uma longa ligação entre o oxigênio e o telúrio, ou seja, é uma estrutura intermediária. Por outro lado, o TeO_3 forma pirâmides trigonais nas quais os oxigênios estão dispostos em três vértices de um tetraedro, formando assim um oxigênio sem ponte, ou seja, oxigênios não ligados (NBOs). O aumento de NBOs melhora a estabilidade e favorece a conectividade através da formação de ligações cruzadas entre dois NBOs. O ZnO também pode estender a janela de transparência na região ultravioleta, além de melhorar a resistência à umidade, durabilidade química e aumentar a resistência do vidro [15]. Além disso, o ZnO diminui o *gap* de energia óptica e aumenta o índice de refração[16,17].

As propriedades dos vidros ternários à base de $\text{TeO}_2 + \text{ZnO}$ depende da velocidade de resfriamento e da quantidade de vidro fundido, sendo assim existe a importância de se acrescentar um outro modificador de rede que torne essa vitrificação mais fácil e estável. Nesse trabalho optamos por cinco modificadores são eles: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , PbO e Bi_2O_3 . Esses modificadores foram escolhidos, pois a introdução de óxidos alcalinos e alguns metais representativos, podem quebrar as unidades de TeO_4 em unidades TeO_3 , o que potencializa o poder de formação de NBOs. Assim poderemos também verificar como a introdução desses modificadores interfere nas propriedades ópticas dos vidros sintetizados.

Óxidos alcalinos como Li_2O , Na_2O e K_2O podem aumentar a rigidez, a capacidade de formação do vidro e podem reduzir o ponto de fusão, bem como aumentar os NBOs [18].

O Bi_2O_3 aumenta os índices de refração linear e não linear devido à maior polarizabilidade dos íons Bi^{3+} . Os vidros de óxido à base de Bi_2O_3 são semelhantes ao TeO_2 , apresentando alta estabilidade térmica, altos índices de refração e grande região de transmitância (de cerca de 400 nm á 6 μm) [19,20]. Além disso, devido à grande polarizabilidade e pequena força de campo do Bi^{3+} , a estabilidade do sistema vítreo é melhorada [6,18,21]. Os vidros dopados com Bi_2O_3 também exibem uma luminescência de banda larga na faixa de 1000 nm

a cerca de 1650 nm, especialmente importante para amplificadores ópticos de banda larga [6,22,23].

O PbO pode melhorar as propriedades não lineares de terceira ordem [24]. Trabalhos publicados anteriormente mostraram que os vidros TeO₂-PbO-ZnO têm alta resistência mecânica e são interessantes para co-doping com íons luminescentes, onde apresentam alta absorção e seção de choque de emissão, largura de linha de fluorescência efetiva ampla, longa vida útil de fluorescência e baixo limiar de emissão. Também foram reportados para aplicações a laser [25].

Neste trabalho investigamos cinco modificadores em vidros TeO₂ + ZnO: Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, PbO e Bi₂O₃, uma vez que óxidos alcalinos e alguns metais representativos podem quebrar unidades de TeO₄ em unidades de TeO₃, o que aumenta o poder de formação de NBO. As mudanças estruturais e ópticas foram investigadas em função do modificador e foram determinadas a densidade, o volume molar, a refração molar, a polarizabilidade e a metalização dos vidros sintetizados. As propriedades observadas indicam que os vidros sintetizados têm potencial para aplicações em dispositivos ópticos [2-4,26].

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. VIDROS

Neste capítulo serão apresentadas informações a respeito do vidro, ou seja, sobre o material utilizado como matriz desse trabalho. Inicialmente será realizada uma contextualização histórica, seguida de definição do vidro, formação e aplicações.

Após serão apresentadas as propriedades dos vidros teluritos, enunciando suas principais características estruturais.

2.1.1. Contextualização histórica dos vidros

Nem sempre a fabricação dos vidros foi realizada pelo homem. Existem vidros naturais como as Obsidianas que derivam de um processo natural, no qual rochas ricas em sílica que foram fundidas quando submetidas a elevadas temperaturas, o que ocorre em erupções vulcânicas, e posteriormente passam pelo processo de solidificação após um rápido resfriamento. Já os Tectitos é formado a partir de meteoritos ricos em sílica que ao se chocarem com a Terra formam esse vidro naturalmente. Esses foram os primeiros vidros encontrados na natureza e utilizados pelo homem na confecção de ferramentas de corte na Idade da Pedra. Não demorou muito para que fosse agregado valor a esse material devido as suas características. Esse material passou a ser considerado como precioso e aplicado pelos egípcios nas tumbas e máscaras mortuárias.

Os primeiros registros de fabricação de vidro realizado pelo homem datam de 7000 a.C. quando mercantes fenícios precisavam se alimentar e para isto apoiaram suas panelas em blocos de salitre, ou seja, nitrato de sódio sobre o fogo. A areia aliada ao nitrato de sódio e a elevada temperatura deu origem a um líquido transparente que ao resfriar se solidificava rapidamente, dando origem ao vidro. Acredita-se que esta foi a primeira vez que o homem confeccionou o vidro.

Por volta de 200 d.C. a arte de fazer vidro espalhou-se na Pérsia e no Oriente com o domínio da técnica de sopragem. Nesta época iniciou-se a utilização de moldes de madeira para a confecção de vidros padronizados.

Por volta de 100 d.C., com a introdução do óxido de manganês na composição dos vidros e do melhoramento nos fornos utilizados com controle de

atmosfera de combustão e temperaturas mais elevadas obteve-se os primeiros vidros incolores [27].

Como pode ser observado, com o decorrer do tempo as técnicas de produção de vidro foram se modernizando e aperfeiçoando.

No cotidiano os vidros possuem diversas aplicações com diferentes possibilidades de utilização desse material. Seja em forma de utensílios, em aplicações na medicina ou até mesmo em sistemas de comunicação óptica. A aplicação dos vidros em diferentes contextos na vida do ser humano está relacionada ao fato deste material ser produzido a milhares de anos e da sua história estar intimamente ligada ao desenvolvimento da humanidade. Assim, na linguagem do dia a dia a palavra vidro intitula um material conhecido desde a antiguidade e popularmente significa material transparente e quebradiço. No entanto, atualmente é do conhecimento da ciência que existem vidros opacos na região do espectro visível, como os calcogenetos [28] e vidros altamente resistentes a choques mecânicos, como é o caso dos vidros metálicos [29].

No início do século XVIII Isaac Newton publicou seu principal trabalho sobre óptica em que o vidro exerceu um papel fundamental no desenvolvimento da óptica no contexto das descobertas e pesquisas. A importância do vidro na óptica newtoniana passa por diversos conteúdos como: prisma de vidro, refração da luz, espelhos e lente.

Newton usou prismas de vidro para investigar a natureza da luz e suas propriedades. Ele demonstrou que a luz branca poderia ser decomposta em suas cores componentes ao passar através de um prisma, criando um espectro de cores. Isso foi um passo importante no entendimento da natureza da luz. Newton também estudou a refração da luz quando ela passa de um meio para outro, como quando a luz passa do ar para o vidro. Suas observações e experimentos sobre a refração da luz em diferentes meios contribuíram para o desenvolvimento da óptica. Além disso, o vidro desempenha um papel crucial na fabricação de espelhos e lentes, que são componentes essenciais em dispositivos ópticos. A habilidade de moldar e polir o vidro permitiu a criação de lentes que poderiam ser usadas em telescópios e microscópios.

Em resumo, o vidro desempenhou um papel central nas pesquisas de Newton sobre a luz e a óptica, permitindo a ele realizar experimentos, criar instrumentos ópticos e fazer descobertas fundamentais sobre a natureza da luz e suas interações com a matéria, o que impulsionou estudos investigativos a fim

de possibilitar novas aplicabilidades para os vidros. Com isso, foram desenvolvidos novos processos de fabricação e diferentes composições dando ao vidro destaque como material amplamente utilizado e estudado desde então. A transparência e a capacidade de moldar o vidro facilitaram a realização de experimentos controlados na óptica, permitindo que Newton e outros pesquisadores explorassem as propriedades da luz com mais precisão.

A Tabela 1 destaca em ordem cronológica os principais trabalhos e estudos sobre esse material nos últimos anos.

Tabela 1: Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos anos[27,30–32].

| ANO | ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO |
|------|---|
| 1765 | Início da produção do vidro/cristal. |
| 1787 | Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles. |
| 1800 | Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis. |
| 1840 | Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano. |
| 1863 | Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio. |
| 1875 | Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância. |
| 1876 | Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos. |
| 1881 | Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio. |
| 1886 | Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro. |
| 1915 | A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro. |

- 1920 Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
- 1926 Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto).
- 1932 Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society.
- 1950-1960 A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.
- 1960 Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento.
- 1969 Lany Hench, da Universidade da Flórida desenvolve os primeiros vidros de silicato bioativos.
- 1970 A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
- 1984 Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.
- 1991 Pierre Guilles de Gennes recebeu o Prêmio Nobel de física por descobrir que métodos desenvolvidos para estudar fenômenos de ordem em sistemas simples podem ser generalizados para formas mais complexas de matérias, em particular para cristais líquidos e polímeros líquidos. O que deu origem ao desenvolvimento da tecnologia de displays de cristal líquido (LCD).
- 2006 A Corning, a pedido do Steve Jobs, desenvolveu o Gorilla Glass. Um vidro quimicamente fortalecido que foi aplicado no iPhone.
- 2011 Pesquisadores da Universidade de Southampton desenvolveram o vidro para armazenamento de dados, o que permitiu a criação de um disco de vidro capaz de armazenar até 360 terabytes de dados.
-

2.1.2. Definição dos vidros

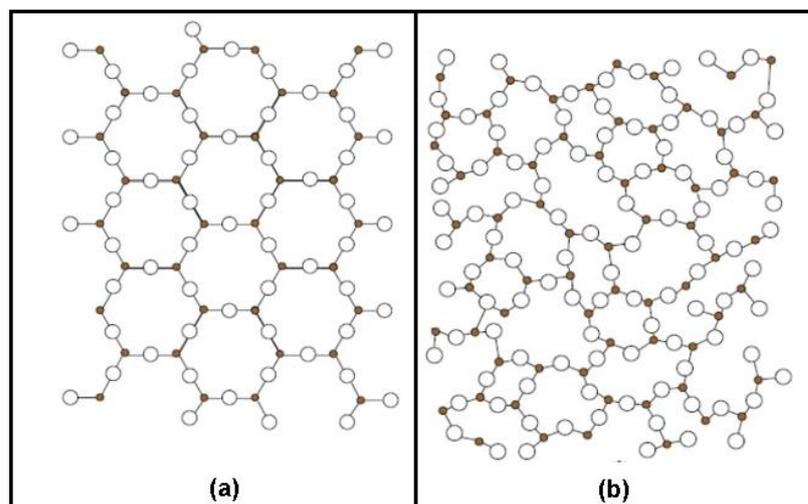
Mesmo que amplamente estudado à anos, ainda existe muita discussão à respeito da definição de vidro. Isso se deve ao fato da dificuldade de explicar o arranjo estrutural dos vidros e de surgirem diferentes técnicas para a síntese desse material.

Em 1921 Lebedev propôs a hipótese do cristalito, que considerava o vidro como um material fundido constituído de cristais altamente dispersos. Esta hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros, essa definição foi descartada posteriormente com os métodos de análise estrutural baseado na difração de raios-X, pois foi comprovado, que não é possível, a existência de cristalitos dispersos na estrutura vítrea [27,33].

Buscando entender e explicar o comportamento estrutural dos vidros em 1932, Zachariasen propôs uma definição na qual a ausência de periodicidade e simetria era o principal fator de diferenciação entre o vidro e um cristal. Segundo ele, o vidro é um produto inorgânico fundido, cujo principal composto é a sílica, o qual é resfriado para uma condição rígida sem cristalização cuja estrutura tridimensional não possui simetria de longo alcance e periodicidade [34].

A Figura 1 ilustra (a) uma representação bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal, enquanto (b) mostra a representação da rede vítrea ausente de simetria e periodicidade de longo alcance.

Figura 1: Representação bidimensional (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; (b) representação da rede do vidro ausente de simetria e periodicidade de longo alcance [35].



Contudo, esta definição também possui contradições, pois embora a maioria dos vidros seja constituída basicamente por produtos inorgânicos, não necessariamente precisam ser de sílica, atualmente é conhecido e pesquisado vidros metálicos e orgânicos. Além disso, o vidro pode ser obtido a partir de diferentes processos, como por exemplo, deposição química a vapor, evaporação catódica (*sputtering*), pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros.

Atualmente a definição mais aceita pela comunidade científica é a de que o vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea; podendo ser obtido a partir de qualquer material (orgânico, inorgânico ou metálico) e sintetizado através de qualquer técnica de preparação apropriada [33].

2.1.3. Formação dos vidros

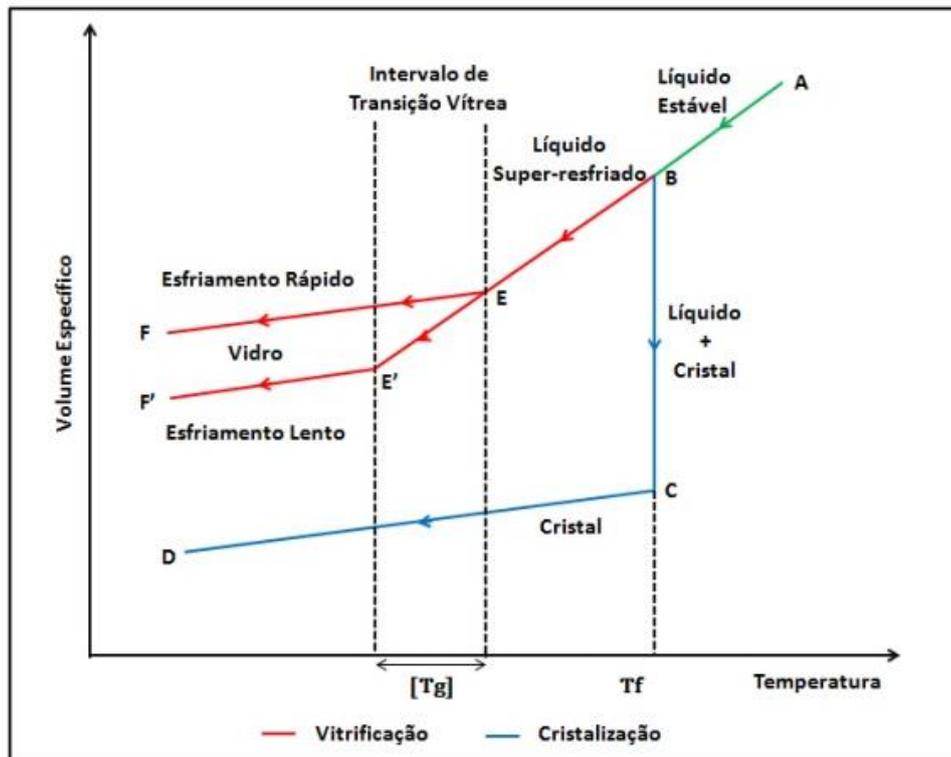
Na maioria das definições atuais para vidro sempre está evidente a expressão região de transição vítrea. A propriedade física relacionada a esta região é denominada de temperatura de transição vítrea (T_g), que corresponde à região na qual um material passa de um estado físico da matéria para outro. Assim, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro importante a ser considerado nos processos de preparação e caracterização dos vidros[36].

Pode-se observar uma mudança de estado quando um líquido, em alta temperatura, é resfriado rapidamente (método tradicional de síntese de vidros fusão/resfriamento). Este rápido resfriamento não permite aos átomos que constituem o líquido se organizarem, impedindo assim, a cristalização do material. A medida que a temperatura do líquido diminui, sua viscosidade aumenta dando início ao processo de congelamento dos átomos. Neste instante, a mobilidade em nível atômico, praticamente deixa de existir fazendo com que os átomos fixem-se espacialmente de forma aleatória e desordenada. Este evento ocorre em uma faixa de temperatura correspondente a região de transição do estado líquido para o estado vítreo, a qual é denominada de temperatura de transição vítrea[37].

A fim de compreender o fenômeno de transição vítrea e a temperatura de transição vítrea é válido analisar o diagrama volume-temperatura que exhibe a evolução da variação do volume específico com relação à temperatura de

resfriamento de um fundido no processo de formação do vidro. Este processo está ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Diagrama volume-temperatura no processo de transição vítrea[38].



O diagrama apresenta a formação de vidro e cristal a partir do material no estado líquido. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do líquido pode percorrer caminhos diferentes de acordo com a taxa de resfriamento a qual o material é submetido. Portanto, para um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição de sua temperatura causa inicialmente uma contração em seu volume, pois quanto menor a sua temperatura, menor é o grau de agitação das suas moléculas. Assim, sendo uma mesma massa passa a ocupar um volume menor, o que aumenta sua densidade. Logo, quando o ponto de fusão ou solidificação é atingido (T_f), o material pode cristalizar-se ou vitrificar-se.

A cristalização do material é caracterizada por uma descontinuidade no seu volume específico e geralmente associado a uma contração volumétrica (caminho $ABCD$). Nesse caso, o líquido foi resfriado lentamente e na temperatura de fusão (T_f) ocorrerá uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas deslocando-se, passam a se ordenar na forma de cristais, pois houve tempo para que isso ocorresse [36,37].

Após a completa cristalização do material o mesmo irá se encontrar no ponto (C). A continuação no resfriamento ocasiona uma redução ainda maior na agitação das moléculas, que provoca a redução do volume, aumentando a densidade [38].

No caso da vitrificação o material passará para o estado de líquido super resfriado, onde a mobilidade das moléculas fica comprometida. A diminuição no volume acontece devido a diminuição do agitação térmico. Neste caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial, assim sendo, não ocorre descontinuidade no volume específico quando a temperatura de fusão é atingida (caminho *ABEF*) [36–38].

A medida que a temperatura diminui, há um aumento contínuo da viscosidade até que esta é tão alta, que impossibilita qualquer movimentação das moléculas e, portanto, a cristalização do material. A partir desse ponto, o material embora continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas encontram-se aglomeradas aleatoriamente sem um arranjo definido, ele passa a se comportar semelhantemente ao sólido cristalino. A temperatura de transição vítrea ocorre justamente nesse ponto. Esta é uma temperatura característica dos vidros definindo a passagem do estado viscoelástico para o estado vítreo. Abaixo dele, o comportamento do material é de um sólido, o vidro.

A transição do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo nem sempre ocorre em uma temperatura fixa, como é o caso da fusão, pois a taxa de resfriamento a qual o líquido é submetido ocasiona um deslocamento na posição da temperatura característica desse fenômeno (T_g). Portanto, quando o líquido é submetido a uma taxa de resfriamento maior, sua T_g é deslocada para temperaturas mais altas, enquanto um resfriamento com taxas menores desloca a T_g para temperaturas mais baixas. Por essa razão define-se um intervalo de transição vítrea [T_g]. Esse processo encontra-se representado na Figura 2.

É interessante salientar que a reta **AB** possui inclinação maior que a reta **CD**, pois no estado líquido os átomos arranjados na forma de cristais têm maior liberdade de movimentação do que no estado sólido.

Zachariassem desenvolveu regras a respeito da formação vítrea. Nelas Zachariassem concluiu que os cristais do tipo AO e M₂O não formam vidros a não ser que sejam introduzidos outros componentes. Isso ocorre, porque nos óxidos do tipo MO e M₂O a relação entre os seus átomos exigiria um

compartilhamento de arestas entre suas unidades elementares, o que resultaria em uma estrutura rígida e periódica do tipo cristalina [37].

