

**Preparação e Caracterização de Vidros  
à Base de Óxido de Telúrio para  
Óptica Não Linear**

**Por**

**Raul Fernando Cuevas Rojas**

**Orientador**

**Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REVISÃO FINAL  
DA Tese defendida pelo aluno RAUL FERNANDO CUEVAS  
ROJAS E APROVADA PELA COMISSÃO TUCADORA

23/05/94

Luiz Carlos Barbosa

Tese de Mestrado apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin"  
Universidade Estadual de Campinas  
Junho de 1994

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS  
À BASE DE ÓXIDO DE TELÚRIO PARA ÓPTICA  
NÃO LINEAR**

**por**

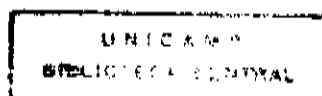
**RAUL FERNANDO CUEVAS ROJAS**

**Orientador**

**Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa**

**Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física  
Gleb Wataghin  
Universidade Estadual de Campinas**

**Junho de 1994**



UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C894P
V.	
F. N.º 15/	22513
F. N.º 2.	286/94
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/09/94
N.º CPD	

TM/958/IFGW

m

CM-00062168-2

**Este trabalho de tese contou com o apoio financeiro da  
TELEBRAS, CNPq , FINEP e FAEP**

# **DEDICATÓRIA**

**A mis padres**

**Raúl y Mercedes**

## Agradecimientos

Al Prof. Dr Luis Carlos Barbosa, a quien debo la realización de este trabajo; la oportunidad de conocer el campo de materiales vidros; su inagotable paciencia y generosidad; su permanente voluntad de enseñar, la confianza depositada, su apoyo constante y perseverante estímulo.

Al Prof Dr. Oswaldo L. Alves por su permanente disposición y ayuda en la discusión de los resultados de este trabajo y sugerencias

Al Prof. Dr. Sergio Gama por haberme permitido utilizar los ambientes y equipos de su laboratorio, y su disposición a siempre apoyar.

Al Prof. Dr. Bernardo Laks por haberme dado la oportunidad de una mejor formación.

A los colegas Ciro, Lisette y Norberto por su apoyo permanente, la disposición para el intercambio de ideas, sus sugerencias, la convivencia en el trabajo, y la amistad.

A Fabio Fajardo por desinteresado apoyo y ayuda, y a través de él al grupo de física aplicada por permitirme utilizar sus equipos de laboratorio.

A Romano y Carlos Sales por la disposición y el apoyo que me dieron en la preparación de las muestras utilizadas en este trabajo.

A Nongo, Mecha, Carmen, Cecilia y Charo por el privilegio de haber crecido con ellos y su apoyo incondicional.

A Maruja y Paulo Enrique por darme la fuerza para superar los obstáculos.

A todos aquellos que con su trabajo, apoyo y amistad contribuyeron a la realización de este trabajo de tesis.

# ÍNDICE GERAL

## Resumo

## Introdução

### CAPÍTULO 1

<b>1. Propriedades Ópticas Não Lineares em Vidros</b>	<b>2</b>
1.1 Introdução	2
1.2 Fenômenos Ópticos Não Lineares	2
1.3 Não Linearidades de Segunda Ordem	3
1.4 Não Linearidades de Terceira Ordem	3
1.5 Não Linearidades Ressonantes e Não Ressonantes	4
1.6 Avaliações Teóricas do Índice de Refração Não Linear	4
1.7 Bibliografia	9

### CAPÍTULO 2

<b>2. Modelos Estruturais para Vidros à Base de Dióxido de Telúrio</b>	<b>11</b>
2.1 Introdução	11
2.2 Modelo Estrutural de Brady	11
2.3 Modelo de Recombinação de Neov	12
2.3.1 Determinação do Número de Coordenação do Telúrio	14
2.3.2 Descrição do Mecanismo de Recombinação Estrutural	15
2.3.3 Ligação dos Poliédros e Papel do Modificador de Rede	17
2.4 Discussões	19
2.5 Bibliografia	20

### CAPÍTULO 3

<b>3 Experimental</b>	<b>22</b>
3.1 Composição dos Vidros	22
3.2 Impurezas nos Óxidos Componentes	22
3.3 Preparação dos Vidros	23
3.4 Caracterizações Físicas	24

# CAPÍTULO 4

## 4. Resultados e Discussões

25

### 4.1 Propriedades Físicas

26

#### 4.1.1 Introdução

#### 4.1.2 Resultados

26

##### 4.1.2.1 Difractometria de raios X

27

(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

27

(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

##### 4.1.2.2 Densidade, Volume Molar, Refração Molar

(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

32

(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

#### 4.1.3 Discussões

#### 4.1.4 Bibliografia

35

37

### 4.2 Propriedades Térmicas

39

#### 4.2.1 Introdução

#### 4.2.2 Resultados

39

##### 4.2.2.1 Características da Curva de Expansão Térmica

40

(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

40

(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

##### 4.2.2.2 Características das Curvas DTA

(a) Termogramas do Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

42

(b) Termogramas do Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

#### 4.2.3 Discussões

#### 4.2.4 Bibliografia

47

50

### 4.3 Propriedades Ópticas

52

#### 4.3.1 Introdução

##### 4.3.1.1 Absorção Óptica

52

##### 4.3.1.2 Dispersão do Índice de Refração

52

##### 4.3.1.3 Dispersão Material

53

#### 4.3.2 Resultados

54

(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

55

(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

#### 4.3.3 Discussões

#### 4.3.4 Bibliografia

55

71



<b>4.4 Espectroscopia Infravermelho dos Vidros a base de TeO<sub>2</sub></b>	<b>73</b>
4.4.1 Introdução	73
4.4.2 Resultados	74
4.4.3 Discussões	75
4.4.5 Bibliografia	78
<b>4.5 Índices de Refração Não Linear</b>	<b>80</b>
4.5.1 Introdução	80
4.5.2 Sistema TeO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub>	80
4.5.3 Sistema TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -PbO	80
4.5.4 Discussões	87
4.5.5 Bibliografia	87
<b>CAPITULO 5</b>	
<b>5. Conclusões e Perspectivas</b>	<b>90</b>
5.1 Sistema TeO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub>	90
5.2 Sistema TeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -PbO	90
5.3 Perspectivas Futuras	91

## RESUMO

Vidros a base de óxido de telúrio da família  $(95-X)\text{TeO}_2 - X\text{Li}_2\text{O} - 5\text{TiO}_2$  (TLT) e  $(90-X)\text{TeO}_2 - X\text{PbO} - 10\text{TiO}_2$  (PTT) com  $X = 5, 10, 15, 20, \text{ e } 25$  mol% foram preparados utilizando o método convencional e de resfriamento rápido por "quenching". Realizaram-se medidas de difração de raios X, densidade, análise térmica diferencial, dilatométrica e espectroscopia UV-Vis e infravermelha.

Propriedades como o coeficiente de expansão térmica, a temperatura de transição vítrea, estabilidade térmica e da densidade foram medidas nos dois sistemas vítreos e seus resultados são discutidos em relação à estrutura do vidro.

O modelo de Sellmeier foi utilizado para calcular a dispersão do índice de refração linear e com a técnica de Wemple calculou-se o comprimento de onda de corte e a curva de dispersão material.

O espectro óptico foi medido a temperatura ambiente na faixa entre 250 e 1500 nm e os resultados mostraram que a banda de absorção fundamental é uma função da composição e a absorção óptica é devida às transições indiretas.

O espectro infravermelho foi medido na faixa de frequências entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , e encontrou-se que a banda de absorção principal nestes vidros está relacionada à banda característica do  $\text{TeO}_2$ . Mudanças na estrutura de curto alcance originam o deslocamento dessas bandas. Os resultados foram interpretados sobre a base das forças de alargamento de cada ligação.