A partir da sua teoria novos termos foram estabelecidos para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos óxidos segundo Zachariasem[10].

| Formadores | Modificadores | Intermediários |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | Li ₂ O | ZnO |
| GeO ₂ | BaO | Al ₂ O ₃ |
| B ₂ O ₃ | CaO | PbO |
| P ₂ O ₅ | K ₂ O | TiO ₂ |
| As ₂ O ₃ | Na ₂ O | CdO |
| As ₂ O ₅ | | |
| V ₂ O ₅ | | |

Formadores de vidro: são os responsáveis pela formação do retículo e, portanto, essenciais no processo de formação vítrea, já que seus óxidos podem formar vidros, tanto isoladamente quanto em conjunto com outros óxidos modificadores. Quando o elemento que forma a estrutura vítrea se coordena por meio de ligações com um caráter covalente forte (um tipo de ligação química onde ocorre o compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, resultando numa atração mútua que mantém a molécula unida) ou de ligações com caráter iônico (um tipo de ligação química baseada na atração eletrostática entre dois íons com cargas opostas), tem-se um formador estável. Durante a formação da ligação iônica, um metal doa um elétron, devido à sua baixa eletronegatividade, formando um íon positivo ou cátion, que por sua vez estabelece pontes com outros elementos formadores ou não. Os átomos de oxigênio que estabelecem pontes são denominados oxigênios intermediários.

Modificadores de rede: encontram-se nos grupos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição, atuando nas estruturas vítreas mais complexas com a função de quebrar ou suavizar a estrutura do vidro devido à criação dos oxigênios não-pontes, também conhecidos como NBOs, de forma que, após a mistura dos componentes, a taxa de resfriamento é ajustada de acordo com a

viscosidade, aumentando a temperatura de fusão e impedindo o movimento dos átomos, para evitar a cristalização.

Intermediários: no meio dos cátions que formam e modificam, há os cátions intermediários. Eles podem funcionar como formadores de estrutura, devido a uma ligação química mais estável com o oxigênio, incrementando a viscosidade do meio e podendo atuar como modificadores quando o meio permite.

2.1.4. Vidros Teluritos

São denominados vidros teluritos àqueles que apresentam o óxido de telúrio TeO_2 como principal formador da rede. Esses vidros possuem grande interesse, pois apresentam propriedades como: estabilidade em termos de resistência a corrosão, baixo ponto de fusão (800°C), alta densidade ($\sim 5,8 \text{ g/cm}^3$), alto índice de refração ($n \geq 2$), uma larga região espectral de transmissão e baixa energia de fônons (800 cm^{-1}) [39,40]. Essas propriedades fazem desse material um candidato ideal para fabricação de dispositivos para aplicações em sistemas de comunicação ópticas como fibras e amplificadores ópticos.

Em sistemas teluritos, o telúrio assume a forma mais estável de óxido de telúrio, que é o TeO_2 , devido à suscetibilidade do TeO à oxidação e à alta decomposição do TeO_3 em temperaturas elevadas. No entanto, é conhecido que o TeO_2 puro não se torna um vidro facilmente durante o resfriamento convencional. No entanto, é possível obter vidros teluritos pela adição de modificadores de rede usando o método tradicional de fusão/resfriamento. Nesse cenário, a presença do modificador de rede desempenha um papel essencial na transição para o estado vítreo e, conseqüentemente, na configuração estrutural de curto alcance da rede vítrea [41]. Quando íons modificadores adicionais são introduzidos, ocorre uma alteração na estrutura da rede devido à quebra de ligações entre átomos. Diversos sistemas foram estudados para determinar a região de formação de vidro telurito, com muitos estudos empregando óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e óxidos como ZnO , Al_2O_3 , PbO , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , entre outros, como modificadores de rede. Além disso, a obtenção de vidros baseados em óxido de telúrio também foi investigada em sistemas ternários.

Na década de 50 crescia o estudo da química e das propriedades físicas e térmicas dos vidros, sendo a principal motivação em pesquisas com vidros o interesse na obtenção de dispositivos ópticos e lasers. Desde então as características dos vidros teluritos vem sendo amplamente investigadas.

A Tabela 3 contém valores de algumas propriedades físicas e ópticas para os vidros teluritos, fluoretos, calcogenetos e silicatos.

Considerando a análise das propriedades contidas na Tabela 2, torna-se evidente a necessidade de procurar por novas matrizes vítreas para substituir os atuais vidros silicatos. Assim, os vidros teluritos vêm sendo investigados e são promissores substitutos dos vidros silicatos. Por outro lado, algumas propriedades dos vidros fluoretos e calcogenetos são semelhantes as dos vidros teluritos, mas a aplicação destes vidros pode se tornar impraticável, pois os vidros fluoretos possuem um elevado valor higroscópico e os calcogenetos necessitam de condições especiais para sua síntese, como por exemplo, atmosfera controlada com altas taxas de resfriamento.

Tabela 3: Comparação entre as propriedades físicas e ópticas de diversos vidros.

| Propriedades | Telurito | Fluoreto | Calcogeneto | Silicato |
|---|-----------------------|------------|------------------------------|--------------|
| Índice de refração (n) (589,9 nm) | 1,8 -2,3 | 1,5 | 2,83 | 1,46 |
| Índice de refração não linear (n_2 , m^2/W) | $2,5 \times 10^{-19}$ | 10^{-21} | 6,5 a $11,0 \times 10^{-18}$ | 10^{-20} |
| Energia de fônons (cm^{-1}) | 800 | 500 | 300 | 1100 |
| Gap (eV) | ≈ 3 | >10 | 1 – 3 | ≈ 10 |
| Transição vítrea (T_g , °C) | 300 | 300 | 300 | 1000 |
| Densidade (g/cm^3) | 5,5 | 5,0 | 4,51 | 2,2 |
| Constante dielétrica (ϵ) | 13 – 35 | | | 4,0 |

Os vidros teluritos possuem um elevado índice de refração o que é indicativo de maior eficiência na propagação da luz em sistemas de guias de onda como em fibras ópticas [40]. Assim como baixa energia de fônons tornando-o um promissor hospedeiro de íons terras raras, além de apresentarem transmissão na região do infravermelho médio devido as fracas energias de ligação entre os cátions com grande massa atômica e os átomos de oxigênio

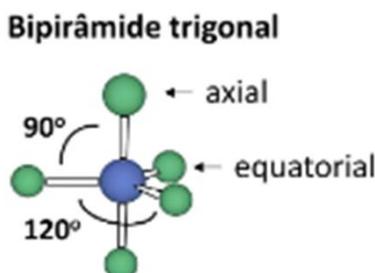
[42]. Por fim sua baixa temperatura de transição vítrea faz com que o preparo desses vidros seja facilitado.

2.1.1.1. Estruturas dos vidros teluritos

A análise estrutural da rede vítrea possibilita explicar muitas propriedades dos vidros teluritos, dessa forma estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de compreender e interpretar as formas estruturais do TeO_2 que, em condições de pressão ambiente, são encontrados nas formas $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratелurito) ou $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito)[43].

T. Sekiya e colaboradores [44] realizaram estudos através de espectroscopia Raman e verificaram a coexistência das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 em vidros binários e propuseram que os vidros TeO_2 possuem uma cadeia de estruturas formadas por bipirâmides trigonais (tbp) TeO_4 compostas por átomos conectados pelos vértices por meio de ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{ax}}\text{-Te}$, onde eq significa ligação equatorial e ax é axial. O que define se uma ligação é equatorial ou axial é a forma como está ligada à cadeia, conforme a Figura 3. Neste caso, se a ligação estiver paralela ao eixo da molécula trata-se de uma ligação axial, se estiver perpendicular ao eixo trata-se de uma ligação equatorial. Na estrutura TeO_4 a distância entre as ligações Te-O_{eq} vale 1,87 Å e a ligação Te-O_{ax} mede 2,12 Å.

Figura 3: Representação das ligações equatoriais e axiais em uma estrutura bipirâmide trigonal em que o telúrio está representado pela esfera azul e os oxigênios pelas esferas verdes.

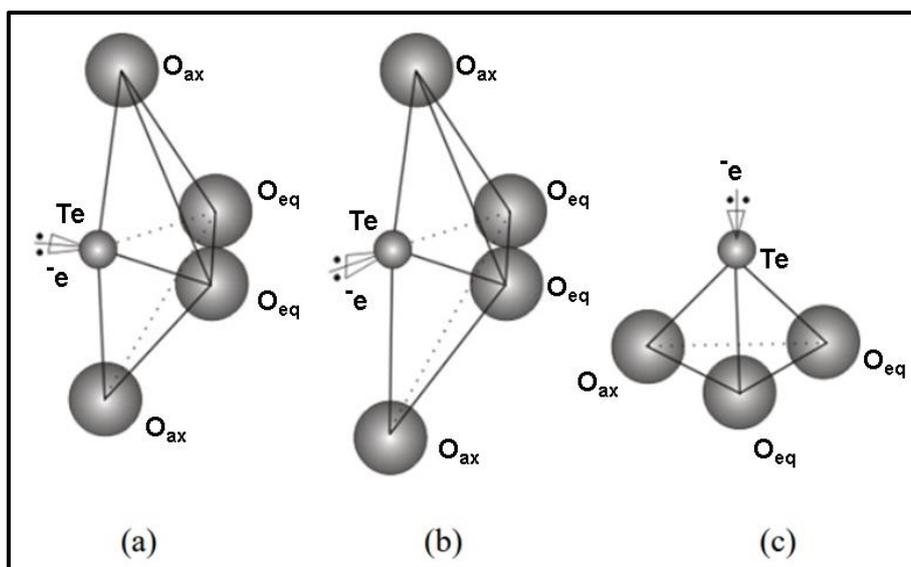


Dessa forma os vidros teluritos são formados por uma rede tridimensional, composta por bipirâmides trigonais TeO_4 ligadas pelos vértices formando infinitas cadeias, que são definidas como sendo distorções da estrutura cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Na formação vítrea ocorre a quebra de algumas ligações Te-O , dando origem a estrutura pirâmide trigonal TeO_3 . Em vidros binários que são

constituídos por óxidos alcalinos como modificadores de rede, a estrutura se transforma de bipirâmide trigonal TeO_4 em poliedro TeO_{3+1} para depois dar origem a estrutura TeO_3 que é uma pirâmide trigonal, de acordo com o aumento da concentração do óxido alcalino [45]. As estruturas citadas encontram-se na Figura 4.

Na Figura 4(a) o telúrio encontra-se no centro de uma bipirâmide trigonal apresentando dois átomos de oxigênios equatoriais e dois átomos de oxigênios axiais com a terceira posição equatorial sendo ocupada por um par de elétrons isolado. A distância da ligação $\text{Te} - \text{O}$ é maior na ligação axial do que na ligação equatorial. Na Figura 4(b) temos um poliedro assimétrico, na qual uma ligação axial é mais alongada que a outra. O átomo de telúrio está ligado a três átomos de oxigênios e a um quarto átomo à uma distância mais alongada. A Figura 4(c) mostra uma pirâmide trigonal, formada por um átomo de telúrio no topo e os oxigênios na base. Isso ocorre quando a quarta ligação $\text{Te} - \text{O}$ torna-se superior a $2,58\text{\AA}$, assim considera-se que o telúrio é tri-coordenado, pois a ligação $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ é suficientemente grande fazendo com que a interação com o telúrio seja negligenciada. As três ligações curtas $\text{Te} - \text{O}$ são da ordem de $1,87\text{\AA}$.

Figura 4: Unidades estruturais do óxido de telúrio. (a) Bipirâmide trigonal (TeO_4); (b) Poliedro TeO_{3+1} ; (c) Pirâmide trigonal TeO_3 [46].



Na estrutura TeO_4 todos os átomos de oxigênio estão ligados, são os oxigênios ligados em ponte, ou seja, os (BOs). Já na estrutura TeO_3 ocorreu a quebra de uma ligação entre um átomo de oxigênio e o telúrio, neste caso, temos

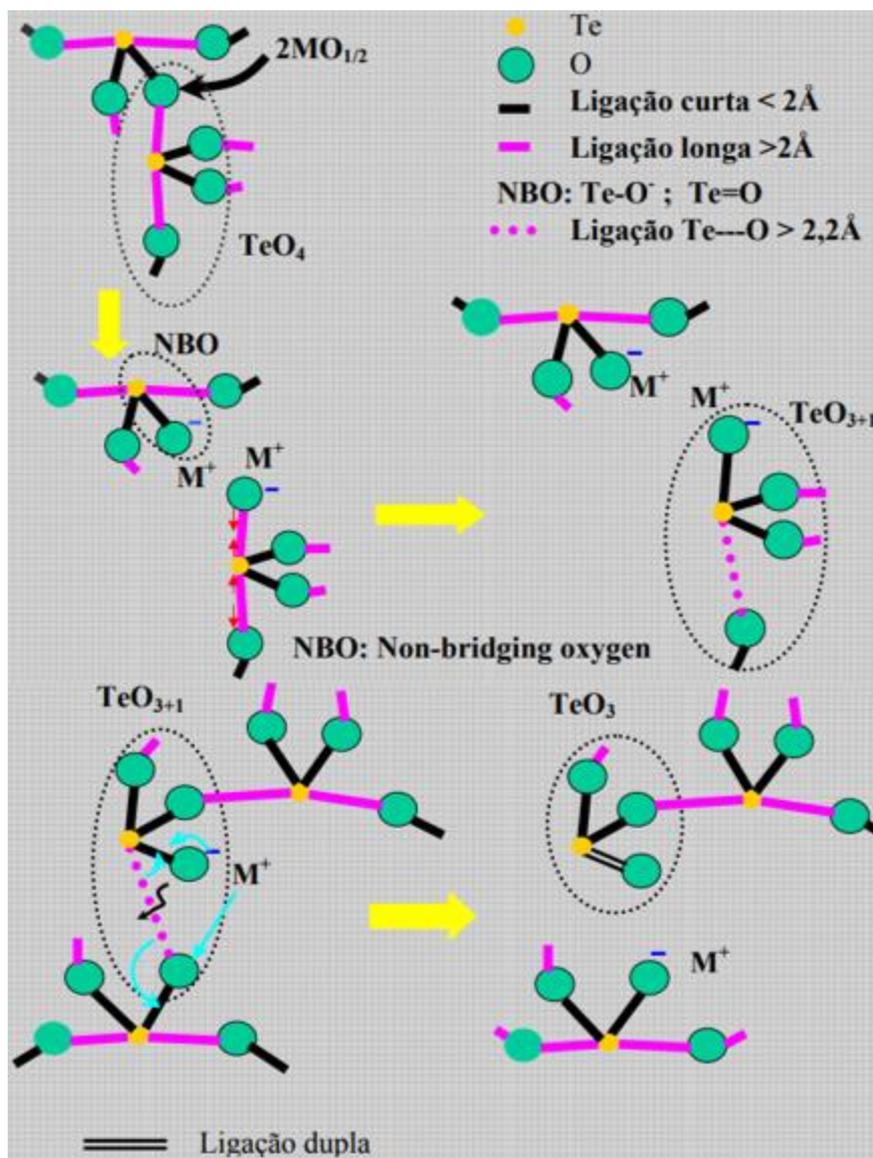
a presença de um oxigênio não ligado em ponte, ou seja, os (NBOs). A partir de agora os termos BOs e NBOs serão utilizados, sempre que necessário, para designar o tipo de oxigênio presente na estrutura vítrea.

Como já foi dito o óxido de telúrio não forma vidro sozinho necessitando da adição de um modificador. A inserção deste faz com que algumas ligações $\text{Te}_{\text{eq}} - \text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$ das bipirâmides trigonais sejam estiradas e rompidas dando origem às pirâmides trigonais TeO_3 [44]. O modificador é incorporado a partir da região quimicamente mais ativa da rede rompendo as ligações $\text{Te}_{\text{eq}} - \text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$, fazendo com que o número de coordenação do telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e em seguida para TeO_3 . O processo de mudança estrutural da unidade bipirâmide trigonal TeO_4 para a unidade poliédrica TeO_{3+1} e em seguida TeO_3 é ilustrada na Figura 5 .

A unidade estrutural TeO_3 tem uma ligação dupla que é formada devido a transferência do elétron e dos íons modificadores, logo essas unidades formam-se nos vidros devido a presença do modificador com maior raio iônico.

Essa mudança na coordenação dos átomos de Te, ou seja, essa mudança na estrutura do vidro altera algumas propriedades físicas e ópticas. Com isso propriedades como a densidade e o índice de refração do vidro podem sofrer alterações dependendo do peso atômico, da estrutura e da polarizabilidade dos cátions modificadores introduzidos. Além disso, podem favorecer o surgimento de propriedades como a condutividade iônica, o efeito eletro-óptico e o efeito Kerr.

Figura 5: Formação da unidade estrutural TeO_{3+1} a partir da unidade Estrutural TeO_4 e em seguida a formação da unidade estrutural TeO_3 [47].



2.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – RAMAN

2.2.1. Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional investiga as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas, com o objetivo de obter informações a respeito da geometria molecular, assim como da natureza das ligações químicas presentes na molécula. Diferentes propriedades do sistema podem ser obtidas dependendo da energia da radiação aplicada.

Através da interação da radiação com a matéria podem ocorrer os processos de absorção, emissão ou espalhamento da radiação incidente. O resultado dessa interação, ou seja, o espectro obtido para cada material difere de acordo com cada composição química utilizada, assim como para cada geometria. Portanto, a análise desse espectro fornece dados fundamentais para o estudo do material.

Por intermédio da espectroscopia vibracional é possível investigar as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas e assim identificar diferentes estruturas e ligações presentes nas moléculas que compõem o material.

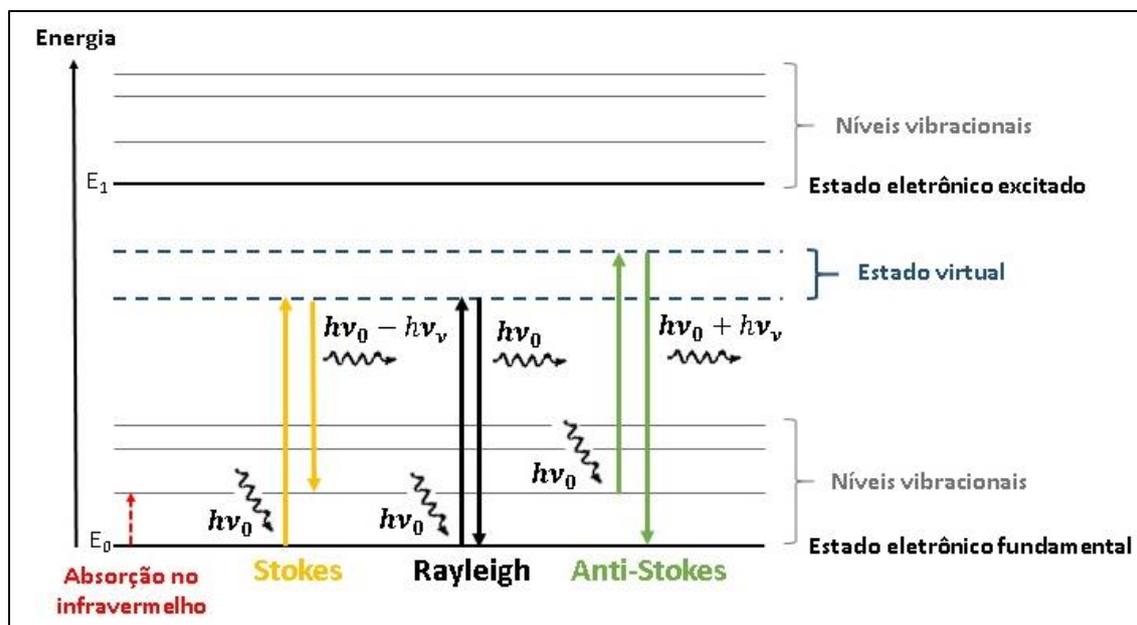
Neste trabalho serão abordadas as propriedades vibracionais das moléculas presentes em matrizes de vidros teluritos utilizando a técnica de espectroscopia Raman baseada em processos de espalhamento de luz pela matéria.

2.2.2. Espectroscopia Raman

O Efeito Raman, descoberto em 1928 pelo físico Chandrasekhara Venkata Raman, é uma alteração da luz refletida por moléculas ou estruturas cristalinas, que é imperceptível para o olho nu [48]. Quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida, enquanto que o restante é transmitido para dentro do material, ou seja, absorvido. Da parcela de radiação transmitida através da superfície, parte é absorvida na forma de calor e a outra é retransmitida como luz espalhada. A luz emergente apresenta em seu interior uma parcela composta de frequências diferentes daquelas iniciais. A este processo damos o nome de Efeito Raman [49].

A interação da radiação eletromagnética monocromática com a matéria pode gerar espalhamento ou reflexão. O fenômeno mais comum de acontecer é a reflexão em que o comprimento de onda da luz não é alterado. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Neste processo a radiação espalhada tem a mesma energia que a incidente e não é possível obter nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada [50]. Este processo encontra-se esquematizado na Figura 6.

Figura 6: Esquema dos mecanismos de espalhamento: Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.



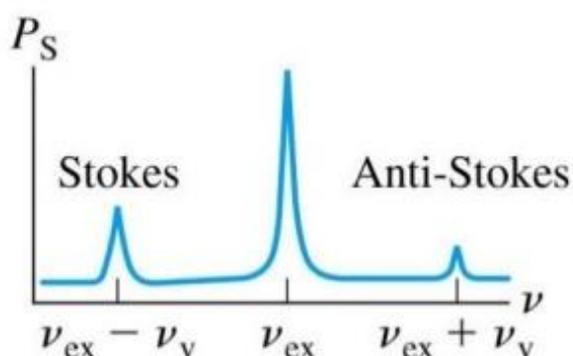
O outro tipo de espalhamento, ou seja, o inelástico ocorre em uma fração muito pequena. Nele o fóton incidente é afetado pela amostra e é espalhado com outro comprimento de onda. Nesse caso temos o espalhamento do tipo Raman e nele é possível obter informações importantes sobre a estrutura molecular das amostras. O espalhamento Raman se divide em dois tipos dependendo da energia do fóton espalhado. Se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no campo espalhador. Esse espalhamento é denominado Stokes e está representado na Figura 6. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação [48]. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes e também está representado na Figura 6.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a radiação espalhada corresponde a energia com que os átomos da região em estudo estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informações sobre a geometria molecular [51]. Através dessa ferramenta

podemos distinguir até substâncias que possuem a mesma fórmula química, mas apresentam estruturas diferentes e, portanto, diferentes propriedades.

O efeito Raman possui uma característica na intensidade do espalhamento. As linhas Stokes tendem a apresentar uma intensidade de pico superior a anti-Stokes. Isso acontece porque a população de moléculas nos níveis vibracionais mais energéticos é menor do que nos níveis menos energéticos que representam as linhas Stokes, conforme ilustrado na Figura 7. A frequência central está relacionada ao espalhamento elástico Rayleigh.

Figura 7: Representação gráfica das frequências Stokes e anti-Stokes.



Nem toda vibração molecular será ativa no Raman, ou seja, aparecerá no espectro Raman. Quando lidamos com transições de qualquer tipo é necessário respeitar as regras de seleção da física quântica e/ou simetria molecular. Essas regras dirão quais são as transições prováveis a partir de um nível de energia inicial. A regra mais geral para a espectroscopia Raman diz que quando um campo é aplicado à molécula, esta deve apresentar variação na sua polarizabilidade, ou seja, possuir um momento de dipolo induzido. As equações (1) e (2) mostram como se dá o momento de dipolo induzido entre as transições possíveis quando um campo elétrico \mathbf{E} qualquer interage com o material:

$$\overline{\mu}_{f,i} = \langle \nu_f | \alpha(x) | \nu_i \rangle \mathbf{E} \quad (1)$$

$$\overline{\mu}_{f,i} = \left[\alpha(0) \langle \nu_f | \nu_i \rangle + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \langle \nu_f | x | \nu_i \rangle + \dots \right] \mathbf{E} \quad (2)$$

A regra de seleção geral é dada pela equação (3)

$$\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 \neq 0 \text{ pois } \langle \nu_f | \nu_i \rangle = 0 \text{ para } f = i \quad (3)$$

em que a derivada da hiperpolarizabilidade (α) deve ser diferente de zero, dado que o produto escalar da diferença de frequência inicial e final é nulo. A regra de seleção mais específica (equação (4)) está relacionada com o fato de a molécula ir para o próximo estado vibracional.

$$\langle \nu_f | X | \nu_i \rangle \neq 0 \therefore \nu_f - \nu_i = \pm 1 \quad (4)$$

A análise por espectroscopia Raman é realizada sem a necessidade de preparação ou manipulação especiais das amostras.

Em geral essas vibrações moleculares possuem valores conhecidos e característicos, e com isso pode-se determinar as principais ligações químicas que compõem a substância, bem como a sua estrutura. A Tabela 4 ilustra alguns exemplos da frequência Raman para algumas ligações presentes em vidros teluritos.

Tabela 4: Frequências características para algumas ligações químicas presentes nos vidros teluritos[52,53].

| Banda Característica (cm⁻¹) | Atribuição |
|---|---|
| 330-332 | Vibrações de alongamento da ligação Te - O das unidades TeO ₃ . |
| 420 – 455 | Alongamento e flexão das vibrações das ligações Te – O – Te em TeO ₄ , TeO ₃₊₁ e TeO ₃ . |
| 581 – 623 | Vibração da rede contínua composta por TeO ₄ . |
| 648 – 700 | Vibrações antissimétricas de Te – O – Te das unidades TeO ₄ , TeO ₃₊₁ e TeO ₃ . |
| 716 – 776 | Vibrações de alongamento da ligação Te - O das unidades TeO ₃ . |

2.3. ESTUDO DE ABSORÇÃO ÓPTICA – GAP ÓPTICO

A espectroscopia de absorção óptica é uma ferramenta utilizada para investigar transições eletrônicas que ocorrem entre o estado fundamental e os níveis de energia excitados existente na região da banda proibida dos materiais isolantes e semicondutores e das características das bordas da banda de valência e da banda de condução, deste modo, fornece informações sobre os estados de energia eletrônica dos átomos.

O estudo da absorção óptica geralmente é separado por regiões. São elas:

1) Ultravioleta (UV) de 200 a 400 nm.

Para vidros teluritos a absorção no ultravioleta (UV) é resultado do alcance das ligações Te – O, estas unidades estruturais foram discutidas na seção 2.1.4.1.

2) Visível (VIS) de aproximadamente 380 até 770 nm

Nas matrizes vítreas compostas por óxidos temos somente pequenas contribuições provenientes de traços de impurezas na região do visível, este fato ocorre, pois as energias de ligações destes vidros encontram-se, sobretudo no UV distante. Deste modo, a absorção óptica nessa região é útil pela possibilidade de identificação de certas unidades estruturais moleculares irradiadas que contenham centros atômicos de defeitos que podem ser associados a impurezas envolvendo transições eletrônicas conhecidas e excitáveis.

Os vidros à base de óxido de telúrio apresentam cerca de 80% de transmitância na faixa de 470 a 2700 nm.

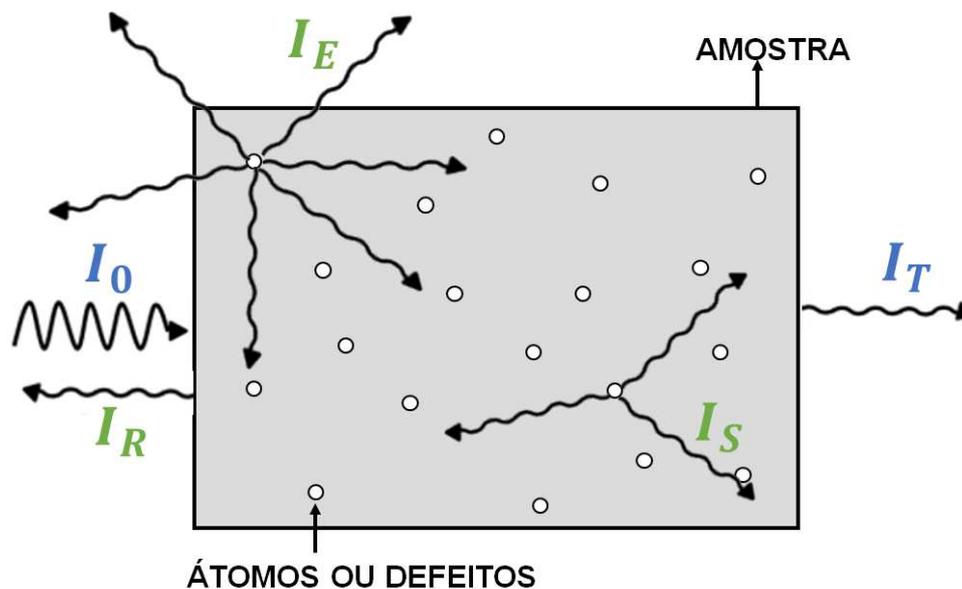
3) Infravermelho (IR) de 780 até 50.000 nm.

A eliminação da água possui um papel importante nas características dos vidros sintetizados. Isto porque ocorrendo de forma incompleta causará impurezas em certas terminações da rede vítrea como, por exemplo, nas pontes de hidrogênio e hidroxilas. Este fato promoverá modos de vibrações característicos determinados pelas massas dos átomos que os constitui, das forças interatômicas e da sua estrutura. Como consequência do fato dessas vibrações estarem situadas na região de frequência do IR, ocorrerá a produção de bandas de absorção quando houver interação com ondas eletromagnéticas, o que pode oferecer detalhes sobre a natureza de certas ligações covalentes relacionadas às estruturas mais específicas da rede vítrea.

2.3.1. Lei de Lambert – Beer

Quando uma amostra vítrea é iluminada por um feixe de luz de intensidade I_0 , observa-se que a intensidade desse feixe diminui após atravessar a amostra, ou seja, a intensidade do feixe transmitido I_T é menor do que a do feixe incidente I_0 . Isto ocorre porque alguns processos como: absorção, reflexão e espalhamento contribuem para essa diminuição. A Figura 8 ilustra os possíveis feixes emergentes resultantes da interação da luz incidente com os átomos ou defeitos da amostra. Deste modo, parte da intensidade incidente I_0 é transmitida na direção oposta, são os feixes I_R . Os feixes espalhados I_S e emitidos I_E são dispersos em várias direções. Também é representado o feixe transmitido I_T , isto é, o que consegue atravessar a amostra.

Figura 8: Possíveis feixes emergentes quando uma amostra sólida é iluminada por um feixe de luz.



Experimentos mostram que a diminuição da intensidade infinitesimal do feixe dI após atravessar uma espessura infinitesimal da amostra dx , pode ser representada por:

$$dI = -\alpha I dx \quad (5)$$

em que, α é o coeficiente de absorção do material, desconsiderando-se os efeitos de espalhamentos [54].

Integrando a equação (5) por separação de variáveis, obtém-se:

$$\int_{I_0}^I \frac{1}{I'} dI' = -\alpha \int_{x_1}^{x_2} dx'$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha (x_2 - x_1) \quad (6)$$

Fazendo $x_2 - x_1 = d$ e aplicando exponencial nos dois lados da equação (6), obtemos:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

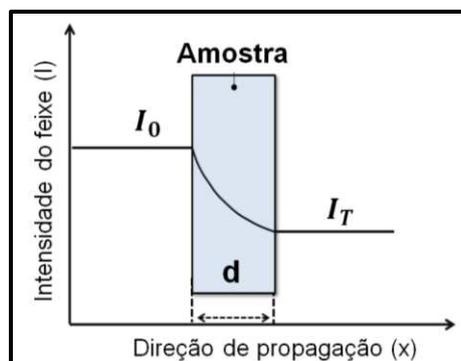
Logo

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (7)$$

em que I e I_0 são a intensidade de luz transmitida e incidente, respectivamente, α é o coeficiente de absorção linear e d a espessura da amostra.

A equação (7) é conhecida como a Lei de Lambert-Beer e relaciona a intensidade de luz incidente e transmitida com a espessura da camada do meio absorvente. Podemos observar que a intensidade do feixe de luz incidente decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta, ou seja, em função da distância percorrida (d) no interior da amostra conforme a Figura 9.

Figura 9: Decaimento exponencial da intensidade do feixe incidente em função da distância percorrida no interior da amostra [55].



O coeficiente de absorção da amostra α pode ser expresso em função das intensidades de luz incidente I_0 e transmitida I e da espessura da amostra d . Lembrando que o coeficiente de absorção varia de acordo com o comprimento de onda da luz incidente na amostra. Para isto, reorganizamos a equação (7) e aplicamos logaritmo na base 10 em ambos os lados, assim obtemos:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\log(I_0/I)}{d \cdot \log e} = \frac{Abs}{d \cdot \log e} \quad (8)$$

A grandeza Abs (Absorbância ou densidade óptica) é definida como:

$$Abs = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (9)$$

A absorbância é uma grandeza que varia para amostras com espessuras e concentrações diferentes, já o coeficiente de absorção não apresenta relação com a espessura da amostra e por isso é comumente utilizado para comparações.

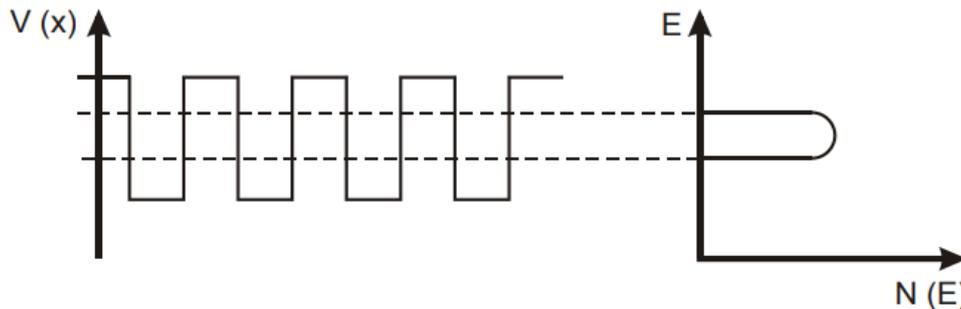
Um espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. Se um raio de luz monocromática atravessar uma amostra capaz de absorver luz neste comprimento de onda, uma parte dessa luz incidente (I_0) será absorvida, uma parte será transmitida (I) e parte desta luz sofrerá dispersão. Portanto, obtendo-se o espectro de absorbância e conhecendo-se a espessura da amostra é possível determinar o coeficiente de absorção das amostras sintetizadas [55].

2.3.2. Estrutura das Bandas de Energia

Tal como acontece com os materiais cristalinos, semicondutores e isolantes, também os materiais amorfos não metálicos possuem um intervalo de energia denominado *gap*. O *gap* separa a banda de valência (BV), ou seja, uma banda contínua de estados eletrônicos ocupados da banda de condução (BC), que é uma banda contínua de níveis desocupados distribuídos por um intervalo de energias mais altas.

Para os materiais cristalinos as bordas das BV e BC são mais abruptas, pois segundo o modelo de *tight-binding* o potencial cristalino pode ser descrito por um conjunto de poços de potencial regularmente distribuído e que possuem a mesma profundidade conforme demonstrado na Figura 10.

Figura 10: Poços de potencial para um material cristalino [56].

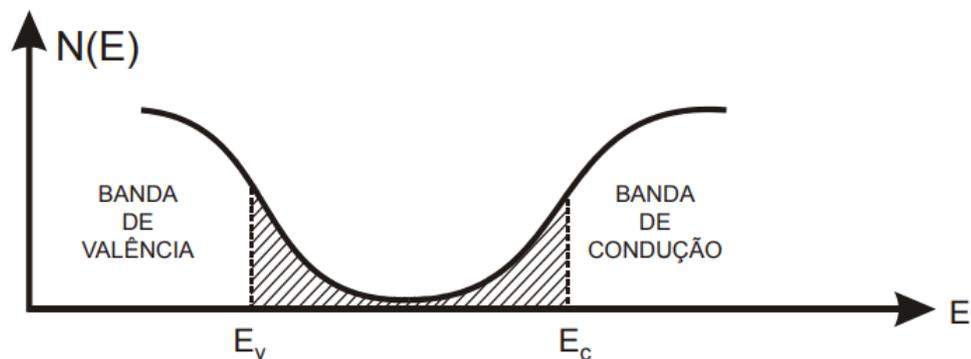


Para os materiais amorfos temos o que chamamos de *pseudogap*, isso porque as caudas das bandas são mais alargadas e extrapolam para o interior do *gap*.

Em 1967 N. F. Mott propôs um modelo para exemplificar o alargamento das caudas das bandas observado nos materiais amorfos [57]. Mott efetuou uma extrapolação natural dos resultados obtidos para cristais perfeitos e imperfeitos, conseguindo então definir com precisão os limites das energias de valência E_v e de condução E_c que separam os estados localizados da BV dos estados estendidos da BC. Admite-se por estado estendido aquele que possui uma probabilidade igual de se encontrar a partícula em qualquer parte do material. Neste estado, um elétron pode se deslocar de uma extremidade a outra dando uma contribuição não nula à condutividade do sistema, essa contribuição pode ser descrita como $E_{cr} = E_\mu = E_c$, em que E_{cr} é a energia crítica que separa os estados localizados na cauda da banda de condução dos estados vazios estendidos em seu interior e E_μ é a energia do *gap* de mobilidade.

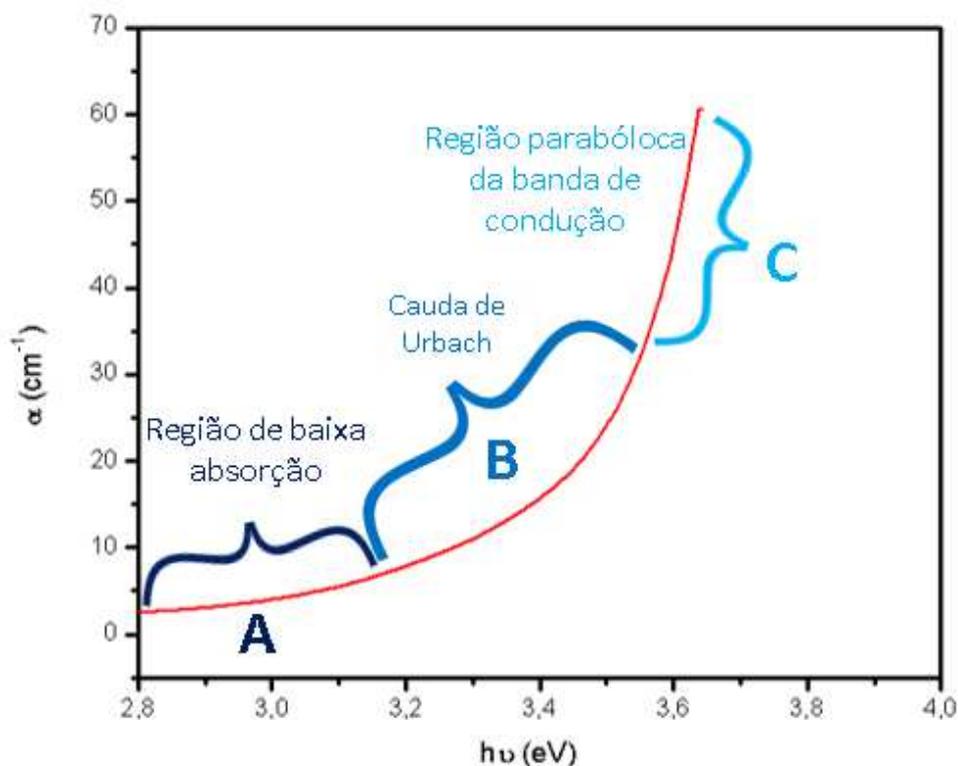
Em um estado localizado o elétron encontra-se confinado em uma região finita em que a amplitude da função de onda é diferente de zero. Na Figura 11 podemos observar a BV e a BC separadas pelo *pseudogap* com as respectivas caudas das bandas avançando para a região intermediária. Também é possível observar regiões em branco da BC que representam os estados permitidos para serem ocupados pelos elétrons promovidos da BV com energia $h\nu$ correspondente ao nível deste estado particular.

Figura 11: Esquema demonstrativo da separação entre os limites E_v e E_c [56].



O modelo proposto por Mott permite calcular alguns parâmetros quantitativos a partir da extrapolação das regiões específicas A, B e C da cauda da banda de condução conforme observado na Figura 12.

Figura 12: Representação das regiões A, B e C bem definidas. A linha vermelha representa a variação do coeficiente de absorção ao longo de toda a cauda da banda de condução.