Todas as propriedades estudadas no sistema TLT sugerem que algum tipo de mudança estrutural poderia estar acontecendo na composição com 15 mol % do  $\text{Li}_2\text{O}$ . Por outro lado, nos vidros do sistema PTT entanto que algumas propriedades como a temperatura de transição vítrea e o coeficiente de expansão térmica sugerem que a estrutura desses vidros varia suavemente com a composição, a medida da densidade mostra que a partir da composição com 20 mol % de  $\text{PbO}$  atinge o seu ponto de saturação. as curvas DTA mostraram mais de um pico de cristalização na composição com 15 mol % de  $\text{PbO}$  e mais de uma temperatura de transição vítrea nas composições com 20 e 25 mol % de  $\text{PbO}$ .

Foram finalmente realizadas, avaliações dos valores do índice de refração não linear, segundo modelos teóricos publicados por Lines, Boling e Sheik-Bahae. Com estes índices de refração não lineares avaliados, realizamos comparações com os dados publicados na literatura sobre estes dois sistemas de vidros. Pudemos concluir que para o sistema TLT, o modelo de Lines apresentou boa concordância, enquanto que os modelos de Boling e o de Sheik-Bahae, não se adaptaram com estes dados. Para o sistema PTT, nenhum dos modelos teóricos mencionados acima, concordaram com os dados experimentais publicados na literatura. Concluiu-se que óxidos de metais pesados altamente polarizáveis como o  $\text{PbO}$  juntamente com elementos com pares de elétrons livres com alta atividade como o Te, não devem concordar com estas teorias, devido a natureza eletrônica e mesmo interação destes dois elementos na rede vítrea.

## ABSTRACT

Tellurium oxide glasses in glass system  $(95-X)\text{TeO}_2$ - $X\text{Li}_2\text{O}$ - $5\text{TiO}_2$  (TLT) and  $(90-X)\text{TeO}_2$ - $X\text{PbO}$ - $10\text{TiO}_2$  (PTT) with  $X = 5, 10, 15, 20,$  and  $25$  mol% were prepared by using a conventional and melt-quenching methods.

X-ray diffraction, density, differential thermal analyses, dilatometry, UV-Vis and infrared spectroscopy measurements were carried out.

Properties such as thermal expansion coefficient, glass transformation temperature, crystallisation temperature, thermal stability and density have been measured for two glass system and the results are discussed in relation to the glass structure.

Sellmeier's oscillator model was used to calculate the refractive index dispersion and with Wemple's technique the wavelength of the material dispersion zero and material dispersion curve has been evaluated.

The optical spectra were measured at room temperature in the wavelength range from 250 to 1500 nm and the results show that the fundamental absorption edge is a function of composition, with the optical absorption due to indirect transitions.

The I.R spectra has been measured in the frequency region  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  and the main absorption band in these glasses related to the characteristic of  $\text{TeO}_2$ . The detected shift in these bands are found to be sensitive to the glass structure. The results were interpreted on the basis of stretching force constant of each bond.

All properties studied in glass system TLT suggests that some structural change may occur at 15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$  composition. For other hand, in the glass system PTT, while some properties how the glass transformation temperature and the thermal expansion coefficient suggests that the structure of these glasses varies smoothly with composition, the density tends to saturate for higher PbO concentrations. The DTA curve showed more than one exothermic peak at 15 mol % PbO composition and more than one glass transformation temperature at 20 and 25 mol % PbO.

We have been computed non linear refractive index according to Lines, Boling and Sheik-Bahae models. The results are compared with experimental data to published for other authors.

In the TLT system, the Lines models is to accord with our results, while the Boling and Sheik-Bahae models are in disagreement. In the PTT system none models is to accord with the experimental results reported in the literature.

We are thinking that for heavy metals oxides with high polarizability as PbO together to elements with high active lone pair electron as Te, the different theoretical models are not according with experimental results because electronic nature of the elements and the effect of atomic interactions on atomic polarizabilities.

## Introdução

Vidros a base de  $\text{TeO}_2$  não receberam da literatura grande atenção quando são comparados com vidros à base de sílica, entretanto Berzilius foi o primeiro pesquisador a sintetizar no século passado vidros desta espécie. Por sua vez o primeiro trabalho citado na literatura com peso científico foi o de J. Stanwoorth em 1952, demonstrando pela primeira vez algumas de suas propriedades e suas potencialidades.

Os vidros à base de  $\text{TeO}_2$  possuem propriedades que não são interessantes somente do ponto de vista fundamental mas também importantes para aplicações práticas. Apresentam baixos pontos de fusão, altas constantes dielétricas, boa transmitância no infravermelho, altos índices de refração e uma durabilidade química relativamente alta.

As altas constantes dielétricas destes vidros devem dar razão a grandes não linearidades de terceira ordem. Por exemplo, foram obtidas susceptibilidades de terceira ordem em torno de  $8,0 \times 10^{-13}$  esu para vidros do sistema  $10 \text{Li}_2\text{O} - 10\text{TiO}_2 - 80\text{TeO}_2$ . Para o sistema vítreo  $\text{PbO} - \text{TiO}_2 - \text{TeO}_2$  a susceptibilidade de terceira ordem alcança valores em torno de  $10^{-12}$  esu. Este valor é o maior entre os vidros óxidos, até o presente momento.

Estes fatos e a boa transparência dos vidros de telúrio tornam - o um material promissor como gerador paramétrico e "shuter" óptico de picosegundo. Devido também a frequência relativamente baixa das vibrações de estiramento das ligações  $\text{Te} - \text{O}$ , os vidros de telúrio podem ser bons hospedeiros para "up conversion" da fluorescência dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , mesmo a temperatura ambiente.

Outro fator interessante a seu favor, é que, vidros de telúrio contendo apreciáveis quantidades de óxidos de metais de transição tais como óxidos de vanádio, e de ferro, apresentam condutividades elétricas com várias ordens de grandeza maiores do que vidros silicatos, boratos e mesmo fosfatos, contendo a mesma quantidade destes óxidos.

Em vista a estes fatos, o objetivo principal deste trabalho de tese de mestrado será o de sintetizar e caracterizar as duas famílias de vidros mencionadas acima, isto é, o sistema  $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$  e o sistema vítreo  $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$ . A caracterização visa somente propriedades como: ópticas, estruturais e térmicas, familiares no campo dos vidros, conforme costume da literatura especializada no assunto. Finalmente, como estes dois sistemas de vidros apresentam propriedades ópticas não lineares que são potencialmente aplicáveis no campo dos dispositivos ópticos, tentaremos comparar os dados da mesma com os dados publicados experimentalmente por métodos ópticos, as propriedades ópticas não lineares, principalmente o índice de refração não linear conforme as teorias de Boling et al, Lines e Sheik-Bahae.

No capítulo 1, apresentamos a luz do estado atual da arte das diversas teorias da óptica não linear em vidros, no capítulo 2, daremos algumas informações relacionadas com a estrutura destes vidros do ponto de vista estrutural, segundo os modelos que tentam explica-las. No capítulo 3 daremos ênfase somente com o aspecto experimental que foi seguido nos trabalhos experimentais. No capítulo 4, serão ilustrados e comentados todos os resultados experimentais, tanto das propriedades ópticas, térmicas, estruturais e comparações entre do índice de refração não linear obtidos das diversas teorias mencionadas acima. No capítulo 5 daremos as principais conclusões relacionadas com os dados experimentais e incluiremos algumas linhas de pesquisa que deverão ser seguidas deste trabalho.

## **CAPÍTULO 1**

### **1. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES EM VIDROS**

**1.1 Introdução.**

**1.2 Fenômenos ópticos não lineares.**

**1.3 Não linearidades de segunda ordem**

**1.4 Não linearidades de terceira ordem.**

**1.5 Não linearidades ressonantes e não ressonantes.**

**1.6 Avaliações teóricas das não linearidades.**

**1.7 Bibliografia**

# 1. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES EM VIDROS

## 1.1 Introdução

Com o advento do Laser, as propriedades ópticas não lineares de vidros tornaram-se de grande interesse tanto acadêmico quanto do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Os campos elétricos associados com altas intensidades dos feixes de laser podem ser tão altos que a polarização não linear do material torna-se significativa. Assim, além dos efeitos ópticos lineares como a absorção, reflexão, espalhamento, refração e dispersão, devemos considerar fenômenos ópticos dependentes da intensidade, tais como absorção de multifotons, geração harmônica, auto focalização, auto modulação de fase, conjugação de fase óptica, biestabilidade óptica e espalhamentos Raman e Brillouin.