Assim, ao efetuarmos uma simulação de extrapolação da região A, temos que α_1 é dado pela equação:

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_{cr}}{(m\Delta E)^m} (h\nu - E_{opt})^m \quad (10)$$

$(h\nu \geq E_{opt})$ com $m=1/2$ para transição direta e $m = 2$ para transição indireta.

E efetuando a simulação de extrapolação para a região B, obtemos α_2 que é descrito pela equação:

$$\alpha_2 = \alpha_{cr} e^{-\frac{1}{\Delta E}(E_{cr}-h\nu)} \quad (11)$$

$(h\nu \leq E_{cr})$, no qual α_{cr} é o coeficiente de absorção no ponto de inflexão da curva experimental, ΔE é a energia de Urbach, E_{opt} é a energia da banda proibida ou energia do *gap*, que neste caso é a energia do *gap* óptico, ν é a frequência da luz monocromática incidente e h é a constante de Planck.

De acordo com o modelo proposto por Mott, na região C, ou seja, a de alta absorção as transições ocorrem entre os estados estendidos da BV para os estados estendidos da BC.

Em 1970, Jan Tauc propôs um método que atualmente é amplamente utilizado para determinação da energia do *gap* óptico, ilustrado na Figura 13. Considerando uma dependência parabólica do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, assim podemos considerar a equação:

$$\alpha n_o h\nu = C (h\nu - E_{opt})^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

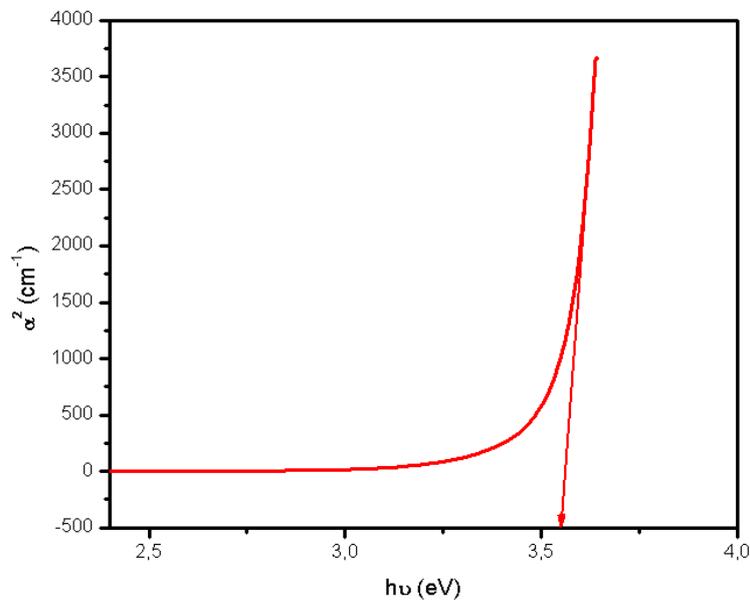
com C sendo uma constante e $h\nu \geq E_{opt}$, para uma transição direta.

Posteriormente, Davis e Mott generalizaram a equação (12) para casos mais simples, fazendo-se $m = 1/2$ para uma transição permitida direta e $m = 2$ para uma transição permitida indireta, o que resultou na equação (13) [58]:

$$\alpha(\nu) = \frac{B}{h\nu} (h\nu - E_{opt})^n \quad (13)$$

Em que B é uma constante e E_{opt} é a energia do *gap* óptico.

Figura 13: Ilustração da determinação do gap óptico pelo método de Jan Tauc para uma transição permitida indireta.



2.3.3. Energia do gap óptico

A espectroscopia óptica é uma ferramenta muito importante para caracterizações ópticas e determinação das estruturas de bandas de um cristal. Medidas da transmitância e refletância da radiação eletromagnética servem para medir a fração da radiação absorvida, em função do comprimento de onda da radiação. O processo de absorção mais importante que envolve a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, refere-se à absorção fundamental, este processo envolve a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, devido à incidência de fótons, conservando tanto a energia quanto o vetor de onda (k). Este processo ocorre quando um fóton com energia da ordem da banda proibida incide sobre um material, o que faz com que haja um significativo aumento da absorção, porque os fótons incidentes possuem energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução.

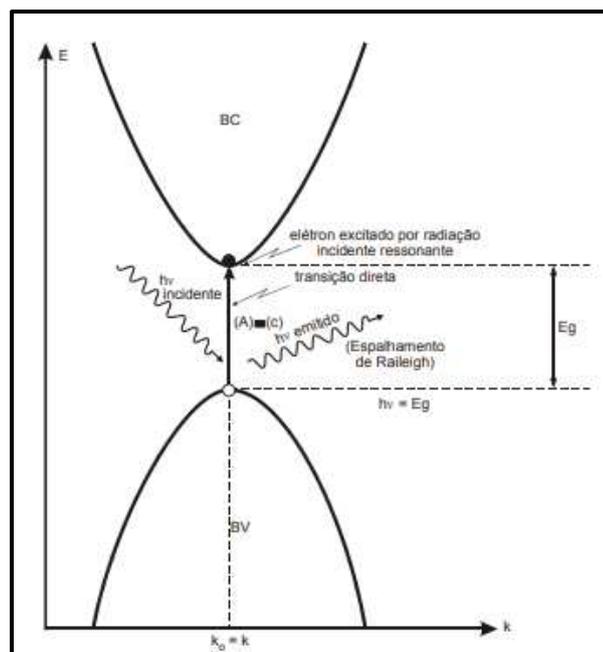
Considera-se a menor diferença de energia entre as BC e BV, como sendo a diferença de energia vertical $h\nu$ entre as mesmas. No caso de bandas mais simples, em que podemos aproximar as superfícies de frequências constantes por elipsóides, fica valendo a relação de proporcionalidade entre a densidade de estados e a diferença entre os níveis de energia:

$$N(E) \propto (E - E_a)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

em que E_a não necessariamente, é igual a E_g , medido entre o topo da BV e o fundo da BC.

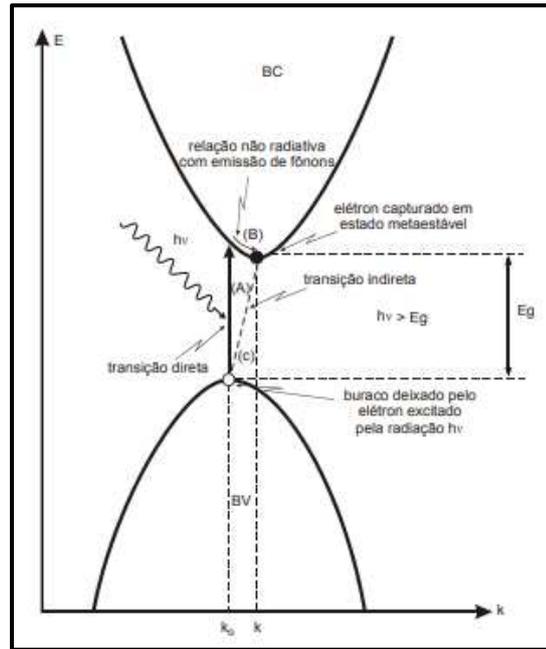
Existem dois mecanismos possíveis de absorção: absorção direta e absorção indireta. No processo de absorção direta um fóton é absorvido pelo cristal com a criação de um par elétron-buraco. Neste processo, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem no mesmo valor do vetor de onda k , assim o elétron não modifica o seu momento ao passar da banda de valência para a banda de condução, e dessa forma, as leis de conservação de energia e do vetor de onda são observadas, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14: Modelo de bandas para uma transição direta [56].



No processo de absorção indireta o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência encontram-se localizados em diferentes valores do vetor de onda. Nestes casos, não existe a possibilidade de a transição ser direta ($\Delta q = 0$), ocorrendo à necessidade de interação do elétron com um fônon da rede cristalina. As transições indiretas envolvem ou a absorção de um fóton e um fônon, ou a absorção de um fóton e a emissão de um fônon, dependendo da intensidade da energia da radiação incidente. Este modelo está ilustrado na Figura 15.

Figura 15: Modelo de bandas para uma transição indireta [56].



2.4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração continua sendo a propriedade óptica mais medida dos vidros, bem como a propriedade óptica mais básica para determinação do vidro apropriado para muitas aplicações. Na região de transparência o índice de refração pode estar relacionado com a densidade do material, assim como com os parâmetros dos osciladores e de energias, polarizabilidade eletrônica e refratividade molar.

O índice de refração absoluto de qualquer material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo dividida pela velocidade da luz em um meio, ou seja,

$$n = \frac{c}{v} \quad (15)$$

em que n é o índice de refração absoluto, c é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz na amostra.

Uma forma de se obter o índice de refração de um material é através da Lei de Snell-Descartes:

$$n_1 \text{sen}(\theta_i) = n_2 \text{sen}(\theta_r) \quad (16)$$

Considerando um feixe de luz incidente sobre a superfície de separação entre dois meios com índices de refração diferentes, assim, n_1 é o índice de refração do meio incidente, θ_i o ângulo formado entre a reta perpendicular à superfície e o raio incidente, n_2 o índice de refração do meio refratado e θ_r o ângulo formado entre a reta perpendicular à superfície e o raio refratado.

Existem vários métodos para obtenção do índice de refração, nesse trabalho utilizamos um método teórico proposto por Dimitrov e Sakka. Esse método está embasado no fato de o valor do índice de refração de um vidro ser influenciado pela interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes do vidro [59]. O valor do índice de refração das amostras de vidro sintetizadas foi calculado usando a equação:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = 1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \quad (17)$$

Em que n é o índice de refração e E_{opt} é o valor do *gap* óptico [60].

Uma vez que o índice de refração de um vidro é determinado pela interação da luz com os elétrons dos átomos que o constitui, aumentos na densidade eletrônica ou na polarizabilidade dos íons aumentam o índice de refração. Como resultado, índices baixos são encontrados para vidros contendo apenas íons de baixo número atômico, que possuem baixa densidade de elétrons e baixa polarizabilidade. Assim, vidros à base de BeF têm índices de refração da ordem de 1,27, enquanto a sílica vítrea e o óxido bórico vítreo apresentam índices de refração em torno de 1,458. No outro extremo, vidros com alto teor de chumbo, bismuto ou tálio podem ter índices de refração variando de 2,0 a 2,5.

Como os oxigênios não ligados são mais polarizáveis do que os oxigênios ligados, as mudanças na composição que resultam na formação de oxigênios não ligados aumentam o índice de refração dos vidros, enquanto as mudanças na composição que reduzem a concentração de oxigênio sem ponte podem reduzir o índice de refração.

A densidade de um vidro também desempenha um papel no controle do índice de refração. Diminuições na temperatura de transição, que aumentam a densidade da maioria dos vidros, aumentam o índice de refração. Como a

temperatura de transição é determinada pela taxa de resfriamento através da região de transformação do vidro, o índice de refração aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento. Este efeito pode ser muito importante para aplicações ópticas, onde o recozimento fino é essencial para minimizar as variações locais do índice. O índice de refração também aumenta quando os vidros são compactados de forma reversível ou irreversível pela pressão ou pela exposição à radiação de alta energia.

3. PROPRIEDADES FÍSICAS – MÉTODOS DE OBTENÇÃO

3.1. DENSIDADE

Em geral, os materiais homogêneos apresentam uma relação entre sua massa (m) e o seu volume (V), essa relação é exibida pela razão constante entre a massa e o volume do material. Esta razão é chamada de densidade absoluta ou de massa específica do material, cujo símbolo é ρ .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (18)$$

A densidade é um parâmetro de significativa relevância no âmbito da pesquisa de vidros, uma vez que está relacionada com a sua estrutura. A partir da análise da densidade, torna-se viável avaliar de que forma alterações na composição das amostras de vidro, seja por meio de substituição, adição ou remoção de componentes, impactam a sua estrutura.

Pelo Princípio de Arquimedes, ao introduzir, total ou parcialmente, um corpo sólido em um fluido em equilíbrio, nesse corpo sólido agirá uma força vertical orientada de baixo para cima, chamada empuxo (\vec{E}) cuja intensidade é igual a do peso do volume do fluido deslocado (\vec{P}_L), conforme a equação (19):

$$\vec{E} = -\vec{P}_L \quad (19)$$

Desenvolvendo a equação (19), na qual o empuxo tem intensidade igual a do peso do líquido deslocado pela amostra, obtém-se:

$$E = P_L = m_L \cdot g \quad (20)$$

em que m_L é a massa do líquido deslocado e g é o módulo da aceleração da gravidade.

Seja V_L o volume do líquido deslocado e ρ_L a densidade da amostra, pela fórmula do empuxo, tem-se:

$$E = \rho_L V_L g \quad (21)$$

O peso da amostra P_A é dado por:

$$P_A = \rho_A V_A g \quad (22)$$

em que, ρ_A e V_A são, respectivamente, a densidade e o volume da amostra no ar.

Admitindo-se que a amostra esteja totalmente imersa no líquido, o volume do líquido deslocado V_L é igual ao volume da amostra no ar V_A :

$$V_L = V_A \quad (23)$$

Combinando a equação (23) com as equações (21) e (22), obtém-se:

$$E \rho_A = P_A \rho_L \quad (24)$$

Como $\rho_L < \rho_A$, resulta em $P_A > E$. No entanto, a condição é de equilíbrio. Desse modo a amostra fica sujeita a uma força resultante vertical a qual denominamos peso aparente P_{AP} , cuja intensidade é dada por:

$$P_{AP} = P_A - E \quad (25)$$

Combinando-se as equações (24) e (25), obtém-se:

$$\rho_A = \left(\frac{P_A}{P_A - P_{AP}} \right) \rho_L \quad (26)$$

em que, P_A e P_{AP} são, respectivamente o peso da amostra no ar e o peso da amostra aparente, ou seja, imersa no líquido.

Esta equação é utilizada para determinar a densidade de amostras densas [61].

A determinação da densidade de uma amostra pelo Princípio de Arquimedes é feita através da obtenção da massa da amostra no ar, pesando-a em uma balança. Já a obtenção da sua massa aparente é realizada utilizando um aparato, em que a balança deve estar zerada com o porta amostra vazio

imerso em um becker contendo um líquido. Em princípio, qualquer líquido pode ser utilizado para determinação da densidade, desde que a densidade desse líquido seja conhecida. Então, a amostra é colocada dentro do porta amostra e assim é determinada sua massa aparente. E assim, para a determinação da densidade da amostra ρ_A é utilizada a equação (26).

Neste trabalho foi utilizada água destilada como líquido de imersão. As medidas foram realizadas no LPM (Laboratório de Processamento de Materiais), localizado no Departamento de Física da UFJF e foi utilizado o Princípio de Arquimedes como teoria.

Foram realizadas medidas de densidade para todas as amostras sintetizadas.

3.2. VOLUME MOLAR; REFRAATIVIDADE MOLAR; POLARIZABILIDADE E METALIZAÇÃO

3.2.1. Volume Molar

Como a densidade de um material é sensível tanto ao volume ocupado pelos átomos quanto à sua massa (peso atômico), o volume molar é frequentemente usado para comparar o comportamento dos vidros. Em muitos casos, o comportamento aparentemente anômalo na densidade é prontamente explicado pela consideração do volume molar.

O volume molar é definido como o volume ocupado por um mol de material e é obtido através da divisão do peso molecular de um material pela sua densidade, dado pela equação (27) [62][63]:

$$V_m = \frac{M_M}{\rho} \quad (27)$$

Em que, V_m é o volume molar, M_M é o peso molecular da amostra e ρ é a densidade.

A definição de peso molecular mais comumente usada é baseada no método de formulação de óxido com contribuições de frações molares de cada componente. Este foi o método utilizado neste trabalho para o cálculo do peso molecular.

3.2.2. Refratividade Molar

A refatividade molar é diretamente proporcional às polarizabilidades dos íons constituintes de um vidro. Pode-se mostrar que a refatividade molar, R_m , é dada pela expressão (28) [19]:

$$R_m = V_m \left[1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \right] \quad (28)$$

em que V_m é o volume molar das amostras de vidro e E_{opt} é a energia do *gap* óptico.

A refatividade molar de um composto pode ser calculada a partir das contribuições de cada um dos íons constituintes. A refatividade molar para o composto $A_x B_y$, por exemplo, é dada pela soma das refatividades iônicas dos íons constituintes, R_m , vezes sua concentração no composto, ou, neste caso:

$$R_m = XR_A + YR_B \quad (29)$$

Uma vez que a refatividade iônica depende da polarizabilidade do íon, valores elevados são encontrados para os íons grandes e de baixa intensidade de campo, como Tl^+ e Pb^{2+} . As variações na refatividade iônica explicam muitas das principais tendências no índice de refração dos vidros.

Como um vidro típico contém de 50% a 80% de ânions, as refatividades iônicas dos ânions são relevantes no controle da refatividade molar. As polarizabilidades dos ânions comuns aumentam na ordem $F^- < OH^- < Cl^- < O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$. Essa tendência nas refatividades iônicas explica porque a substituição do oxigênio pelo flúor nos vidros de fluoroborato, fluorosilicato ou fluorogermanato diminui o índice de refração dos vidros, embora dois íons de flúor sejam necessários para substituir um único íon de oxigênio. Os altos índices de refração dos vidros calcogenetos decorrem diretamente das altas refatividades iônicas dos íons enxofre, selênio e telúrio.

3.2.3. Polarizabilidade Eletrônica

Quando se busca vidros para aplicações como materiais ópticos e eletrônicos é preciso levar em consideração a polarizabilidade eletrônica desse material. A resposta não linear exibida por materiais vítreos é uma função da polarizabilidade eletrônica dos constituintes da matriz vítrea [64]. A polarizabilidade é diretamente proporcional a basicidade do vidro e inversamente proporcional à eletronegatividade do oxigênio e *band gap* [65].

Os óxidos podem ser classificados em três grupos a partir das polarizabilidades médias dos íons óxidos (O^{2-}) de óxidos simples [66].

O primeiro grupo é caracterizado por apresentar baixa polarizabilidade dos íons óxidos. Esse grupo é integrado por óxidos como, por exemplo, B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc. Esses são elementos pertencentes aos grupos s e p em que a maioria deles possui uma grande carga positiva e sua força de campo por unidade iônica é grande o suficiente para afetar fortemente a carga da nuvem eletrônica do íon óxidos.

O segundo grupo é constituído, principalmente, por óxidos do bloco d, ou seja, de metais de transição e apresentam polarizabilidade entre $2 - 3 \text{ \AA}^3$. Esse valor de polarizabilidade do íon óxido está atribuído aos estados d vazios dos cátions correspondentes. É conhecido que a polarizabilidade do cátion dos elementos de transição possui um valor relativamente elevado, o que diminui o efeito polarizador no íon óxido.

O terceiro grupo é aquele que apresenta altos valores para a polarizabilidade eletrônica (superiores a 3 \AA^3). Esse grupo é composto por óxidos de elementos pesados dos blocos s e p como por exemplo Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sb^{3+} e Bi^{3+} . Seus raios iônicos são grandes enquanto a força de campo por unidade catiônica é muito pequena o que favorece a alta no valor da polarizabilidade.

A polarizabilidade eletrônica média de um óxido simples pode ser calculada utilizando as equações de Lorentz – Lorenz:

$$R_m = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} V_m \quad (30)$$

$$\alpha_m = \frac{3R_m}{4\pi N} \quad (31)$$

Em que n é o índice de refração, V_m é o volume molar e α_m a polarizabilidade eletrônica. Quando inserimos o número de Avogadro N na equação da refração molar (equação 28), esta pode ser expressa como uma função de polarizabilidade de uma molécula (α_m) (equação 31) [66][67].

3.2.4. Metalização

Segundo Herzfeld a condição para prever o caráter metálico ou não metálico é dada pela relação entre a refratividade molar (R_m) e o volume molar (V_m) [68]. Se a relação é tal que $\frac{R_m}{V_m} < 1$, temos um não metal, e se $\frac{R_m}{V_m} > 1$ temos um metal. Lembrando que a refratividade molar está diretamente relacionada ao índice de refração e a polarizabilidade. Valores elevados na relação $\frac{R_m}{V_m}$ sugerem que a largura das bandas de valência e de condução também é grande, o que resulta em um intervalo de banda estreito, ou seja, um aumento na metalização implica na diminuição do intervalo de banda de energia.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 ESCOLHA DOS COMPONENTES PARA SÍNTESE DAS MATRIZES VÍTREAS

Para a escolha da composição apresentada neste trabalho foi realizada uma pesquisa bibliográfica onde foram levantadas e tabeladas composições e suas respectivas propriedades: temperatura de transição vítrea (T_g), Energia de *Gap* óptico (E_{opt}), índice de refração linear (n), índice de refração não linear (N_2) e densidade (ρ) como consta na Tabela 5. As composições aqui citadas foram formadas em mol%.

Uma vez realizado o levantamento de algumas composições ficou decidido que as matrizes a serem sintetizadas manteriam a proporção de TeO_2 e de ZnO variando-se o terceiro componente, ou seja, o modificador. A composição escolhida foi: 70 TeO_2 + 18 ZnO + 12 X mol% com (X = Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , PbO e Bi_2O_3). Foi utilizado como principal formador o TeO_2 , pois o objetivo era sintetizar matrizes de vidros teluritos. Os outros componentes escolhidos serão listados, assim como descrito qual o motivo da escolha de cada um deles.

Tabela 2: Levantamento bibliográfico de composições de vidros teluritos e suas respectivas propriedades físicas [69–74].

| TeO_2 | ZnO | Modificador | T_g (°C) | E_{opt} (eV) | n | N_2 (cm^2/W) | ρ (g/cm^3) |
|---------|-------|--------------|---------------|-------------------|-------|------------------------|------------------------|
| 65 | 25 | 10 Li_2O | 273 | 3,71 | 2,0 | - | - |
| 70 | 20 | 10 Li_2O | 269 | 3,65 | 2,01 | - | - |
| 75 | 15 | 10 Na_2O | 293 | | 1,984 | $4,86 \times 10^{-19}$ | - |
| 70 | 20 | 10 Na_2O | 293 | | 1,960 | $4,82 \times 10^{-19}$ | - |
| 80 | - | 20 K_2O | 235 | - | 1,92 | - | 4,57 |
| 90 | - | 10 K_2O | 281 | | 2,05 | - | 5,08 |
| 75 | - | 25 Bi_2O_3 | - | 3,00 | 2,12 | - | 6,26 |
| 80 | 15 | 5 Bi_2O_3 | - | 2,63 | 2,1 | $5,1 \times 10^{-15}$ | 5,87 |
| 70 | 17 | 13 PbO | - | 3,41 | 2,58 | - | 6,23 |
| 70 | 20 | 10 PbO | - | 3,94 | 2,50 | - | 6,19 |

Óxido de Telúrio (TeO_2).

Trata-se de um excelente formador vítreo, com baixo ponto de fusão, ampla janela de transparência, alta durabilidade química, alto índice de refração, além de possuir uma estrutura que permite a incorporação de modificadores que possam melhorar ainda mais essas características, além de incorporar outras. É importante lembrar que o TeO_2 puro não é capaz de formar vidro, mas pode formar vidros com muitos outros tipos de óxidos, além de sua rede aceitar dopantes em grandes quantidades e de vários tipos. Isso é útil quando se pretende dopar com terras raras ou íons metálicos.

Óxido de zinco (ZnO). Este componente quando é adicionado ao vidro penetra na estrutura em pequenas quantidades induzindo a formação de unidades TeO_{3+1} e TeO_3 o que melhora a estabilidade e favorece a conectividade da rede vítrea, resultando em melhoria da resistência química, da resistência a umidade, o aumento do índice de refração, o incremento da dureza, a diminuição do coeficiente de dilatação térmica e a redução da temperatura de fusão e do gap óptico [15]. Pode estender a janela óptica e, além disso, em altas temperaturas, o óxido de zinco colabora para a diminuição da viscosidade, tornando o processo de refinação mais eficiente, sem interferir nas características químicas do material final [16,17]. As propriedades dos vidros ternários com base em $\text{TeO}_2 + \text{ZnO}$ são dependentes da taxa de resfriamento e da quantidade de vidro fundido, destacando-se, portanto, a importância de adicionar outro modificador de rede para tornar essa vitrificação mais fácil e estável.

Metais Alcalinos: óxido de sódio (Na_2O), óxido de lítio (Li_2O) e óxido de potássio (K_2O). Esses modificadores foram escolhidos, pois a introdução dos óxidos alcalinos pode quebrar as ligações das estruturas TeO_4 as transformando em estrutura TeO_3 e potencializando o poder de formação de NBOs, interferindo nas propriedades ópticas dos vidros sintetizados e melhorando a solubilidade dos íons terras raras, permitindo a possibilidade de utilização de elevadas concentrações de dopantes.

Óxidos alcalinos como Li_2O , Na_2O e K_2O podem aumentar a rigidez, a capacidade de formação do vidro e podem reduzir o ponto de fusão facilitando a fabricação deste vidro [18].

Óxido de Chumbo (PbO). Este componente pode melhorar as propriedades não lineares de terceira ordem [24]. Trabalhos publicados

anteriormente mostraram que os vidros $\text{TeO}_2\text{-PbO-ZnO}$ têm alta resistência mecânica e são interessantes para co-dopagem com íons luminescentes, onde apresentam alta absorção e seção de choque de emissão, ampla largura de linha de fluorescência efetiva, longa vida útil de fluorescência e baixo limiar. Também foram reportados para aplicações a laser e como barreira para radiação[25].

Óxido de Bismuto (Bi_2O_3). Este é o componente mais citado quando o objetivo é aumentar os índices de refração linear e não linear, isto ocorre devido à alta polarizabilidade dos íons Bi^{3+} . Os vidros de óxido à base de Bi_2O_3 são semelhantes ao TeO_2 , apresentando alta estabilidade térmica, altos índices de refração e grande região de transmitância [19,20]. Além disso, devido à grande polarizabilidade e pequena força de campo do Bi^{3+} , a estabilidade do sistema vítreo é melhorada [6,18,21]. Os vidros contendo esse componente também exibem uma luminescência de banda larga na faixa de 1000 nm a cerca de 1650 nm, especialmente importante para amplificadores ópticos de banda larga [6,22,23].

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO

Vidros de telurito com a composição: $70 \text{ TeO}_2 + 18 \text{ ZnO} + 12 \text{ X mol\%}$ com ($\text{X} = \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{PbO}$ e Bi_2O_3) foram preparados usando o método de fusão/resfriamento, denominados respectivamente como TZL, TZN, TZK, TZP e TZB. TeO_2 ($\geq 99,0\%$), ZnO ($\geq 99,0\%$), Li_2CO_3 ($\geq 99,0\%$), Na_2CO_3 ($\geq 99,5\%$), K_2CO_3 ($\geq 99,0\%$), PbO ($\geq 99,0\%$) e Bi_2O_3 ($\geq 99,9\%$) são os materiais de partida adquiridos da Sigma-Aldrich, EUA, conforme a Figura 16. Lotes de 5g dos compostos foram completamente misturados com almofariz de porcelana e pistilo, e fundidos em cadinho descartáveis de porcelana, conforme a Figura 17 em forno elétrico a 750°C por 25 min. Os fundidos foram então vertidos em um molde de aço inoxidável e posteriormente recozidos à 240°C por 120 min abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 290^\circ\text{C}$) e resfriados à temperatura ambiente. Finalmente, as amostras de vidro foram polidas para medições ópticas. Todas as amostras foram sintetizadas no LPM localizado no Departamento de Física pela aluna Leisa Brand Rios. Após um estudo bibliográfico sobre composições de matrizes vítreas sintetizadas com TeO_2 , a mesma chegou nas fórmulas aqui apresentadas.

Figura 16: Materiais utilizados na síntese dos vidros.



Figura 17: Síntese dos materiais com almofariz, pistilo e cadinho descartável de porcelana.



4.3. OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E VIBRACIONAL RAMAN

Os espectros de absorção óptica na faixa de comprimento de onda de 400 - 900 nm foram registrados usando espectrofotômetro UV 2550 (SHIMADZU) com sensibilidade de $\pm 0,002 / 0,004$ e com resolução espectral de 0,1 nm, conforme o da Figura 18.

Figura 18: Espectrofotômetro UV 2500 (SHIMADZU).



Os espectros de infravermelho próximo (NIR) foram obtidos de um equipamento NIR MPA Bruker, na faixa de 800 nm a 2500 nm (12500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), conforme o da Figura 19.

Figura 19: Espectrofotômetro NIR MPA.



Os espectros de infravermelho médio foram medidos com um equipamento Vertex 70 FTIR (Bruker), variando de 400 a 6000 cm^{-1} , mostrado na Figura 20.

Figura 20: Espectrofotômetro VERTEX 70 FTIR (Bruker).



Os espectros Raman com número de onda na faixa de 500-1500 cm^{-1} foram registrados à temperatura ambiente com micro-Raman (HORIBA JOBIN T64000) operando no modo subtrativo duplo com um laser de argônio 488 nm (Melles Griot 543-AP-01) como fonte de excitação. O espectrômetro foi operado com tempo de aquisição de 45 s com 3 varreduras. O ponto do laser na superfície da amostra é de $1 \mu\text{m}^2$, a polarização era VV. A homogeneidade das amostras foi previamente verificada medindo-se os espectros Raman em diferentes pontos das amostras. Nenhuma diferença foi obtida nos espectros.

4.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE, VOLUME MOLAR, REFRAATIVIDADE MOLAR, POLARIZABILIDADE E METALIZAÇÃO DOS VIDROS

As densidades das amostras de vidro (ρ_A) foram estimadas baseando-se no método de Arquimedes com água destilada como líquido de imersão através da equação (26) vista na seção 3.1 [61]

O volume molar foi estimado a partir da equação (27) vista na seção 3.2.1 [63]. A refratividade molar (R_m) foi obtida a partir da equação (28) vista na seção 3.2.2 [19]. Também foi obtida a polarizabilidade das amostras através da equação (31) vista na seção 3.2.2 [67].

Por fim foi obtido o critério de metalização (M) que é um indicador para determinar a natureza metálica e o comportamento da condutividade eletrônica de um material [64,75]. O critério de metalização das amostras vítreas sintetizadas foi calculado através da equação (32) [61].

$$M = 1 - \frac{R_m}{V_m} \quad (32)$$

Materiais com $M < 1$ apresentarão maiores propriedades não metálicas, enquanto materiais com $M > 1$ apresentarão maior tendência à metalização [61].

4.5. DETERMINAÇÃO DE GAP DE ENERGIA ÓPTICA E ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A energia do gap óptico (E_{opt}) é determinada a partir das bordas de absorção UV dos vidros. Davis e Mott [57] propuseram uma expressão para o coeficiente de absorção óptica (α) em função da energia do fóton ($h\nu$). Segundo Davis e Mott as transições nas quais os estados inicial e final estão localizados podem ser negligenciadas. Eles consideraram que haverá uma pequena probabilidade de encontrar um estado localizado derivado tanto da banda de valência quanto da banda de condução na mesma região do espaço. Como resultado, obteve-se a equação (13) vista na seção 2.3.2, em que o $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção obtido a partir dos espectros de absorbância usando a equação (33) [76],

$$\alpha(\omega) = 2.303 \frac{A}{d} \quad (33)$$

Em que A é a absorbância e d é a espessura da amostra de vidro. Em seguida, o E_{opt} obtido foi utilizado para calcular o índice de refração (n) do vidro a partir da equação (17) vista na seção 2.4, que foi proposta por Dimitrov and Sakka [60].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Matrizes vítreas de telurito foram preparadas com sucesso nas seguintes composições: 70 TeO₂ + 18 ZnO + 12 X mol% com (X = Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, PbO e Bi₂O₃), nomeadas respectivamente como TZL, TZN, TZK, TZP e TZB.

5.1. PROPRIEDADES ÓPTICAS E FÍSICAS

Foi obtida através de medição a espessura das matrizes vítreas e os resultados encontram-se na Tabela 6, assim como foi calculado através das equações listadas nas seções 4.3 e 4.4 as seguintes propriedades dos vidros: as densidades (ρ), os volumes molares (V_m), os índices de refração (n), a refratividade molar (R_m), a polarizabilidade (α_m) e o critério de metalização (M). Também foi obtido os valores do *gap* de energia óptica (E_{opt}) através do método gráfico de Jan Tauc como ilustrado na Figura 21. Os resultados são apresentados na Tabela 3 juntamente com a espessura e as denominações dos vidros.

Figura 21: Gap óptico (E_{opt}) das amostras sintetizadas.

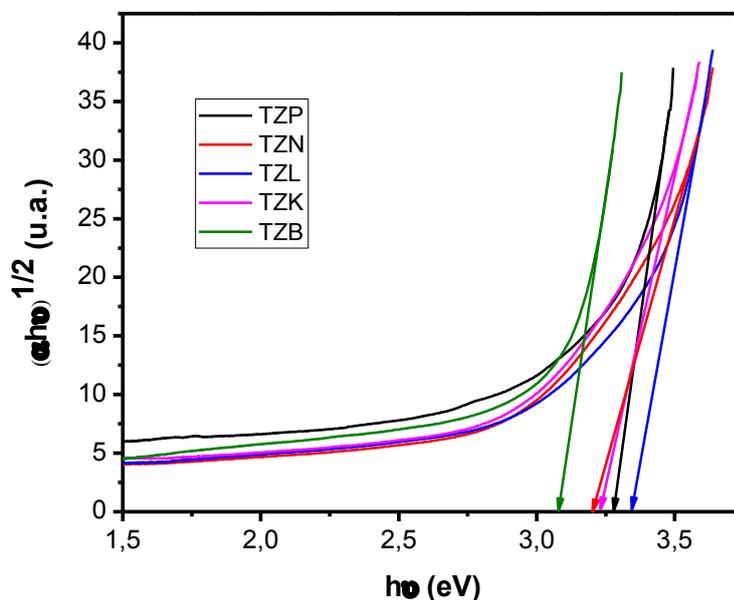


Tabela 3: Espessura (d); densidade (ρ); massa molar (M_m); volume molar (V_m); gap óptico (E_{opt}); índice de refração (n); refratividade molar (R_m); polarizabilidade (α_m) e o critério de metalização (M) dos vidros teluritos.

| Amostra | d (mm) | ρ (g/cm ³) | M_m (g/mol) | V_m (cm ³ /mol) | E_{opt} (eV) | N | R_m (cm ³) | α_m ($\times 10^{-24}$ cm ³) | M |
|---------|-------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------------|-------|-----------------------------|--|-------|
| TZB | 0,95 | 5,73 | 182,28 | 31,81 | 3,08 | 2,376 | 19,327 | 7,662 | 0,392 |
| TZN | 1,00 | 4,86 | 139,09 | 28,62 | 3,21 | 2,345 | 17,172 | 6,807 | 0,400 |
| TZK | 0,86 | 4,73 | 142,95 | 30,22 | 3,23 | 2,338 | 18,075 | 7,166 | 0,402 |
| TZP | 1,05 | 5,92 | 153,15 | 25,86 | 3,28 | 2,326 | 15,387 | 6,100 | 0,405 |
| TZL | 0,93 | 5,07 | 135,24 | 26,67 | 3,35 | 2,311 | 15,771 | 6,252 | 0,409 |

5.1.1. Densidade e Volume Molar

Como todas as amostras possuem a mesma porcentagem de TeO₂ e ZnO, as alterações estruturais e variação de densidade são causadas pelo modificador adicionado. A densidade das amostras variou de acordo com a massa molar e compactação dos modificadores, conforme apresentado na Tabela 3. Também pode ser notado que os volumes molares para óxidos alcalinos estão correlacionados com o tamanho dos cátions. Para efeito de comparação, uma amostra de telurito de zinco, (70 TeO₂ – 30 ZnO), apresentou densidade de 5,211 g/cm³ e densidade molar de 26,13 cm³ /mol [77].

Os modificadores quebram as ligações das bipirâmides trigonais (TeO₄), resultando na formação de NBOs, o que aumenta a densidade das amostras e evidencia uma estrutura vítrea mais aberta. Comparando, por exemplo, as amostras TZN e TZB, onde Na e Bi possuem aproximadamente o mesmo raio iônico, a diferença na densidade molar é atribuída ao maior número de NBOs da amostra TZB.

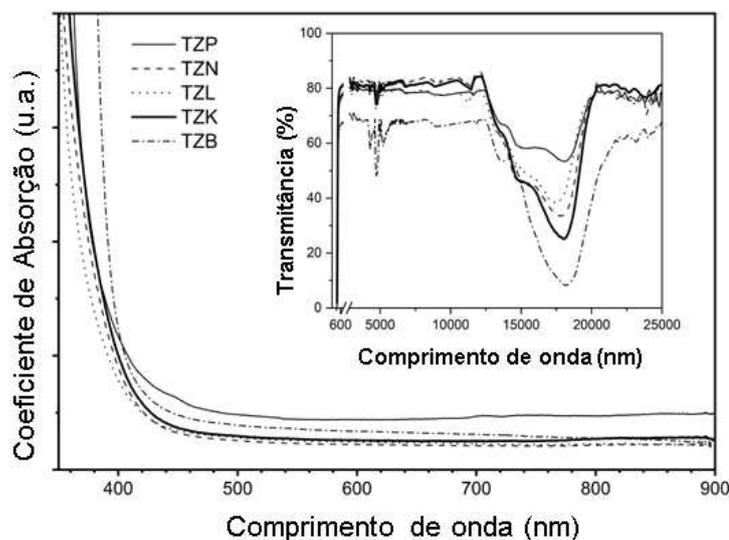
5.1.2. Espectro de absorção óptica

A Figura 22 mostra o coeficiente de absorção e foi inserida a janela óptica das amostras sintetizadas. Todas as amostras apresentam formas de linhas de absorção semelhantes, exceto a absorbância dos vidros TZB e TZP que aumenta em relação às demais amostras. Este efeito é atribuído ao aumento da concentração de centros ativos dentro da amostra vítrea [78]. Os íons Bi e Pb ativos costumam se aglomerar, formando grãos maiores que migram para a superfície da amostra. Neste ponto os íons são reduzidos a átomos neutros,

fazendo com que os colóides metálicos precipitem na matriz vítrea devido à configuração eletrônica ativa, reduzindo assim a transparência do vidro [79]. Além disso, a borda de absorção da amostra TZB mudou para um comprimento de onda maior, ou seja, para energias mais baixas. Este deslocamento indica que pode haver uma maior quantidade de NBO neste vidro, isso resulta em elétrons fracamente ligados que têm uma maior tendência à excitação em comparação com os BOs [80].

A inserção da janela óptica dos vidros na Figura 21 mostra uma ampla transparência, que é uma característica desejável para matrizes vítreas candidatas a serem dopadas com íons terras raras, abrindo possibilidades de aplicações tecnológicas. Nota-se uma sensível redução na janela óptica para o vidro TZB, o que pode ser um indicativo do aumento de NBOs nas amostras [81]. Além disso, alta transmitância (80%) foi verificada na faixa de comprimentos de onda de 800 a 2500 nm, o que está de acordo com índice de refração próximo a 2,3. Com relação à região do infravermelho médio, observa-se uma banda muito larga na região de 500 a 700 cm^{-1} (20.000 a 13.000 nm). Eles são atribuídos às vibrações de alongamento das ligações Te-O nas unidades estruturais TeO_4 [74]. A mudança para o azul em direção a números de onda mais altos em torno de 600 cm^{-1} pode ser atribuída à conversão de unidades TeO_4 em unidades estruturais TeO_3 . É uma indicação de formação de oxigênios não ligados [82]. O ombro em cerca de 670 cm^{-1} pode ser devido a vibrações Te-O em unidades estruturais TeO_3 . No caso de uma amostra de TZP, isso pode ser atribuído a vibrações de Pb-O em unidades estruturais de PbO_3 ou PbO_4 [74].

Figura 22: Coeficiente de absorção de amostras sintetizadas. Inserido: Janela Óptica de amostras sintetizadas.