Vidros são excelentes materiais ópticos não lineares, sendo isotrópicos, altamente transparentes sobre uma grande faixa espectral, reproduzíveis com alta qualidade óptica tanto em "bulk" como na forma de fibras ou na forma de guias de ondas planares. As duas últimas formas são de especial interesse quando o vidro apresentar altas propriedades ópticas não lineares.

No tratamento das propriedades ópticas não lineares de vidros devemos fazer uma distinção entre fenômenos como índice de refração não linear, absorção multifotons e espalhamentos Raman e Brillouin, quando o próprio vidro é o responsável pela não linearidade (efeito intrínseco) e aqueles casos quando a não linearidade são produzidas em vidros dopados com óxidos de terras raras, microcristalitos semicondutores ou dyes orgânicos quando estes efeitos são produzidos por estes dopantes e o vidro simplesmente atua como um host (efeito extrínseco).

Para os efeitos intrínsecos, a estrutura e a composição dos vidros são de grande importância no controle das não linearidades, enquanto que os efeitos extrínsecos produzidos pelos dopantes não são influenciados pela rede vítrea

## 1.2 Fenômenos Ópticos Não Lineares

Quando um intenso campo eletromagnético interage com um material vítreo ou qualquer outro material, a polarização induzida por esta interação produz respostas não lineares além de termos com maiores ordens do campo elétrico aplicado. Estas respostas não lineares são concebidas de tal forma que a estrutura eletrônica de qualquer átomo ou molécula deve ser distorcida devido a aplicação do campo elétrico, produzindo assim um momento de dipolo resultante que é ou linearmente ou não linearmente proporcional a este campo.

A polarização  $P$  induzida em um meio por intermédio de um campo elétrico  $E$  de frequência  $\omega$  é expressada pela série de potências:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E(\omega) + \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3) + \dots \quad (I.1)$$

onde  $\chi^{(n)}$  a susceptibilidade dielétrica complexa, são tensores de rank  $(n+1)$  e são relacionadas a estrutura microscópica (eletrônica e nuclear) do material<sup>1</sup>. A óptica clássica está relacionada com o termo linear de primeira ordem ou  $\chi^{(1)}$  dando razão ao índice de refração linear  $n$ , onde a absorção é proporcional a parte imaginária de  $\chi^{(1)}$ .

### 1.3 Não Linearidades de Segunda Ordem

A susceptibilidade não linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  dá origem a geração de segundo harmônico ( $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ ), mistura paramétrica ( $\chi^{(2)}(-\omega_1 \pm \omega_2, \omega_1, \omega_2)$ ) efeito Pockels ou eletrooptico ( $\chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)$ ) e a retificação óptica ( $\chi^{(2)}(0, \omega, -\omega)$ ).

No primeiro processo, um sinal óptico é gerado com o dobro da frequência do campo óptico incidente, isto é,  $\omega_1 = \omega_2$  e  $\omega = 2\omega_1$ , enquanto que no segundo processo o sinal é a soma ou diferença de duas frequências de entrada.

A não linearidade de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  é importante em materiais que não apresentem centro de inversão, que é típico de uma grande quantidade de materiais cristalinos, onde se ressalta o niobato de lítio<sup>2</sup>. Em materiais isotrópicos que possuem inversão de simetria como os vidros, a contribuição de segunda ordem desaparece na aproximação dipolar.

### 1.4 Não Linearidades de Terceira Ordem

As contribuições de terceira ordem para a polarização total são dadas por:

$$\chi_i^{(3)}(\omega_4) = \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) \times E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) \quad (I.2)$$

onde  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  e  $E_j$ ,  $E_k$  e  $E_l$  são tres campos elétricos separados, cada um tendo sua propria frequência e direção de polarização<sup>2</sup>. Processos envolvendo  $\chi^{(3)}$  são a geração de terceiro harmônico ( $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ ), espalhamentos Raman e de Brillouin ( $\chi^{(3)}(-\omega_1, \omega_2, -\omega_2, \omega_1)$ ) e um grande número de processos de mistura de tres e quatro ondas, o mais comum é a mistura degenerada de quatro ondas ( $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ ).

O efeito Kerr óptico é um processo de mistura de quatro ondas e resulta da contribuição dependente da intensidade do índice de refração. O índice de refração total é dado por:

$$n = n_o + n_2 \langle E^2 \rangle \quad (I.3)$$

onde o termo  $n_o$  é o índice de refração linear,  $\langle E^2 \rangle$  é a média quadrática do campo elétrico do feixe óptico incidente dado em esu, e  $n_2$  é o índice de refração não linear. Em unidades SI, temos:

$$n = n_o + n_2 I \quad (I.4)$$

onde  $I$  é a intensidade ( $m^2/W$ ) do feixe incidente.

Para um feixe monocromático linearmente polarizado de frequência  $\omega$  e um meio isotrópico o índice de refração não linear  $n_2$  (esu) é relacionado a parte real de  $\chi^{(3)}$  via a equação:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_o} \times \text{Re} \chi_{1111}^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) \quad (I.5)$$

As relações entre os índices de refração não lineares em unidades esu e SI são:

$$n_2\left(\frac{m^2}{W}\right) = \frac{40\pi}{cn_o} \times n_2(esu) \quad (I.6)$$

É este processo que forma as bases da auto focalização dependente da intensidade. Quatro processos físicos contribuem para esta auto focalização: eletrônico - surgindo das distorções induzidas das orbitas dos elétrons em torno do núcleo (tempos de resposta de  $10^{-14}$  -  $10^{-16}$  seg.); nuclear - variações induzidas opticamente no movimento dos núcleos dos átomos da rede vítrea (tempo de resposta  $\approx 10^{-12}$  seg); eletro estrição - campos elétricos induzem deformações (tempos de resposta  $\approx 10^{-7}$  -  $10^{-9}$  seg.) e térmicas - resultantes da absorção (tempos de resposta  $\approx 10^{-1}$  seg)

### 1.5 Não Linearidades Ressonantes e Não Ressonantes

Uma distinção a mais que devemos considerar é se a frequência  $\omega$  é ressonante ou não ressonante com uma transição eletrônica no material. Estas transições devem estar associadas com o host vítreo, no caso da absorção fundamental ou com um dopante ou mesmo defeitos.

No caso não ressonante, longe de qualquer absorção fundamental, a não linearidade óptica é predominantemente de origem eletrônica e é significativa somente para intensos campos elétricos. Estes efeitos eletrônicos exibem tempos de respostas na faixa de subpicosegundos com mínimo aquecimento, entretanto as não linearidades são pequenas.

O caso ressonante aplica-se quando o comprimento de onda de operação está na vizinhança de uma absorção fundamental. Os efeitos podem ser grandes e observável com pequenos campos ópticos. Isto ocorre proximo da borda de absorção ou ressonâncias excitônicas de muitos semicondutores, vidros dopados com microcristalitos semicondutores ou mesmo dyes orgânicos é em vidros chalcogênicos<sup>3,4</sup>. Proximo da ressonancia, parte do feixe de luz é absorvido. Isto pode levar a redistribuição dos níveis de energia dos eletrons, saturação da absorção e deslocamentos de frequências com mudanças do índice de refração.

Outro tipo de efeito ressonante ocorre quando há absorção de dois fótons. A parte imaginária das componentes de  $\chi^{(3)}$  são as que contribuem para a absorção (não linear) de dois ftons. Neste caso, um feixe de intensidade  $I$  propagando na direção  $z$  é atenuado como:

$$\frac{dI}{dz} = \alpha I - \beta I^2 \quad (I.7)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear e  $\beta$  é o coeficiente de absorção de dois ftons. Para o caso acima de um feixe linearmente polarizado propagando através do vidro:

$$\beta = \frac{96\pi^2 \omega}{n^2 c^2} \text{Im}\chi_{1111}^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) \quad (I.8)$$

As combinações lineares das componentes de  $\chi^{(3)}$  que definem  $n_2$  e  $\beta$  são dependentes da polarização do feixe incidente e da anisotropia do material.