O *gap* de energia óptica (E_{opt}) para a transição direta proibida foi estimado extrapolando a região linear dos gráficos para $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$ e estão listados na Tabela 3. A Figura 21 mostra a dependência linear de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ versus $h\nu$ (em unidades eV) para os vidros sintetizados. O efeito de diferentes modificadores no *gap* óptico (E_{opt}) das amostras é claramente observado. Os valores de E_{opt} variaram entre 3,08 e 3,35 eV, e estão dentro dos valores esperados para vidros de telurito [83,84], ficando acima de 3,0 eV. A amostra TZB apresentou deslocamento de *gap* para energias mais baixas. Essas variações no E_{opt} estão associadas a mudanças estruturais causadas pelos óxidos modificadores. Sabe-se que as alterações induzidas na estrutura vítrea modificam os *gaps* ópticos, pois um aumento na ionicidade dos íons oxigênio, e conseqüentemente, um aumento na densidade dos estados de energia acima da banda de valência, provoca uma redução no E_{opt} . À medida que o aumento do número de NBO resulta na incorporação de íons dos modificadores, o que facilitará o salto polaron, a condutividade aumenta e o *gap* óptico diminui [85]. Portanto, quanto maior o número de NBOs no vidro, menor o *gap* óptico.

Quando uma ligação metal-oxigênio é quebrada, um orbital de oxigênio sem ponte tem maior energia do que um orbital de oxigênio em ponte. Assim, a energia da banda de valência mudará para um nível de energia mais alto quando existir uma grande quantidade de NBOs na estrutura do vidro, assim a banda de energia será reduzida [86,87]. Valores baixos para *gap* de energia representam

maior polarizabilidade, o que torna os vidros sintetizados bons candidatos para aplicações ópticas não lineares.

A refratividade molar das amostras vítreas foi obtida pela equação (26). Em geral, a redução do *gap* óptico implica em um aumento da refratividade molar. Como as amostras foram sintetizadas com diferentes modificadores e possuem massas molares e volumes molares muito diferentes, esse parâmetro não foi analisado. A tese de que a polarizabilidade do vidro aumenta quando o *gap* óptico diminui não foi observada, o que pode estar associado à mudanças estruturais verificadas na seção 5.1.3, mas verificou-se que a amostra TZB possui a maior polarizabilidade entre todos os vidros, o que era esperado, pois já se sabe que o componente Bi_2O_3 é um modificador com alta polarizabilidade.

Resultado surpreendente foi obtido para o vidro TZK, que apresentou uma alta polarizabilidade em relação a outros modificadores.

O índice de refração dos vidros mostrou-se acima de 2,3 para todas as amostras. Em geral, o aumento do índice de refração pode ser devido ao maior teor de NBO gerado nas amostras de vidro devido à presença de diferentes modificadores, uma vez que os NBOs são mais polarizáveis que os BOs. De acordo com a literatura o índice de refração apresenta um comportamento inverso ao do *gap* óptico, esse resultado foi observado no presente trabalho e está associado a diferença estrutural e a formação de NBOs.

O critério de metalização (M) varia de 0,392 a 0,409, conforme apresentado na Tabela 3. É um indicador da natureza metálica e do comportamento da condutividade eletrônica do material [1,2] e demonstra que os vidros sintetizados possuem comportamento isolante. No entanto, a tendência decrescente no critério de metalização também indica que a característica metálica dos vidros sintetizados aumenta e o modificador que causou a alteração mais expressiva foi o Bi_2O_3 .

5.1.3. Espectroscopia Vibracional

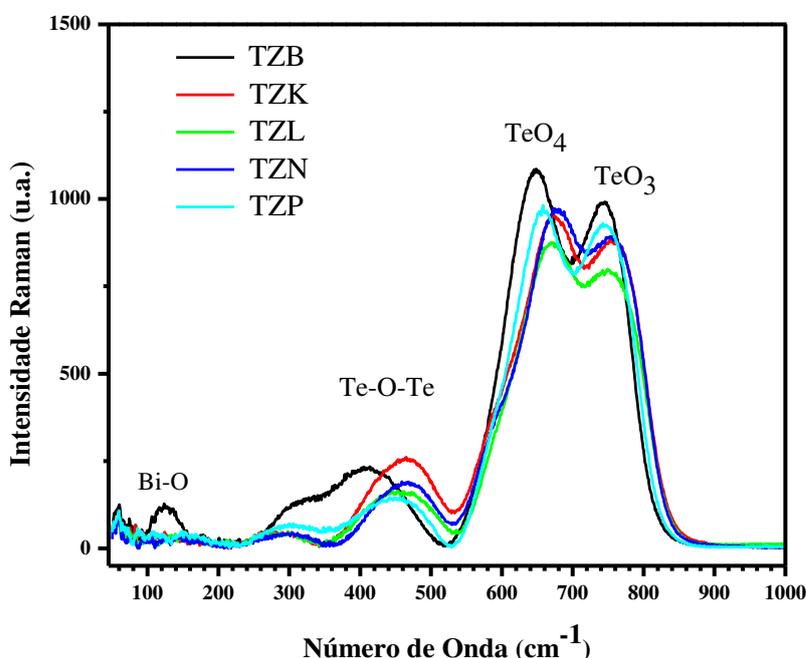
Medidas Raman foram usadas para identificar os grupos estruturais (TeO_4 , TeO_3 , Te-O-Te, etc.) que estão associados à estrutura dos sistemas de vidro telurito. Os espectros mostram mudanças estruturais nos vidros devido à adição de diferentes modificadores. As propriedades estruturais dos vidros de óxido dependem do caráter e concentração de seus constituintes. A adição de

modificadores à rede de vidro quebra as pontes Te-O-Te e produz locais de oxigênio sem pontes, ou seja, de NBOs [88].

Sabe-se que os vidros à base de dióxido de telúrio são compostos por três estruturas unitárias: **(1)** TeO_4 (tbp), as bipirâmidas trigonais; **(2)** TeO_3 (tp), as pirâmides trigonais e **(3)** as estruturas poliedrais intermediárias TeO_{3+1} .

A Figura 23 mostra os espectros Raman de todas as amostras na faixa de 100 a 1000 cm^{-1} . Todos os espectros são semelhantes, com exceção da amostra TZB.

Figura 23: Espectro Raman das amostras sintetizadas.



Foi possível observar quatro bandas típicas de vidros à base de TeO_2 . A banda em 750 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento entre Te – O na estrutura TeO_3 , a banda centradas em torno de 650 cm^{-1} , que é a banda de absorção referente ao estiramento da ligação Te – axO na bipirâmide trigonal TeO_4 . Uma banda em 470 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico das ligações Te – eqO_{ax} – Te e uma banda próxima a 280 cm^{-1} referente a presença da estrutura TeO_3 , essa menos intensa.

Para avaliar a origem das bandas, todos os espectros foram deconvoluídos com curvas gaussianas, conforme mostrado Figura 24. Detalhes dos processos de deconvolução são mostrados na Tabela 4.

Figura 24: Deconvolução das bandas Raman das amostras TZN, TZB, TZP, TZL e TZK.

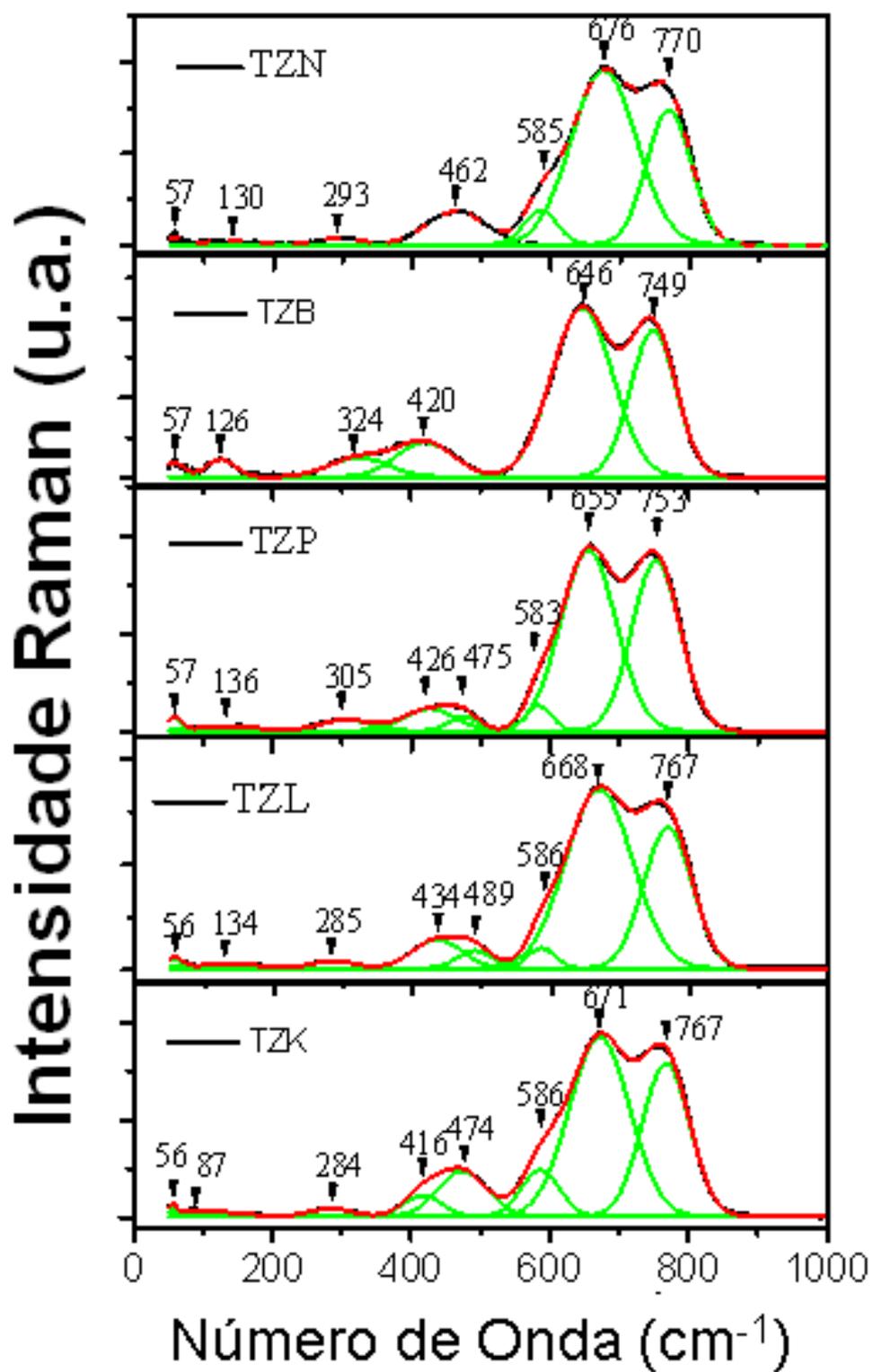


Tabela 4: Centro dos picos, largura total a meio altura (FWHM) e altura (em %) obtidos a partir do processo de deconvolução da figura 20.

| AMOSTRA | Centro (cm ⁻¹) | Largura a meia altura (cm ⁻¹) | Altura (%) |
|---------|----------------------------|---|------------|
| TZK | 56,5 | 9,5 | 0,018 |
| | 88,0 | 115,8 | 0,013 |
| | 284,5 | 59,9 | 0,017 |
| | 417,0 | 55,0 | 0,046 |
| | 474,0 | 70,5 | 0,097 |
| | 587,0 | 55,5 | 0,099 |
| | 672,0 | 87,2 | 0,38 |
| | 767,7 | 68,8 | 0,33 |
| TZB | 57,9 | 29,4 | 0,037 |
| | 126,0 | 42,2 | 0,044 |
| | 324,6 | 86,0 | 0,048 |
| | 420,1 | 82,6 | 0,086 |
| | 647,0 | 88,0 | 0,42 |
| | 749,4 | 66,1 | 0,36 |
| TZL | 56,8 | 21,9 | 0,024 |
| | 134,9 | 101,9 | 0,011 |
| | 286,0 | 61,2 | 0,019 |
| | 434,9 | 71,4 | 0,071 |
| | 489,1 | 50,4 | 0,044 |
| | 586,0 | 40,0 | 0,050 |
| | 668,6 | 96,7 | 0,44 |
| | 768,0 | 70,0 | 0,34 |
| TZN | 57,3 | 11,6 | 0,027 |
| | 130,9 | 93,8 | 0,009 |
| | 293,8 | 60,4 | 0,017 |
| | 462,7 | 83,9 | 0,086 |
| | 585,1 | 47,7 | 0,087 |
| | 676,5 | 94,2 | 0,44 |
| | 770,1 | 64,7 | 0,34 |
| TZP | 57,9 | 20,4 | 0,030 |
| | 136,0 | 93,8 | 0,011 |
| | 305,9 | 74,1 | 0,026 |
| | 426,3 | 73,6 | 0,052 |
| | 475,2 | 43,9 | 0,032 |
| | 583,2 | 38,6 | 0,058 |
| | 655,3 | 80,7 | 0,41 |
| | 753,1 | 70,1 | 0,38 |

A partir do procedimento de deconvolução, pode-se notar que algumas bandas são observadas em todas as amostras:

1) 57cm⁻¹. Todas as amostras apresentam um pico de baixa frequência em 57cm⁻¹, que segundo Sekia e colaboradores pode ser atribuído ao movimento assimétrico intramolecular das ligações Te-O, observado nos espectros Raman para α-TeO₂, [89,90]. Uma interpretação diferente, relatada por Murugan [91],

atribui a presente estrutura ao pico de Boson. O pico do bóson está associado à dispersão da luz devido às vibrações acústicas das microrregiões ordenadas dentro do vidro e a frequência pode ser correlacionada com o tamanho dessas regiões. No entanto, a forma espectral deste pico é a mesma para diferentes vidros e normalmente não depende das suas composições químicas.

2) 284 - 324 cm^{-1} . Esta região representa estruturas TeO_3^{2-} que são como ilhas isoladas da rede de vidro. De acordo com a deconvolução, as bandas para cada amostra estão centradas em 284, 285, 293, 310 e 324 cm^{-1} , e correspondem a TeO_3 (tp) com oxigênio sem ponte devido à presença dos modificadores: K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , PbO e Bi_2O_3 , respectivamente [92].

3) 462-489 cm^{-1} . As vibrações nesta região espectral são atribuídas ao alongamento simétrico ou vibrações de flexão das ligações $\text{Te} - \text{eqO}_{\text{ax}} - \text{Te}$, que são formadas por vértices compartilhados nas bipirâmides trigonais planas de TeO_4 , $\text{TeO}_{3+\delta}$ e poliedros Trigonais TeO_3 [89]. A ocorrência desta banda deve-se ao modo de flexão da asa e modos de alongamento, portanto a presença desta banda define a conectividade da rede de vidro TeO_2 . Pode ser uma assinatura da perda de conectividade devido à deformação das conexões $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ que leva a conversão de unidades TeO_4 (tbp) em unidades TeO_3 (tp) resultando na formação de NBO [93]. As distâncias da ligação do oxigênio são fortemente dependentes dos componentes modificadores, ou seja, da natureza dos óxidos modificadores, pois cada modificador possui uma forma única de ligação dependendo do valor de δ [94]. Além disso, de acordo com Hoppe et al, a quebra das ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ causa uma diminuição no número de coordenação $\text{Te} - \text{O}$ [95]. A banda em 475 cm^{-1} define a conectividade da rede, pois é uma referência ao alongamento simétrico ou vibrações de flexão das ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$. A referência [96] também atribui as bandas próximas a 500 cm^{-1} a vibrações assimétricas de $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$.

4) 583 - 586 cm^{-1} . Essa região é atribuída à estrutura da unidade principal TeO_4 , caracterizada por dois oxigênios equatoriais e dois axiais posicionados, que conectam a rede vítrea com ligações $\text{Te} - \text{eqO}_{\text{ax}} - \text{Te}$.

5) 646 - 676 cm^{-1} . Esta região é caracterizada pelo alongamento simétrico das ligações $\text{Te} - \text{eqO}_{\text{ax}} - \text{Te}$ em poliedros TeO_4 e TeO_3 [96]. A presença de um par solitário de elétrons no telúrio leva à formação de ligações $\text{Te} - \text{eqO}$ longas e

curtas. A diferença de polarizabilidade entre essas ligações pode causar uma mudança na respectiva intensidade Raman. Quanto maior a intensidade Raman menor a distorção nas unidades de TeO_4 (tbp) [4]. Foi observada a presença do TeO_4 (Li) atribuída à banda em 668 cm^{-1} e o pico centrado em 671 cm^{-1} para a amostra TZK. Sekia e colaboradores [94] associam o aumento na intensidade desta banda ao aumento na polarizabilidade das estruturas TeO_4 , ou seja, uma diminuição da distorção das mesmas. A formação dessas unidades estruturais se dá pela ruptura das ligações $\text{Te} -_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$. Esta banda corresponde a vibrações do tipo estiramento em fase contrária para as duas ligações $\text{Te} -_{\text{eq}}\text{O}$ e $\text{Te} -_{\text{ax}}\text{O}$. As diferentes mudanças na polarizabilidade para as ligações $\text{Te} -_{\text{eq}}\text{O}$ e $\text{Te} -_{\text{ax}}\text{O}$ pode contribuir para a mudança na intensidade da banda, o que explica o fato de a banda ser mais intensa na amostra TZB devido ao fato do íon Bi^{3+} ser altamente polarizável. Assim, a intensidade desta banda pode aumentar com a formação das unidades TeO_3 menos distorcidas contendo uma ligação do tipo $\text{Te} -_{\text{eq}}\text{O}^-$. Esta mudança pode estar associada ao comportamento das propriedades térmicas e também tem influência nos valores do *gap* óptico, conforme visto na seção 5.1.2.

6) 749 - 770 cm^{-1} . Região atribuída ao alongamento sem ponte de ligações TeO (NBO) em poliedros TeO_4 e TeO_3 [96]. Uma estrutura intermediária entre TeO_4 e TeO_3 , o TeO_{3+1} pode ser associado à banda centrada em torno de 750 cm^{-1} . Uma segunda interpretação considera a correlação com os modos de alongamento das ligações $\text{Te} - \text{O}^-$ e $\text{Te}=\text{O}$ contendo NBOs na pirâmide trigonal TeO_3 (tp) e poliedros TeO_{3+1} [97]. Este último não é comumente observado em vidros TeO_2 puros, uma vez que a adição de modificadores resulta na quebra das ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ na estrutura polimerizada inicial. Também transforma a bipirâmide trigonal TeO_4 (tbp) em poliedros TeO_{3+1} que possuem um NBO ou pirâmides trigonais TeO_3 (tp) com mais NBOs. A introdução de óxidos modificadores, especialmente óxidos alcalinos, óxidos alcalino-terrosos e alguns metais representativos, é conhecida por quebrar as unidades de TeO_4 em unidades de TeO_3 [91]. Essa mudança estrutural na qual ligações covalentes (BO) mais fortes são quebradas, dando origem à formação de ligações iônicas (NBOs), torna a rede vítrea progressivamente mais fraca, facilitando a incorporação de outros elementos, como dopantes [5].

Assim como na amostra TZB, a amostra TZN também apresentou picos correspondentes às estruturas TeO_4 e TeO_3 , que neste caso estão centradas em 676 e 770 cm^{-1} , respectivamente, ou seja, a amostra TZN também possui formação de NBO devido à presença do modificador Na_2CO_3 . A presença de estruturas de $\text{TeO}_3(\text{Li})$ é sugerida através do pico de 767 cm^{-1} . O pico centrado em 767 cm^{-1} indica a presença da estrutura $\text{TeO}_3(\text{K})$ e, portanto, a presença de NBO na amostra de TZK.

Bandas influenciadas pelos modificadores:

1) 87 cm^{-1} . A amostra TZK mostra uma banda larga centrada em 87 cm^{-1} atribuída a modos coletivos de estruturas locais e modos de vibração de metais pesados [98].

2) $126 - 136 \text{ cm}^{-1}$. A amostra TZN mostra uma banda larga centrada em 130 cm^{-1} , que corresponde ao movimento assimétrico intramolecular das ligações Te-O [99] como observado no espectro Raman de $\alpha\text{-TeO}_2$. A amostra TZL evidenciou ligações Te-O derivadas de $\alpha\text{-TeO}_2$ através do pico em 134 cm^{-1} .

3) $416 - 434 \text{ cm}^{-1}$. A deconvolução revelou duas bandas na região de 420 a 490 cm^{-1} : uma centrada em cerca de 420 cm^{-1} e outra centrada em cerca de 475 cm^{-1} . Elas representam a ligação $\text{Te} - \text{eq O}_{\text{ax}} - \text{Te}$ [100] e definem a conectividade da rede referente ao alongamento simétrico ou vibrações de flexão das ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$, formadas por vértices compartilhados nas bipiramides trigonais planas de TeO_4 , $\text{TeO}_{3+\delta}$ poliedros e unidades trigonais TeO_3 . Considerando a região $416 - 434 \text{ cm}^{-1}$, as bandas estão centradas em 416 , 420 , 426 e 434 cm^{-1} e são deslocadas devido à substituição das conexões $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ por K-O-Te , Bi-O-Te , Pb-O-Te e Li-O-Te , respectivamente.

A amostra TZB apresentou diferentes características no espectro Raman. A banda em 126 cm^{-1} , que foi associada ao movimento assimétrico intramolecular das ligações Te - O para as amostras anteriores, é muito mais intensa para a amostra TZB. Neste caso, é atribuído às vibrações de estiramento simétrico das ligações Bi - O [101] uma vez que estão relacionadas a vibrações de metais pesados como Bi^{3+} [102]. O ombro em 324 cm^{-1} pode ser atribuído ao movimento aniônico de alongamento simétrico de vibrações de pontes de oxigênio em um Bi-O-Bi de unidades octaédricas BiO_6 [103,104]. A banda larga

centrada em torno de 420 cm^{-1} foi deslocada para frequências mais baixas em relação aos demais espectros, isso se deve à substituição gradativa das pontes Te – O – Te pelas pontes Bi - O - Te [105].

A baixa energia de fônons do vidro à base de TeO_2 minimiza as perdas não radiativas do material, reduzindo a probabilidade de transição não radiativa dos fônons no vidro [19]. O presente trabalho evidenciou que todos os vidros sintetizados possuem baixas energias de fônons.

A baixa energia dos fônons é benéfica para aumentar a probabilidade de transição não radiativa entre dois níveis adjacentes, pois o relaxamento multifônico precisa de mais fônons para alcançar a transição não radiativa. As energias de fônons das amostras sintetizadas são mostradas na Tabela 5, evidenciando que essas matrizes vítreas são promissoras para dopagem de fontes luminescentes de banda larga no infravermelho médio e lasers sintonizáveis.

Tabela 5: Valores de energia de fônons para amostras vítreas sintetizadas.

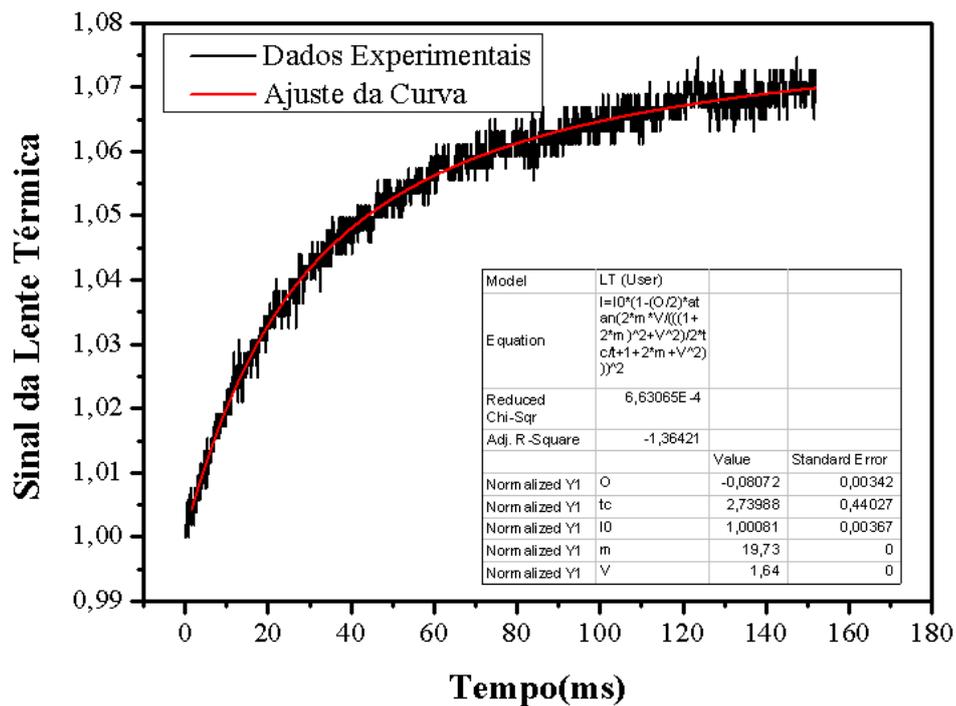
| Amostras | Energia de Fônons (cm^{-1}) |
|-----------------|--|
| TZB | 749 |
| TZP | 753 |
| TZK | 767 |
| TZL | 767 |
| TZN | 770 |

5.1.4. Lente Térmica – Resultado Preliminar

Com o objetivo de obter informações sobre as propriedades térmicas das matrizes sintetizadas algumas medidas preliminares utilizando a técnica de lente térmica foram realizadas a fim de obter dados da difusividade térmica dos vidros.

O processo de aquisição de dados foi realizado conforme descrito no Apêndice A. A Figura 25 mostra o sinal de lente térmica da amostra TZL, que assim como as amostras TZN, TZB e TZP forneceu um sinal de lente térmica convergente. Já a amostra TZK não apresentou sinal de lente térmica.

Figura 25: Sinal de Lente Térmica para amostra TZL.



Embora seja um resultado preliminar e a pretensão é repetir essas medidas, acredito que a amostra pode não ter apresentado sinal devido a sua espessura.

Através do ajuste teórico dado pela equação (33), obtemos o valor de θ e t_c , e a partir deles podemos determinar as propriedades térmicas das amostras que apresentaram sinal. A difusividade térmica pode ser diretamente obtida através da equação:

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c} \quad (33)$$

Os valores encontrados para a difusividade térmica encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Valores obtidos para Difusividade Térmica das amostras sintetizadas.

| Amostras | Difusividade Térmica |
|----------|---|
| | (x 10 ⁻³ cm ² /s) |
| TZB | 2,155 |
| TZP | 2,328 |
| TZK | - |
| TZL | 1,938 |
| TZN | 2.086 |

A difusividade térmica depende de variáveis microestruturais e composicionais, assim como das condições térmicas de fabricação do material. Para uma análise mais detalhada e uma possível indicação de aplicação, como por exemplo, um dispositivo eletro - óptico ou um meio ativo para laser de alta potência se faz necessária novas medidas de Lente Térmica a fim de obter outros parâmetros essenciais para essa análise, assim como; a relação entre a diferença de fase θ e a potência do laser de excitação P_e , pois essa relação deverá manter-se linear para nos assegurar que os resultados obtidos estão dentro dos limites do método teórico. Além disso, a aquisição de medidas complementares de Capacidade Térmica Específica (ρc) devem permitir a obtenção da Condutividade Térmica (K) e, por fim, a determinação da variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT .

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1. CONCLUSÃO

Vidros de telurito com diferentes modificadores foram sintetizados com sucesso. Os diferentes modificadores foram incorporados na matriz vítrea causando mudanças importantes em sua estrutura e, ocasionalmente, mudanças ópticas e estruturais significativas. Os vidros apresentaram excelente transparência, mas diminuíram à medida que óxidos de metais pesados foram incorporados à matriz. Sugiro que isso possa ser atribuído à aglomeração dos centros ativos de Bi^{3+} e Pb^{2+} . A janela óptica das amostras está dentro do esperado, ou seja, o que é relatado na literatura, assim como os valores de densidade, *gap* óptico e índice de refração. Embora os espectros Raman apresentem um padrão, foi possível através da deconvolução dos picos identificar algumas diferenças estruturais causadas pelos diferentes modificadores. O vidro contendo Bi_2O_3 apresentou as alterações estruturais mais notáveis em relação aos espectros Raman, possivelmente devido à presença do íon trivalente Bi^{3+} . Embora as demais matrizes apresentem um padrão no espectro, por meio da deconvolução foi possível observar alterações nos picos devido aos diferentes modificadores utilizados na síntese das amostras. A presença de NBOs foi confirmada em todas as amostras sintetizadas, o que causou diferenças nos valores de índice de refração, *gap* óptico e densidade das amostras. O índice de refração dos vidros sintetizados foi muito alto ($\sim 2,3$) combinado com as energias dos fônons $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ permitem que os vidros sintetizados atuem como um meio potencial em fibras ópticas não lineares, guias de ondas ópticas e aplicações de laser.

6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar medidas através da técnica de Z-Scan para analisar o efeito óptico não linear das matrizes sintetizadas.
- Realizar uma análise minuciosa das matrizes através da técnica de lente térmica a fim de verificar se as matrizes são de fato possíveis hospedeiras para geração laser, assim como verificar a difusividade térmica desses materiais.

O projeto inicial era sintetizar matrizes vítrea de telurito e analisá-las. Baseado nessa análise a proposta era otimizar os vidros para encontrar a melhor composição com aquele modificador, ou seja, sintetizar novas matrizes variando a concentração do modificador para encontrar a que possuísse as melhores características. Com esses dados em mãos a proposta era dopar para dar uma aplicabilidade para essa matriz. Com o início da pandemia e o fechamento do laboratório não foi possível finalizar o projeto, mas ainda durante o doutorado foram sintetizadas amostras com a matriz TZL dopadas com terras raras. Os dopantes utilizados foram Ho (Hólmio), Er (Érbio) e Yb (Ítérbio). Optou-se por esses dopantes com o intuito de investigar os mecanismos de *up conversion*. Para uma análise estatística foram sintetizadas amostras com diferentes combinações para os dopantes conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Amostras sintetizadas com combinações de dopantes.

| Matriz | Dopante |
|---------------|----------------|
| TZL | Ho |
| TZL | Er |
| TZL | Yb |
| TZL | Ho + Er |
| TZL | Ho + Yb |
| TZL | Er + Yb |
| TZL | Ho + Er + Yb |

Medidas de luminescência começaram a ser realizadas mas não foram concluídas ainda, portanto pretende-se:

- Concluir as medidas de luminescência para o conjunto de amostras dopadas.

Também foi acoplado ao forno uma bomba de vácuo para que fosse possível sintetizar vidros com atmosfera controlada. Após a inclusão de um mecanismo para controlar a atmosfera de fabricação das amostras através do vácuo, também foi produzido o mesmo conjunto da Tabela 10, mas dessa vez com atmosfera controlada (~0,42 bar). Pretende-se:

- Realizar as mesmas medidas que foram feitas para as amostras da Tabela 7 com o objetivo de comparar e verificar que os vidros

sintetizados em atmosfera controlada possuem um desempenho ainda maior para o mecanismo de *up conversion* e emissão.

Diante do resultado obtido para as matrizes sintetizadas nesse trabalho e assim como foi utilizada a matriz TZL;

- Utilizar diferentes dopantes nas outras matrizes pensando em diversas aplicações.

REFERENCIAS

- [1] G. Vijaya Prakash, D. Narayana Rao, A.K. Bhatnagar, Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses, *Solid State Commun.* 119 (2001) 39–44. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00195-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00195-8).
- [2] Y. Zhang, L. Xia, X. Shen, J. Li, G. Yang, Y. Zhou, Broadband mid-infrared emission in Dy³⁺/Er³⁺ co-doped tellurite glass, *J. Lumin.* 236 (2021) 118078. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2021.118078>.
- [3] H.O. Tekin, L.R.P. Kassab, S.A.M. Issa, C. Dias da Silva Bordon, M.S. Al-Buriah, F. de Oliveira Pereira Delboni, G. Kilic, E.S. Magalhaes, Structural and physical characterization study on synthesized tellurite (TeO₂) and germanate (GeO₂) glass shields using XRD, Raman spectroscopy, FLUKA and PHITS, *Opt. Mater. (Amst.)* 110 (2020) 110533. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2020.110533>.
- [4] Y.S. Rammah, I.O. Olarinoye, F.I. El-Agawany, A. El-Adawy, E.S. Yousef, Photon, proton, and neutron shielding capacity of optical tellurite-vanadate glass systems: Theoretical investigation, *Radiat. Phys. Chem.* 184 (2021) 109443. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSO.2021.109443>.
- [5] W.L. Fong, K.A. Bashar, S.O. Baki, M.H.M. Zaid, B.T. Goh, M.A. Mahdi, Thermal, structural and optical properties of Bi₂O₃-Na₂O-TiO₂-ZnO-TeO₂ glass system, *J. Non. Cryst. Solids.* 555 (2021) 120621. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRYSO.2020.120621>.
- [6] M.J. V. Bell, V. Anjos, L.M. Moreira, R.F. Falci, L.R.P. Kassab, D.S. da Silva, J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass, *J. Opt. Soc. Am. B.* 31 (2014) 1590. <https://doi.org/10.1364/josab.31.001590>.
- [7] C. Srinivasu, V. Sathe, A.M. Awasthi, S. Rahman, Structural and transport properties of quaternary glass system: LiF-Li₂O-SrO-Bi₂O₃, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.027>.
- [8] E.W. Aslaksen, Optical Dispersion and the Structure of Solids, *Phys. Rev.*

- Lett. 24 (1970) 767–768. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.767>.
- [9] H. Elkholy, H. Othman, I. Hager, M. Ibrahim, D. de Ligny, Thermal and optical properties of binary magnesium tellurite glasses and their link to the glass structure, *J. Alloys Compd.* 823 (2020) 153781. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.153781>.
- [10] E.R. Barney, A.C. Hannon, D. Holland, N. Umesaki, M. Tatsumisago, R.G. Orman, S. Feller, Terminal Oxygens in Amorphous TeO₂, *J. Phys. Chem. Lett.* (2013). <https://doi.org/10.1021/jz4010637>.
- [11] L.M. Moreira, V. Anjos, M.J.V. Bell, C.A.R. Ramos, L.R.P. Kassab, D.J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, The effects of Nd₂O₃ concentration in the laser emission of TeO₂-ZnO glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 58 (2016) 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.024>.
- [12] H.A.A. Sidek, S. Rosmawati, Z.A. Talib, M.K. Halimah, W.M. Daud, Synthesis and optical properties of ZnO-TeO₂ glass system, *Am. J. Appl. Sci.* 6 (2009) 1489–1494. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.1489.1494>.
- [13] J. Hrabovsky, F. Desevedavy, L. Strizik, G. Gadret, P. Kalenda, B. Frumarova, L. Benes, S. Slang, M. Veis, T. Wagner, F. Smektala, Glass formation and properties of the TeO₂-ZnO-BaO tellurite optical glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 582 (2022) 121445. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121445>.
- [14] N. Elkhoshkhany, R. Essam, E.S. Yousef, Influence of La₂O₃ on the structural, optical and thermal properties of TeO₂-ZnO-Li₂O-Nb₂O₅ glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 536 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.119994>.
- [15] S. Yin, H. Wang, A. Li, H. Huang, J. Zhang, L. Liu, Y. Zhu, Study on the Optical Properties of High Refractive Index TeO₂-PbO-ZnO-BaF₂Glass System, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/6466344>.
- [16] M.K.H. M. F. FAZNNY, M. N AZLAN, EFFECT OF LANTHANUM OXIDE ON OPTICAL PROPERTIES OF ZINC BOROTELLURITE GLASS SYSTEM, *J. Optoelectron. Biomed. Mater.* 8 (2016) 49–59.
- [17] N. Ghribi, M. Dutreilh-Colas, J.R. Duclère, F. Gouraud, T. Chotard, R. Karray, A. Kabadou, P. Thomas, Structural, mechanical and optical investigations in the TeO₂-rich part of the TeO₂-GeO₂-ZnO ternary glass system, *Solid State Sci.* 40 (2015) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.009>.
- [18] L. Dimowa, I. Piroeva, S. Atanasova-Vladimirova, N. Petrova, V. Ganey, R. Titorenkova, G. Yankov, T. Petrov, B.L. Shivachev, Synthesis, structural, thermal and optical properties of TeO₂-Bi₂O₃-GeO₂-Li₂O glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 60 (2016) 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.008>.

- [19] R.S. Kundu, S. Dhankhar, R. Punia, K. Nanda, N. Kishore, Bismuth modified physical, structural and optical properties of mid-IR transparent zinc boro-tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 66–73. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.10.141>.
- [20] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, M. Shimoda, J.R. Duclère, M. Colas, M. Belleil, J. Cornette, T. Hayakawa, C. Genevois, E. Veron, M. Allix, S. Chenu, F. Brisset, P. Thomas, New transparent glass-ceramics based on the crystallization of “anti-glass” spherulites in the Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ system, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 5086–5096. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01048>.
- [21] V. 2 Aida, K. 1; Komatsu, T. 1; Dimitrov, Thermal stability, electronic polarisability and optical basicity of ternary tellurite glasses, *Phys. Chem. Glas.* 42 (2001) 103–111. <https://www.ingentaconnect.com/content/sgt/pcg/2001/00000042/00000002/4202103>.
- [22] B. Karthikeyan, C.S. Suchand Sandeep, J. Cha, H. Takebe, R. Philip, S. Mohan, Optical properties and ultrafast optical nonlinearity of Yb³⁺ doped sodium borate and bismuthate glasses, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.2931029>.
- [23] E.. Dianov, Bismuth-doped optical fibers: a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers, *Light Sci. Appl.* (2012).
- [24] J. He, H. Zhan, A. Lin, Structural property of bismuth-doped tellurite glasses for nonlinear and Raman fiber applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 96 (2019) 109280. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109280>.
- [25] Y. Li, Q. Zhang, J. Song, X. Gao, W. Tang, A. Lu, Glass formation and spectral studies of PbO and Bi₂O₃ modified TeO₂-ZnO glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 483 (2018) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.053>.
- [26] A. Chahine, M. Et-Tabirou, J.L. Pascal, FTIR and Raman spectra of the Na₂O-CuO-Bi₂O₃-P₂O₅ glasses, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.04.010>.
- [27] O.L. Alves, A arte de fazer artes, *Perspectiva*. 3 (1986) 101.
- [28] F. Désévéday, G. Renversez, J. Troles, P. Houizot, L. Brilland, I. Vasilief, Q. Coulombier, N. Traynor, F. Smektala, J.L. Adam, Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers, *Opt. Mater. (Amst)*. 32 (2010) 1532–1539. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.016>.
- [29] C.P. Royall, S.R. Williams, T. Ohtsuka, H. Tanaka, Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest, *Nat. Mater.* 7 (2008) 556–561. <https://doi.org/10.1038/nmat2219>.
- [30] M. Ren, X. Lu, L. Deng, P.H. Kuo, J. Du, B₂O₃/SiO₂ substitution effect on structure and properties of Na₂O-CaO-SrO-P₂O₅-SiO₂ bioactive glasses

- from molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 14090–14104. <https://doi.org/10.1039/c7cp08358k>.
- [31] V.L. Kalyane, B. K. Sen, Scientometric portrait of nobel laureate Pierre-Gilles de Gennes, *Malaysian J. Libr. Inf. Sci.* 01 (1996) 13–26.
- [32] Y.B. Tian, Z.W. Zhong, S.T. Lai, Y.J. Ang, Development of fixed abrasive chemical mechanical polishing process for glass disk substrates, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 68 (2013) 993–1000. <https://doi.org/10.1007/s00170-013-4890-4>.
- [33] James E. shelby, *Introduction to glass science and technology*, 3^a, 2021.
- [34] W.H. Zachariasen, THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [35] J. Zarzycki, *Glasses and Vitreous state*, Cambridge University Press, 1991.
- [36] E.B. De Araújo, Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, *Rev. Bras. Ensino Física.* 19 (1997) 325–329.
- [37] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, New York, 1991.
- [38] M. Akerman, *Natureza , Estrutura e Propriedades do Vidro*, (2000) 1–37.
- [39] N.S. Prasad, J. Wang, R.K. Pattnaik, H. Jain, J. Toulouse, Preform fabrication and drawing of KNbO₃ modified tellurite glass fibers, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 519–523. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.069>.
- [40] G.S. Murugan, Y. Ohishi, TeO₂-BaO-SrO-Nb₂O₅ glasses: A new glass system for waveguide devices applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 341 (2004) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.006>.
- [41] S. Neov, V. Kozhukharov, I. Gerasimova, K. Krezhov, B. Sidzhimov, A model for structural recombination in tellurite glasses, *J. Phys. C Solid State Phys.* 12 (1979) 2475–2485. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/13/012>.
- [42] Masayuki Yamane Yoshiyuki Asahara, *Glass for Photonics*, 2000.
- [43] R.A.H.E.-M. Raouf A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook*, 2001. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420042085>.
- [44] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, Raman spectra of MO_{1/2}-TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 144 (1992) 128–144. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80393-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80393-X).
- [45] H. Munemura, K. Mitome, M. Misawa, K. Maruyama, Network structure of M₂O-TeO₂ (M=Li, Na, Li_{0.62}Na_{0.38}) glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 293–295 (2001) 700–704. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00773-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00773-6).