### 1.6 Avaliações Teóricas do Índice de Refração Não Linear

Vários modelos teóricos foram propostos para se avaliar ou predizer os coeficientes não lineares de vidros<sup>5,6</sup>. Na região visível e região do infravermelho próxima, isto é, longe da ressonância, as susceptibilidades de terceira e primeira ordem são relacionadas pela regra de Miller<sup>6</sup>, definida por:

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 \times 10^{-10} (esu) \quad (I.9)$$



Assim  $\chi^{(3)}$  aumenta com o aumento do índice de refração linear. Entretanto, esta afirmativa não é correta. Do próprio formalismo de densidade de matriz da mecânica quântica e da teoria das perturbações é possível derivar expressões tanto para  $\chi^{(1)}(\omega)$  como para  $\chi^{(3)}(\omega)$  de tal modo que:

$$\chi^{(1)}(\omega) \propto \sum_n \frac{\omega_{ng}}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2)} \langle g|r|n \rangle \langle n|r|g \rangle \quad (I.10)$$

e

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) \propto \sum_{n, n', n''} \frac{\langle n|r|n'' \rangle \langle n''|r|n' \rangle \langle n'|r|n \rangle \langle g|r|n \rangle \omega_{gn''} \omega_{n''n'} \omega_{n'n} \omega_{n'n}}{\omega_{n'n}(\omega_{gn''}^2 - \omega^2)(\omega_{n''n'}^2 - \omega^2)} \quad (I.11)$$

onde o símbolo g representa o estado fundamental, n, n' e n'' representam estados excitados,  $\omega_{nn'}$  é a diferença de frequência entre os estados n e n', onde fez-se uso da notação padrão bra e ket para os elementos de matriz do operador de posição.

Note que o elemento  $\langle g|r|n \rangle$  é comum tanto para a expressão linear e não linear, indicando uma correlação entre as duas, como é sugerido pela solução clássica do oscilador anarmônico. Entretanto, para a expressão de  $\chi^{(3)}(\omega)$ , os elementos de matriz entre os estados excitados não ocorrem na expressão de  $\chi^{(1)}(\omega)$ . Isto implica que  $\chi^{(3)}(\omega)$  poderia ser diferente para dois materiais que exibem semelhantes susceptibilidades lineares.

Por outro lado, Wang<sup>6</sup> utilizando tratamento de perturbação, apresentou uma relação simples da forma:

$$\chi^{(3)} \approx \frac{[\chi^{(1)}]^2}{Nfh\omega_0} \quad (I.12)$$

onde N é a densidade dos átomos ou moléculas polarizadas, f é a intensidade efetiva do oscilador,  $\omega_0$  é a frequência média de absorção e esta expressão é aplicada no limite de longos comprimentos de onda  $\omega \ll \omega_0$ . A susceptibilidade linear é dada por:

$$\chi^{(1)}(-\omega, \omega) = \frac{e^2 N f}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (I.13)$$

onde os valores de N, f e  $\omega_0$  podem ser obtidos dos dados da dispersão para o meio.

Boling, Glass e Owyong<sup>8</sup> estenderam o modelo de Wang para um vidro isotrópico assumindo o modelo de um oscilador harmônico simples e propuseram uma relação semiempírica para o índice de refração não linear levando em conta uma aplicação consistente da correção do campo local e baseado no conceito de hiperpolarizabilidade, assumindo que um íons simples (oxigênio) domina as propriedades ópticas lineares e não lineares no vidro. Sua relação final expressada em termos do índice de refração linear,  $n_d$  na linha d do sódio e do número de Abbe,  $\nu_d$  (recíproco da dispersão do comprimento de onda do índice de refração linear do material neste comprimento de onda), é:

$$n_2(10^{-13} \text{esu}) = \frac{K(n_d^2 + 2)^2(n_d - 1)}{\nu_d [1.52 + \frac{(n_d^2 + 2)(n_d + 1)\nu_d}{6n_d}]^{1/2}} \quad (I.14)$$

onde a constante K foi obtida da fitagem de dados experimentais para vários vidros óxidos.

Este modelo assume um sistema isotrópico com somente um componente, permitindo assim determinar os índices de refração linear e não linear. Para vidros óxidos, este componente é o oxigênio. Esta fórmula apresenta precisão de 20 %, mas apresenta o inconveniente de somente ser

válida no comprimento de onda da linha d do sódio, apresentando desvios para vidros com elementos de óxidos de metais pesados, não apresentando também a dispersão e o sinal do índice de refração não linear. Embora a justificativa desta relação não seja muito rigorosa, na ausência de uma teoria exata a equação (I.14) é uma guia extremadamente útil na estimação do índice de refração não linear.

Uma formula geral foi derivada por Sheik-Bahae et.al<sup>9</sup> que por sua vez leva em conta a dispersão e a intensidade de  $n_2$  a qual é dada por:

$$n_2(esu) = K' \frac{G_2(h\omega/E_g)}{n_o E_g^4} \quad (I.15)$$

onde  $K' = 3,4 \times 10^{-8}$ ,  $E_g$  é o gap do material dado em eV e  $n_o$  o índice de refração linear. A função de dispersão  $G_2(x)$  é dada por:

$$G_2(x) = \frac{-2 + 6x - 3x^2 - x^3 - 3/4x^4 - 3/4x^5 + 2(1-2x)^{3/2} \Theta(1-2x)}{64x^6} \quad (I.16)$$

com  $\Theta(x)$  sendo a função degrau unitária. Esta equação nos mostra a interessante propriedade de que  $n_2$  escala com  $E_g^{-4}$ . Estes autores também conseguem obter uma expressão para o coeficiente de absorção de dois ftons dado por:

$$\beta(\omega) = K \frac{\sqrt{E_p}}{n_o^2 E_g^3} F_2\left(\frac{h\omega}{E_g}\right) \quad (I.17)$$

onde  $E_p$  = quasi independente do material e é  $\cong 21$  eV para muitos semicondutores do tipo CdTe, CdS, CdSe e CdSSe; e a função  $F_2$  é dada pela relação :

$$F_2(x) = \frac{(2x-1)^{3/2}}{(2x)^5} \quad (I.18)$$

Convem ressaltar que a importância do conhecimento destes dados é que uma limitação fundamental para a fabricação de chaves totalmente ópticas é a absorção de dois ftons, cujo critério vem dado por<sup>9</sup>:

$$\frac{2\beta\lambda}{n_2} < 1 \quad (I.19)$$

Esta condição é violada, por diversos sistemas de vidros como por exemplo o sistema SF6. Os autores mencionados acima apresentaram equações teóricas que podem servir de guias para este critério. Uma das mais interessantes é da forma:

$$\frac{h\omega}{E_g} \frac{G_2(h\omega/E_g)}{F_2(h\omega/E_g)} > 2\pi c_{sw} \quad (I.20)$$

onde  $c_{sw}$  é uma constante numérica da ordem da unidade, cujo valor preciso depende do esquema de chaveamento. Por exemplo, para se fabricar um filtro de Fabri-Perot,  $c_{sw} = (2\sqrt{3}\pi)^{-1}$ , enquanto que para um acoplador direcional não linear  $c_{sw} = 2$ .

Finalmente, Lines<sup>10</sup> utilizando a aproximação de orbital de ligação de dois níveis cujo modelo é o de um oscilador anarmônico sem damping dos elétrons de valência, apresenta a seguinte equação fenomenológica para  $n_2$  :

$$n_2 = \frac{3.4(n_o^2+2)^3(n_o-1)d^2}{n_o E_s^2} \times 10^{-16} \frac{cm^2}{W} \quad (I.21)$$

onde  $n_o$  é o índice de refração linear,  $d$  é a distância cátion-ânion da rede vítrea que influencia o valor de  $n_2$  dada em Å e  $E_s$  vem a ser o gap de Sellmeier dado em eV. Podemos notar que para maximizar  $n_2$  temos que maximizar  $n_o$  e  $d$  além de minimizar  $E_s$ . Isto não entra em contradição, pois, pela relação dada por Wemple<sup>11</sup> para o índice de refração linear:

$$n_o^2 = \left[ 1 + \frac{kn_e DZ_A}{E_s} \right] \quad (I.22)$$

onde  $Z_A$  é a valência formal dos ânions igual a 2 para o oxigênio,  $k$  uma constante que indica que o sistema direciona - se para a covalência,  $D$  é o fator de empacotamento atômico e  $n_e$  é o número de eletrons de valência. Podemos notar que  $n_o$  pode ser grande pelos termos da equação acima, apesar de que  $d$  também seja grande na equação anterior.

Podemos então notar que podem existir uma grande infinidade de sistemas vítreos que poderiam ser utilizados com sucesso neste campo, entretanto, devido principalmente a quebra nas regras de Miller, nem todo sistema vítreo com altos índices de refração podem ser utilizados. Entretanto, um sistema vítreo, logo salta aos olhos, os sistemas  $TeO_2-TiO_2-Li_2O$  e  $TeO_2-TiO_2-PbO$ , apresentam altos índices de refração linear e segundo trabalhos não conclusivos de Nasu et al<sup>12,13</sup>, apresentam os maiores índices de refração não lineares dentre os vidros óxidos. A tabela 1.1 ilustra de maneira dramática algumas destas propriedades destes dois sistemas segundo os autores acima citados.

Tabela 1.1 Dados experimentais de  $n_d$  e  $\chi^{(3)}$  de Nasu et al<sup>12,13</sup> medidos em 1.9  $\mu m$

Composição (mol %)	$n_d$ (589.3 nm)	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-13}$ (esu)	$n_2 \cdot 10^{-16}$ (cm <sup>2</sup> /W)
10Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -85TeO <sub>2</sub>	2.10	3.4	85.23
20Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -75TeO <sub>2</sub>	2.10	4.3	107.77
10Li <sub>2</sub> O-10TiO <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	2.20	8.0	191.42
20Li <sub>2</sub> O-10TiO <sub>2</sub> -70TeO <sub>2</sub>	2.00	3.9	102.64
10PbO-10TiO <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	2.20	37.0	1207.19
20PbO-10TiO <sub>2</sub> -70TeO <sub>2</sub>	2.27	28.0	858.08
25PbO-10TiO <sub>2</sub> -65TeO <sub>2</sub>	2.18	37.0	1229.43
10PbO-5TiO <sub>2</sub> -85TeO <sub>2</sub>	2.22	31.0	993.29
10PbO-10TiO <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	2.18	12.0	1253.04

Podemos notar que sistemas de vidros de telúrio com átomos de metais pesados e átomos de elementos de transição aumentam consideravelmente as propriedades ópticas não lineares dos mesmos. Estes resultados estão em boa correspondência com a teoria fenomenológica de Lines. A figura 1.1 abaixo, ilustra de maneira dramática dos dados experimentais de como estes sistemas de vidros não obedecem as regras de Miller, alcançando valores de suas propriedades ópticas não lineares da mesma ordem de grandeza dos vidros chalcogênicos.

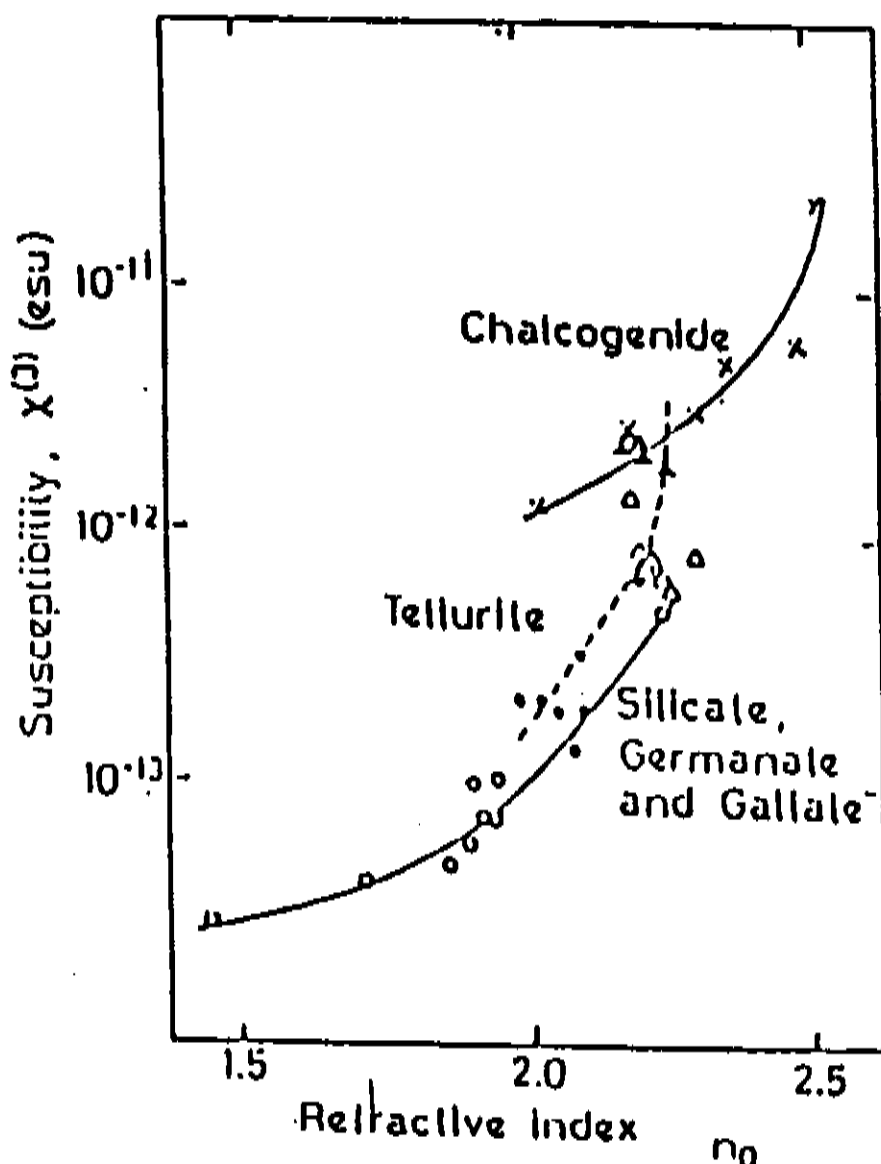


Figura 1.1 Relação entre  $\chi^{(3)}$  e  $n_0$  para vários sistemas vítreos. A dos vítreos de telúrio são mostradas em linhas tracejadas. x: chalcogenetos, ♦ sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$ , ◇ sistema vítreo  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2\text{-TiO}_2$ , • sistema vítreo  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ , ° vidros silicatos, germanatos e galatos.

## 1.7 BIBLIOGRAFIA

- (1) Yariv, A. Quantum Electronics. Third Edition. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- (2) Abouelleil, M. M. and Leonberger, F. J., J. Am. Ceram. Soc. 72, 1311, 1989.
- (3) Shen, Y. R. The Principles of Nonlinear Optics. John Wiley & Sons, New York, 1984
- (4) Glass, A. M., Science, 235, 1003, 1987.
- (5) Glass, A. M., Appl. Opt. 26, 211, 1987.
- (6) Wang, C. C., Phys. Rev. B2, 2045, 1970.
- (7) Fournier, J. T. and Snitzer, E., IEEE J. Quant. Elect. QE-10, 473, 1974.
- (8) Boling, N. L., Glass, A. J. and Owyong, A., IEEE J. Quant. Elect. QE-14,601, 1978.