- [46] J.A. Nardi, Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos do sistema TeO₂-Li₂O-Nb₂O₅, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [47] E.F. CHILLCCE, Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda., UniCamp, 2005.
- [48] D.W. Shipp, F. Sinjab, I. Notinger, Spectroscopy, Raman; (180.5655) Raman microscopy; (300.6230) Spectroscopy, coherent anti-Stokes Raman scattering; (170.3880) Medical and biological imaging, (2017) 1–75. <http://dx.doi.org/10.1364/aop.XX.XXXXXX>.
- [49] Yunus A. Çengel - Michael A. Boles, Capítulo 10 - Espectroscopia micro-Raman, Técnicas Instrumentais Não Destrutivas Apl. a Gemas Do Rio Gd. Do Sul. (2014) 561.
- [50] Rômulo Augusto Ando, Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados, USP, 2005.
- [51] Gerhard Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, in: Mol. Spectra Mol. Struct., New York, n.d.
- [52] A. Jha, B. Richards, G. Jose, T. Teddy-Fernandez, P. Joshi, X. Jiang, J. Lousteau, Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 1426–1491. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.003>.
- [53] M. Irannejad, G. Jose, A. Jha, P. Steenson, Raman gain in modified tellurite glasses and thin films, Opt. Commun. 285 (2012) 2646–2649. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2012.01.073>.
- [54] J.S. Garcia', Bausia', LE, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy, 2005.
- [55] A.L. Galo, M.F. Colombo, Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa, Quim. Nova. 32 (2009) 488–492. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000200036>.
- [56] Giehl J.M., Estudos das Propriedades Estruturais e Ópticas de Vidros Teluritos, USP, 2011.
- [57] N.F.M. E.A. Davis, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors., 1970.
- [58] D.E.. N. F. Mott, In eletronic processes in non-crystalline materials., 1979.
- [59] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T.A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBaI glasses, Opt. Mater. (Amst). 54 (2016) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.015>.

- [60] V. Dimitrov, S. Sakka, Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1741–1745. <https://doi.org/10.1063/1.360963>.
- [61] H. A.A. Sidek, M. Hamezan, A.W. Zaidan, Z.A. Talib, K. Kaida, Optical characterization of lead-bismuth phosphate glasses., *Am. J. Appl. Sci.* 2 (2005) 1266–1269.
- [62] F. Mohd Fudzi, H. Mohamed Kamari, A. Abd Latif, A. Muhammad Noorazlan, Linear Optical Properties of Zinc Borotellurite Glass Doped with Lanthanum Oxide Nanoparticles for Optoelectronic and Photonic Application, (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/4150802>.
- [63] F. Mohd Fudzi, H.M. Kamari, A. Abd Latif, A. Muhammad Noorazlan, Linear Optical Properties of Zinc Borotellurite Glass Doped with Lanthanum Oxide Nanoparticles for Optoelectronic and Photonic Application, *J. Nanomater.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/4150802>.
- [64] M.K. Halimah, M.F. Faznny, M.N. Azlan, H.A.A. Sidek, Optical basicity and electronic polarizability of zinc borotellurite glass doped La³⁺ ions, *Results Phys.* 7 (2017) 581–589. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.014>.
- [65] J. A. Duffy, Ultraviolet transparency of glasses: A chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity., *Phys. Chem. Glas.* 42 (2001).
- [66] S.S. V. Dimitrov, Eletronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides I, *J. Appl. Phys.* 79 (1996).
- [67] B. Eraiah, Optical properties of zinc-vanadium glasses doped with samarium trioxide, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 281–285. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0651-8>.
- [68] S.C. Leandro, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS DA FAMÍLIA TeO₂-B₂O₃-(Bi₂O₃ OU WO₃), Universidade Estadual Paulista, 2018.
- [69] R.L.S. Piazzetta, Comportamento Optico e Térmico em Função da Estrutura do Sistema Vítreo TeO₂-Li₂O-ZnO., UEPG, 2015.
- [70] S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, T.M. Monro, Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres, *Opt. Mater. Express.* 2 (2012) 140. <https://doi.org/10.1364/ome.2.000140>.
- [71] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, T. Komatsu, Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K₂O-WO₃-TeO₂ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 242 (1998) 154–164. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00800-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00800-X).
- [72] E. Yousef, M. Hotzel, C. Rüssel, Effect of ZnO and Bi₂O₃ addition on linear and non-linear optical properties of tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.*

- 353 (2007) 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.009>.
- [73] H. Mohamed-Kamari, H.M. Oo, W.M.D. Wan-Yusoff, Optical properties of bismuth tellurite based glass, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 4623–4631. <https://doi.org/10.3390/ijms13044623>.
- [74] S.H. Alazoumi, S.A. Aziz, R. El-Mallawany, U.S. ad Aliyu, H.M. Kamari, M.H.M.M. Zaid, K.A. Matori, A. Ushah, Optical properties of zinc lead tellurite glasses, *Results Phys.* 9 (2018) 1371–1376. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.041>.
- [75] M.N. Azlan, · C Eevon, · M K Halimah, · R El-Mallawany, · S L Hii, Effect of Gd 3+ on optical and thermal properties of tellurite glass, *J. Theor. Appl. Phys.* 14 (2020) 137–147. <https://doi.org/10.1007/s40094-020-00370-9>.
- [76] F. M. Fudzi, H. M. Kamari, A.A. Latif, A. M. Noorazlan, Linear optical properties of zinc borotellurite glass doped with nanthanum oxide nanoparticles for optoelectronic and photonic applications., *J. Nanomater.* 8 (2017).
- [77] H. Rosmawati, S. ; Sidek, H. A. A. ; Zainal, A. T. ; Mohd Zobir, Effect of Zinc on the Physical Properties of Tellurite Glass, *J. Appl. Sci.* 8 (2008) 1956–1961.
- [78] M. Peng, C. Zollfrank, L. Wondraczek, Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/28/285106>.
- [79] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu, Linear and nonlinear optical properties of glasses doped with Bi nanoparticles, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2312–2315. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2010.11.052>.
- [80] A. Abdel-Kader, A. A. Higazy, M. M. Elkholy, Optical absorbtion studies for TeO₂-P₂O₅ and Bi₂O₃-TeO₂-P₂O₅ glasses., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2.4 (1991) 204–208. <https://doi.org.ez25.periodicos.capes.gov.br/10.1007/BF00702922>.
- [81] G. Upender, C. Sameera Devi, V. Chandra Mouli, Role of WO₃ on DC conductivity and some optical properties of TeO₂ based glasses, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3764–3769. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.024>.
- [82] S. Rada, A. Dehelean, E. Culea, FTIR and UV-VIS spectroscopy investigations on the structure of the europium-lead-tellurate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 3070–3073. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.013>.
- [83] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Opt. Mater. (Amst).* 3 (1994) 187–203. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90004-3).

- [84] A. Jha, B. Richards, G. Jose, T. Teddy-Fernandez, P. Joshi, X. Jiang, J. Lousteau, Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1426–1491. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2012.04.003>.
- [85] H. Fares, I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Férid, Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO₃ adding, *J. Non. Cryst. Solids.* 396–397 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2014.04.012>.
- [86] K. Kaur, K.J. Singh, V. Anand, Structural properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂-Na₂O glasses for gamma ray shielding applications, *Radiat. Phys. Chem.* 120 (2016) 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.12.003>.
- [87] A. Novatski, A. Somer, A. Gonçalves, R.L.S. Piazzetta, J. V. Gunha, A.V.C. Andrade, E.K. Lenzi, A.N. Medina, N.G.C. Astrath, R. El-Mallawany, Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses, *Mater. Chem. Phys.* 231 (2019) 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.078>.
- [88] M. Irannejad, G. Jose, A. Jha, P. Steenson, Raman gain in modified tellurite glasses and thin films, *Opt. Commun.* 285 (2012) 2646–2649. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.01.073>.
- [89] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, Normal vibrations of two polymorphic forms of TeO₂ crystals and assignments of raman peaks of pure TeO₂ glass, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal Ceram. Soc. Japan.* 97 (1989) 1435–1440. <https://doi.org/10.2109/jcersj.97.1435>.
- [90] A. Šantić, A. Moguš-Milanković, K. Furić, M. Rajić-Linarić, C.S. Ray, D.E. Day, Structural properties and crystallization of sodium tellurite glasses, *Croat. Chem. Acta.* 81 (2008) 559–567.
- [91] G.S. Murugan, Y. Ohishi, Structural and physical properties of a novel TeO₂-BaO-SrO-Ta₂O₅ glass system for photonic device applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 364–371. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2005.01.039>.
- [92] N. Manikandan, A. Rysanyanskiy, J. Toulouse, Thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-BaO glasses, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.003>.
- [93] A. Jha, S. Shen, M. Naftaly, Structural origin of spectral broadening of 1.5- μ m emission in Er³⁺-doped tellurite glasses, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 62 (2000) 6215–6227. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.6215>.
- [94] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, Raman spectra of MO□TeO₂ (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 168 (1994) 106–114. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90125-2).

- [95] U. Hoppe, E. Yousef, C. Rüssel, J. Neufeind, A.C. Hannon, Structure of zinc and niobium tellurite glasses by neutron and x-ray diffraction, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 1645–1663. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/9/013>.
- [96] A. Santic, A. Mogus-Milankovic, K. Furic, M. Rajic-Linaric, C.S. Ray, D.E. Day, Structural properties and crystallization of sodium tellurite glasses., *Croat. Chem. Acta.* 81 (2008) 559–567.
- [97] T. Sekiya, N. Mochida, A. Soejima, Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri- or tetra-valent cations, *J. Non. Cryst. Solids.* 191 (1995) 115–123. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00290-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00290-1).
- [98] C.A. Worrell, T. Henshall, Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 29 (1978) 283–299. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90150-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90150-3).
- [99] A.G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou, S.N. Yannopoulos, A temperature dependence Raman study of the 0.1Nb₂O₅–0.9TeO₂ glass-forming system, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 725–731. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2005.11.001>.
- [100] M. Uchida, T. Hayakawa, T. Suhara, J.-R. Duclère, P. Thomas, Raman investigation and glass-compositional dependence on blue up-conversion photoluminescence for Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-TiO₂-ZnO glasses, *Opt. Mater. Express.* 4 (2014) 823. <https://doi.org/10.1364/ome.4.000823>.
- [101] N. Gupta, A. Khanna, Glass and anti-glass phase co-existence and structural transitions in bismuth tellurite and bismuth niobium tellurite systems, *J. Non. Cryst. Solids.* 481 (2018) 594–603. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2017.12.002>.
- [102] D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, M. Seshadri, A. Balakrishna, T. Satya Krishna, Structural and luminescence properties of Dy³⁺ ion in strontium lithium bismuth borate glasses, *J. Lumin.* 132 (2012) 841–849. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2011.08.050>.
- [103] A.A. Kharlamov, R.M. Almeida, J. Heo, Vibrational spectra and structure of heavy metal oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 202 (1996) 233–240. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00192-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00192-5).
- [104] S. Hazra, S. Mandal, A. Ghosh, Properties of unconventional lithium bismuthate glasses, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 56 (1997) 8021–8025. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.8021>.
- [105] M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Durand, M. Soulis, O. Masson, T. Merle-Méjean, J.C. Champarnaud-Mesjard, Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi₂O₃–TiO₂–TeO₂ system, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3252–3259. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2006.06.016>.

- [106] R.C.C. GORDON, J. P.; LEITE, RS Moore, SPS Porto, and JR Whinnery., J. Appl. Phys. 36 (1965) 3.
- [107] R.D.S. Jun Shen, Roger D. Lowe, A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry, Chem. Phys. 165 (1992) 385–396.

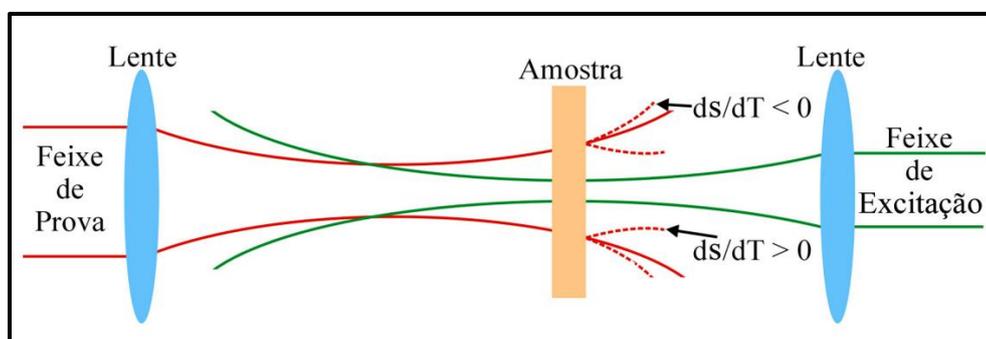
APÊNDICE A – TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DELENTE TÉRMICA

Uma verdadeira revolução no meio científico foi provocada com o surgimento do laser na década de 60. O laser possui um conjunto de propriedades muito interessantes que possibilita o desenvolvimento de novos métodos para o estudo de materiais. Uma característica muito importante é a possibilidade de obtermos uma alta densidade de potência, o que pode gerar efeitos viabilizem a determinação de propriedades térmicas e ópticas quando aplicada em determinados materiais. Algumas técnicas foram criadas com intuito de fornecer uma avaliação dos fenômenos envolvidos e assim permitir uma análise quantitativa de processos que envolvem transferência de energia e possam fornecer informações a respeito da composição do material. Assim como a aplicabilidade do mesmo.

O fenômeno consiste no fato de que um feixe, ao atravessar um material que possua absorção óptica finita gera um aquecimento causado pela absorção da radiação. Esse aquecimento produz um aumento na temperatura e provoca uma variação no índice de refração do material. Se um feixe o atravessar novamente sofrerá uma mudança de fase e poderá divergir ou convergir, dependendo do material utilizado. Esse fenômeno foi denominado de Lente Térmica [106].

Nesse trabalho foi utilizada a Técnica de Espectrometria de Lente Térmica no modo descasado. Neste caso, a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação onde a potência do laser é máxima, conforme a Figura 26.

Figura 26: Representação esquemática do efeito de Lente Térmica na configuração descasada.



A lente térmica será formada quando um laser de excitação que têm um perfil de intensidade gaussiano provoca uma variação no índice de refração e na

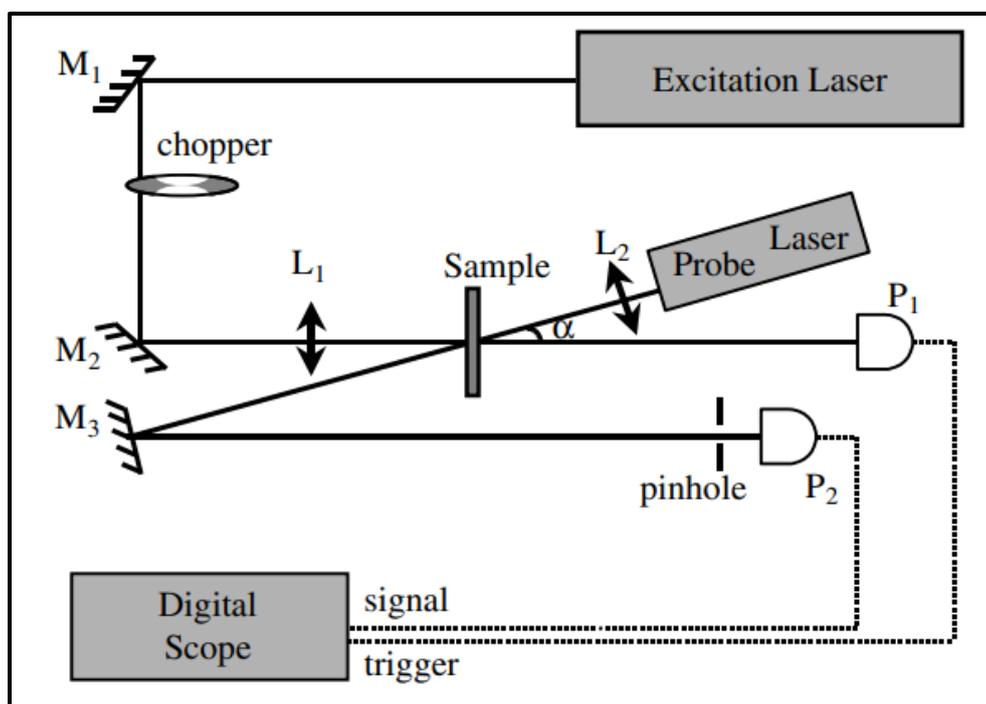
espessura da amostra causado pelo aquecimento gerado pela relaxação não radiativa das moléculas excitadas.

Nessa montagem, um segundo feixe, também gaussiano deve ser inserido de forma centralizada com o laser de excitação na região aquecida e ele poderá convergir ou divergir dependendo do material, conforme a Figura 24. Isso ocorre porque a lente formada produzirá uma variação no caminho óptico, ocasionando uma mudança de fase em sua frente de onda.

A convergência do feixe está relacionada ao sinal da taxa de variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT . Quando ds/dT for negativo a lente formada será divergente e quando for positivo teremos uma lente convergente. Com base na análise da intensidade de radiação que chega no detector conseguimos obter propriedades como: a condutividade térmica, a eficiência quântica, a variação do caminho óptico com a temperatura, entre outras.

No presente trabalho utilizou-se um esquema de montagem de Lente Térmica no modo descasado, conforme a Figura 27, usando como fonte de excitação o laser de estado sólido sintonizado em 445nm e um laser He-Ne com comprimento de onda de 633nm para provar o efeito térmico.

Figura 27: Configuração experimental da técnica de Lente Térmica no modo descasado.



O modelo proposto por Shen et al para uma configuração de feixe descasado é dado pela equação [107]:

$$I(t) = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m')^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m' + V^2} \right] \right\}^2 \quad (34)$$

A Equação (33) descreve a intensidade do feixe de prova e descreve o sinal que chega ao detector. Os parâmetros m' , que é o grau de descasamento dos feixes e V que determina a posição da amostra em que o sinal obtido é máximo, dependem da geometria da montagem e, nesse caso, possuem valores fixos.

$$m' = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2 \quad (35)$$

em que ω_p é a cintura do feixe de prova e ω_e é a cintura do feixe de excitação

$$V = \frac{Z_1}{Z_e} \quad (36)$$

em que Z_1 é a distância entre as cinturas dos feixes de prova e de excitação e Z_e é o comprimento confocal do feixe de prova.

A partir do ajuste teórico dos dados experimentais obtemos os valores de θ e t_c , o que nos permite, através da Equação (36) e conhecendo-se o raio do feixe de excitação em sua cintura (ω_e), determinar o valor da difusividade térmica (D) [107].

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (37)$$

Assim como garantir através da linearidade do gráfico da Potência x θ , que as medidas estão dentro dos limites da formulação teórica. Nesse caso a Potência é a do laser de prova.