- (9) Sheik-Bahae.M., Hagan. D. J. and Van Stryland. E. W.,Phys. Rev. Lett. 65, 96, 1990.
- (10) Mizrahi. V., DeLong, K. W., Stegeman, G. I., Saifi. M. A., and Andrejco. M. J., Opt. Let. 14, 1140, 1989.
- (11) Lines, M. E., Phys. Rev. B43(14), 11978, 1991.
- (12) Wemple, S. H. and DiDomenico, Jr., Phys. Rev. B3(4), 1338, 1971.
- (13) Nasu, H., Matsushita, O., Kamiya, K., Kobayashi., H., and Kubodera., K., Glasses, J. Non-Cryst. Sol. 124, 275, 1990.
- (14) Nasu., H., Uchigaki, T. Kamiya, K, Kambara H. and Kubodera K, Jpn. Appl. Phys. 31, 3899 (1992)

## **CAPÍTULO 2**

### **2. MODELOS ESTRUTURAIS PARA VIDROS À BASE DE DIÓXIDO DE TELÚRIO**

#### **2.1 Introdução**

#### **2.2 Modelo Estrutural de Brady**

#### **2.3 Modelo de Recombinação Estrutural de Neov**

##### **2.3.1 Determinação do Número de Coordenação do Telúrio**

##### **2.3.2 Descrição do Mecanismo de Recombinação Estrutural**

##### **2.3.3 Ligação dos Poliédros e Papel do Modificador de Rede**

#### **2.4 Discussões**

#### **2.5 Bibliografia**

## 2. MODELOS ESTRUTURAIS PARA VIDROS À BASE DE DIÓXIDO DE TELÚRIO

### 2.1 Introdução

A síntese de vidros a base de óxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) por J.E. Stanworth<sup>1</sup>, criou a possibilidade de obter vidros a partir de um composto cuja estrutura era totalmente diferente do que aqueles obtidos a partir da sílica e que apresentavam propriedades muito interessantes desde o ponto de vista fundamental e tecnológico<sup>1</sup>.

Os estudos estruturais destes vidros foram iniciados por G. Brady<sup>2</sup>, o mesmo que baseado no estudo cristalográfico do  $\text{TeO}_2 - \beta^3$ , propoz um modelo para a estrutura destes vidros que contradizem as regras estabelecidas por Zachariasen<sup>4</sup> no sentido em que somente triângulos e tetraedros de oxigênio poderiam formar vidro. Nos anos seguintes o interesse que despertaram os vidros a base de telúrio fez com que se aprofundassem o estudo da estereoquímica<sup>5,6</sup>, do  $\text{TeO}_2$  e da cristalografia<sup>7,8,9,10</sup> das diferentes formas deste composto, isto é, a forma  $\text{TeO}_2 - \alpha$  com suas unidades estruturais unidas pelos vértices e a forma  $\text{TeO}_2 - \beta$ , onde as unidades estruturais são unidas pelos lados.

Baseado nos resultados dessas pesquisas Neov, et al<sup>11</sup>, propuzeram o modelo de recombinação estrutural para explicar a estrutura de curto alcance nos vidros com alta concentração de  $\text{TeO}_2$ , retomando os critérios de Zachariasen<sup>4</sup>.

Neste capítulo apresentamos as principais idéias dos modelos apresentados por G. Brady<sup>2</sup> e Neov et, al<sup>11</sup>, pois estas propriedades estruturais influenciam fortemente as propriedades ópticas não lineares destes sistemas vítreos.

### 2.2 Modelo Estrutural de Brady

Tendo como referência os estudos estruturais do  $\text{TeO}_2$  cristalino de Ito e Sawada<sup>3</sup>, e baseado em seu estudo de difração de raios - X do vidro de Telúrio - Lítio, em 1957 Brady publicou seu trabalho<sup>2</sup>, afirmando que só adicionando um óxido modificador numa quantidade mínima de 10 mol% ao  $\text{TeO}_2$  seria possível observar alguma tendência para a formação vítrea.

A partir da difratometria de raio - X fazendo a transformada de Fourier do espectro de difração obtido experimentalmente, calculou-se a função distribuição radial (FDR) e de sua análise concluiu-se :

- A presença de dois picos na função distribuição radial FDR ( $P_1 = 1.91 \text{ \AA}$  e  $P_2 = 2.75 \text{ \AA}$ ) a distâncias equivalentes e com igual número de vizinhos mais próximos ao telúrio como no cristal, prova a existência da coordenação octaedral na estrutura vítrea do óxido de telúrio.
- A estrutura do  $\text{TeO}_2$  no estado vítreo, energeticamente não é muito diferente da estrutura cristalina.
- O caráter parcialmente iônico necessário para balancear a carga dos íons  $\text{Li}^+$  na estrutura, origina um arranjo menos rígido dos octaedros.

Estes resultados entravam em contradição com as regras de Zachariasen<sup>4</sup>; pois segundo este pesquisador, somente triângulos e tetraedros de oxigênio podem formar vidros com energias comparáveis à sua forma cristalina, porém, Brady<sup>2</sup> argumentou que só uma mudança maior no esquema de valência do telúrio poderia explicar a coordenação octaedral no vidro.

Além disso, afirmou que a grande distorção originada na rede cristalina devido a simetria, poderia gerar uma estrutura energeticamente muito parecida com aquela que apresenta-se no estado vítreo, onde só existe ordem de curto alcance, e por causa dos íons de  $\text{Li}^+$  adicionados, alguns dos oxigênios não são compartilhados pelos átomos de telúrio, mas originam ligações iônicas com o  $\text{Li}^+$ .

Num esforço por interpretar a estrutura vítrea á luz de seus resultados, sugeriu que se no cristal cada octaedro compartilha lados com mais outros três octaedros, então o processo de transformação ao estado vítreo deve estar vinculado com a quebra desses lados, e para cada lado quebrado um oxigênio deve ser introduzido pelo óxido modificador para completar o octeto dos dois cátions envolvidos.

Por sua vez, encontrou -se logo uma aparente contradição, devido a que como na estrutura cristalina 4 octaedros compartilham 3 lados, segundo o modelo de Zachariasen a razão molar mínima de  $\text{Li}_2\text{O}/\text{TeO}_2$  para uma quebra de todos os lados seria de  $3/4$ ; mas na verdade, segundo Brady esta razão mínima deveria ser  $1/10$ .

Ele justificou seu resultado considerando a presença de cristalitos dentro da matriz vítrea do tamanho de uma molécula. Como existem 8 moléculas na célula unitária, a razão molar efetiva de  $\text{Li}_2\text{O}/\text{TeO}_2$  deve - se dividir por 8, isto é:

$$3/4 \times 1/8 \sim 1/10$$

a qual é rigorosamente a mínima razão molar necessária para a formação de vidros.

### 2.3 Modelo de Recombinação Estrutural de Neov

O modelo de recombinação estrutural sugerido por S. Neov et al.<sup>11</sup>, tem como objetivo apresentar um modelo estrutural apropriado que permita ilustrar as principais mudanças que ocorrem na estrutura do óxido de telúrio quando o mesmo transforma - se em vidro.

Com este propósito os problemas a serem estudados são:

- 1.- Determinação do estado de coordenação do átomo de telúrio no poliedro de coordenação.
- 2.- Determinação do mecanismo de incorporação do modificador.
- 3.- Estabelecimento do mecanismo de acoplamento dos poliedros com os quais constroi-se a rede dos vidros de telúrio.

O modelo foi projetado supondo que o principal formador desta família de vidros necessita de um modificador para se transformar no estado vítreo.

O estudo foi baseado no sistema  $80 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ Li}_2\text{O}$ . (mol%). Fez - se uso da técnica da difração de neutrons para evitar os erros devido às grandes diferenças entre os fatores de espalhamento do Te e do O.

O espectro de difração medido experimentalmente, permite o calculo da Função de Distribuição Radial (F.D.R.), e sua interpretação é o ponto de partida para atingir os objetivos planejados.

Asumindo o modelo de difusão estrutural, fez- se a comparação da F.D.R. experimental com a F.D.R. projetada teoricamente. Na figura 2.1, podemos ter alguma idéia das curvas esboçadas por Neov et al. que seguem este modelo estrutural, onde vemos em:



- (a) a curva FDR de uma amostra quasi cristalina de  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- (b) a curva FDR de uma amostra quasi cristalina de  $\text{TeO}_2$ .
- (c) a curva F.D.R. total para a amostra  $0.8 \text{ TeO}_2 - 0.2 \text{ Li}_2\text{O}$ .

Na figura 2.2, temos a FDR da amostra do vidro TL-20 de Neov, onde A é a curva experimental e B é a curva modelo.

A comparação das curvas experimental e teórica fez-se só até distâncias menores do que 7 Å, isto é, dentro de uma esfera que contem muitas unidades estruturais, as quais desempenham uma importante representação estereoquímica na transição vítrea.

A F.D.R. apresenta dois picos bem definidos em  $P_1 = 1.93 \text{ \AA}$  e  $P_2 = 2.90 \text{ \AA}$ .  $P_1$  deve - se às distâncias mais curtas  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}} + \text{eq}$  na unidade estrutural básica, onde ax : ligação axial e eq : ligação equatorial.  $P_2$  deve-se principalmente às seis distâncias O - O, e concorda exatamente com o segundo pico da FDR da amostra quasi cristalina do  $\text{TeO}_2 - \alpha$ .

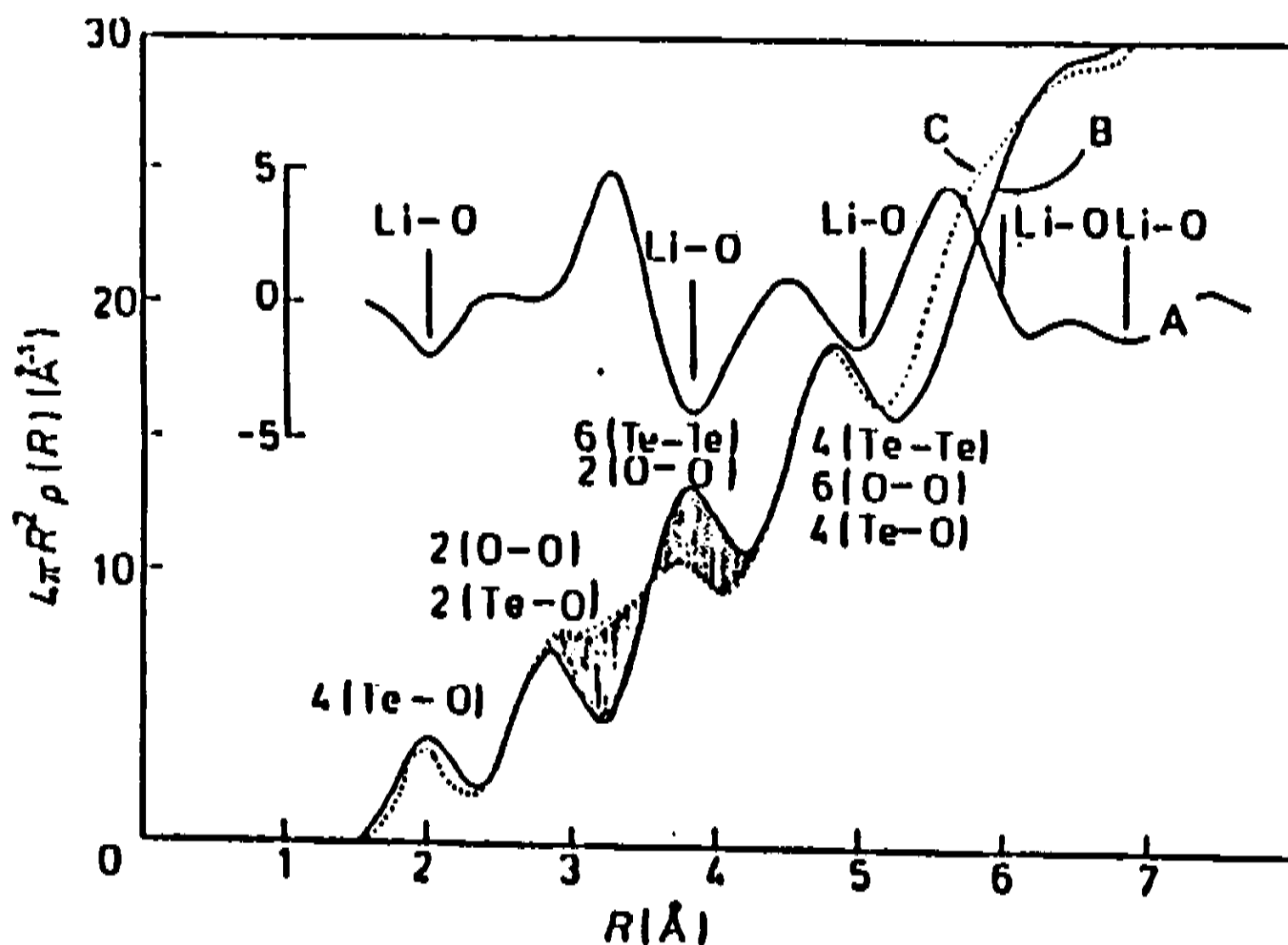


Figura 2.1. Curvas teóricas (a) de uma amostra de  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b) de uma amostra quasi cristalina de  $\text{TeO}_2$  e (c) FDR total para uma amostra  $0,8 \text{ TeO}_2 - 0,2 \text{ Li}_2\text{O}$ .

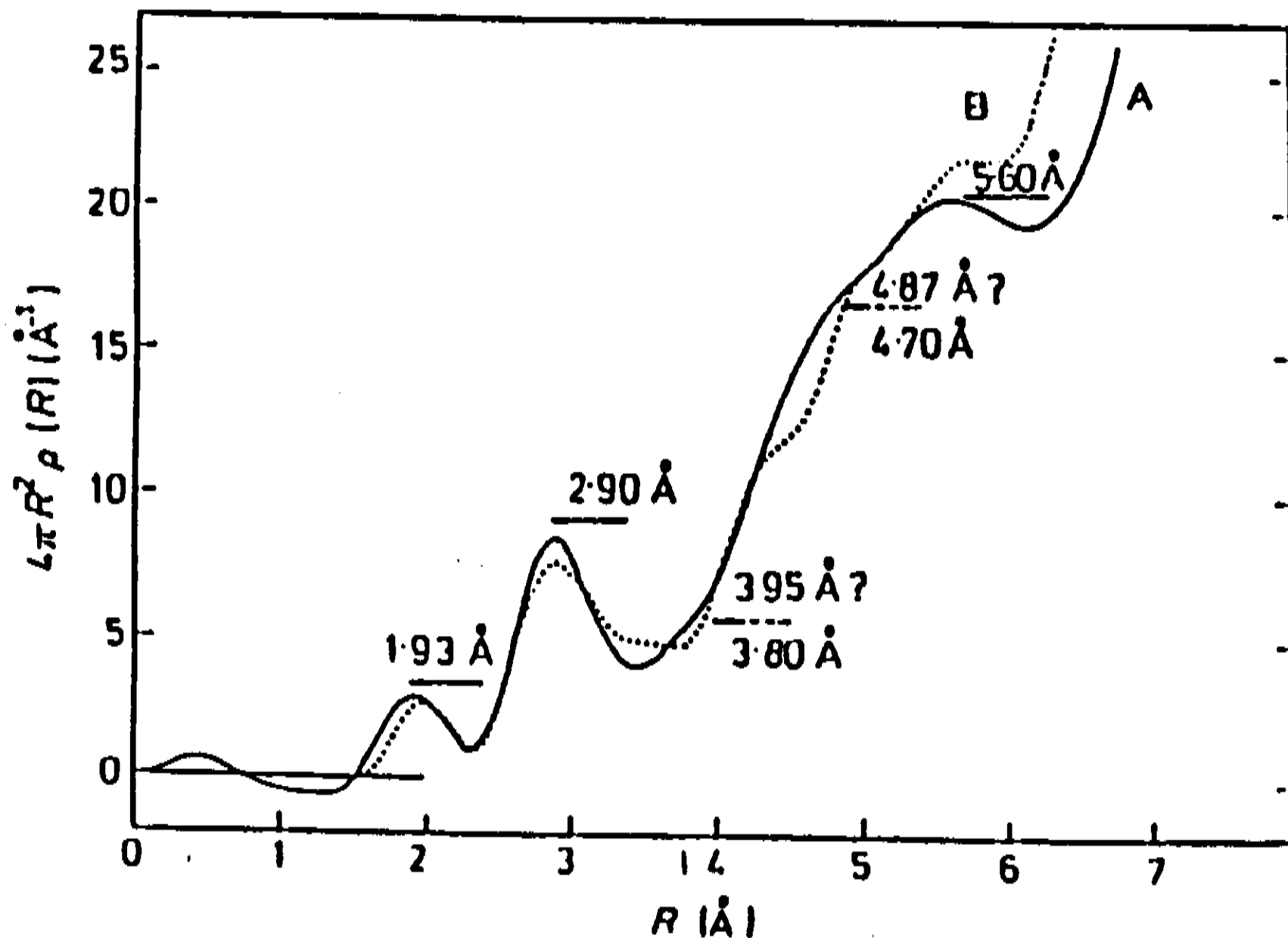


Figura 2.2. Curvas de FDR experimental em (A) e curva modelo em (B)

### 2.3.1 Determinação do Número de Coordenação do Telúrio

A determinação do número de coordenação pela comparação entre a curva experimental e teórica na construção de um modelo estrutural consistente é mais exata que a identificação direta das áreas dos máximos na F.D.R., porque a presença de muitas e diferentes distâncias interatômicas podem alterar o valor do número de coordenação.

Dado que a origem do primeiro pico deve -se ao arranjo das distâncias Te - O é possível calcular diretamente o número de coordenação do átomo de telúrio. Como nas duas modificações polimórficas do óxido de telúrio o cálculo indica a presença de quatro átomos de oxigênio em torno do átomo de telúrio pode - se definir a primeira esfera de coordenação com distâncias entre 1,90 Å e 2,0 Å.

A ausência, neste experimento, do segundo pico encontrado por Brady<sup>2</sup> a uma distância de 2,75 Å, levou a conclusão que o poliedro de coordenação básico sob o qual construiu - se a rede vítrea do TeO<sub>2</sub> é uma bipirâmide TeO<sub>4</sub> com aproximadamente as mesmas distâncias como no TeO<sub>2</sub> - α mas com uma média um pouco menor do que 2,0 Å ; no vidro R<sub>Te</sub> - O < 2,0 Å e no cristal R<sub>Te</sub> - O = 2,0 Å.

### 2.3.2 Descrição do Mecanismo de Recombinação Estrutural

A diferença entre a distância média Te - O do material cristalino e vítreo pode ser devida a três causas:

- 1.-Existe preservação das bipirâmides  $\text{TeO}_4$  como no  $\text{TeO}_2 - \alpha$  mas com uma presença considerável de unidades  $\text{TeO}_3$  para as quais  $R_{\text{Te-O}} < 2,0 \text{ \AA}$ , conforme ilustra a figura 2.3c
- 2.-Uma grande parte das ligações axiais das unidades  $\text{TeO}_4$  são estiradas acima de  $2,3 \text{ \AA}$  de tal forma que produz - se a coordenação  $3 + 1$  para o átomo de telúrio e pela deformação do poliedro as três ligações restantes mantem - se a uma distância  $R_{\text{Te-O}} < 2,0 \text{ \AA}$ , como ilustra a figura 2.3b.
- 3.-Ocorre uma transformação estrutural que consiste no reagrupamento de uma parte das bipirâmides trigonais em tetraedros com os quais o átomo de telúrio novamente tem coordenação 4 em relação ao telúrio mas com três ligações equatoriais estáveis com  $R_{\text{Te-O}} < 2,0 \text{ \AA}$ .

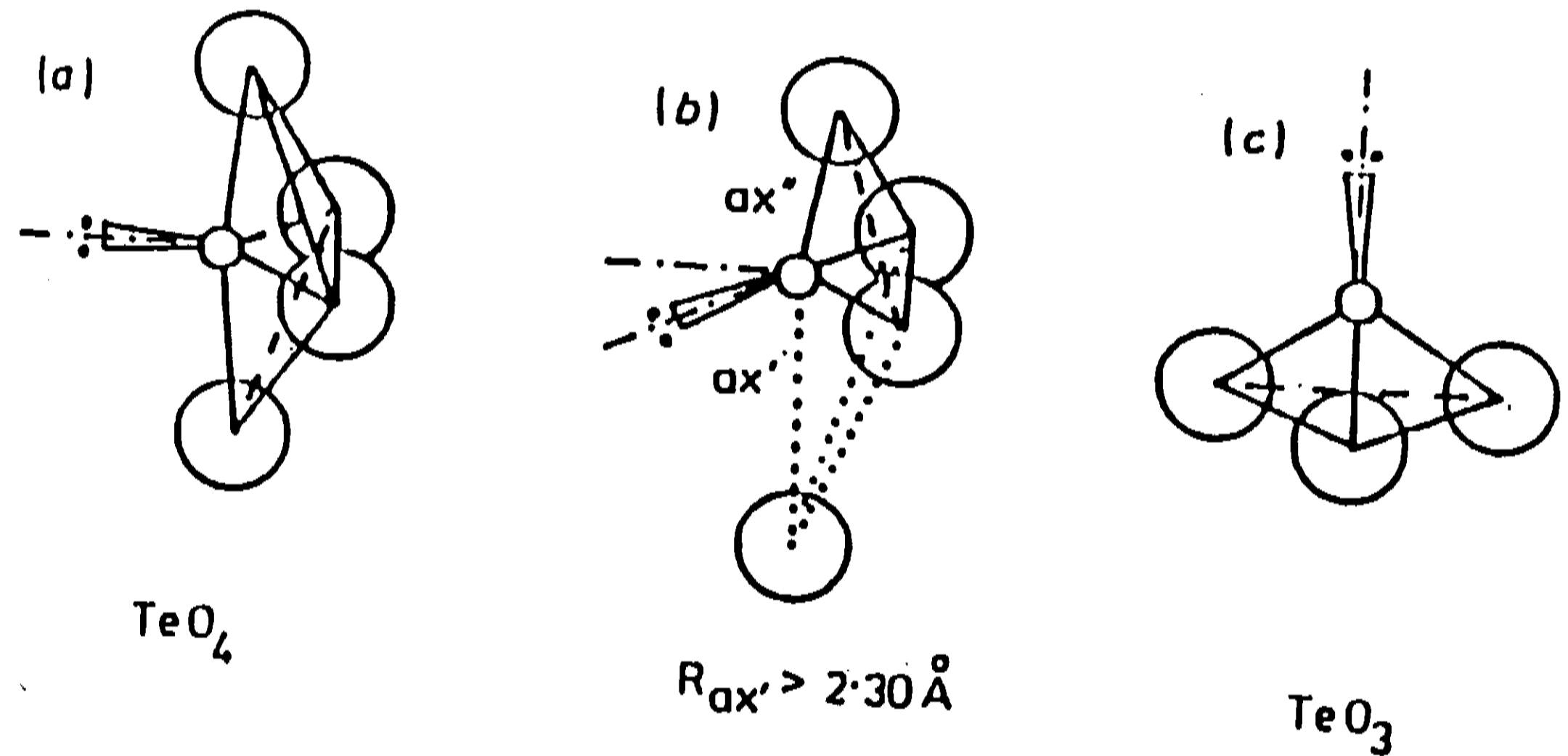


Figura 2.3. Coordenação dos átomos de oxigênio em torno do átomo de telúrio. Tipos de estrutura abertas com número de coordenação (a) 4, (b)  $3 + 1$ , (c) 3, respectivamente.

A primeira causa é quase totalmente excluída porque a formação de uma grande quantidade de unidades  $\text{TeO}_3$  estimularia o desenvolvimento de estruturas por zonas nas quais não haveria formação vítrea e pelo número de coordenação observado.

A segunda causa não é improvável, porém a ausência de uma contribuição notável na FDR da ligação axial de longo alcance permitiu excluir esta possibilidade.

Portanto, a terceira causa constitui - se no mecanismo de recombinação estrutural o qual concorda com os critérios de vitrificação.

Neste modelo, alguns íons de oxigênio do  $\text{Li}_2\text{O}$  penetram nas regiões com atividade estrutural, ocupando a terceira posição para formar uma bipirâmide trigonal e completar o poliedro de coordenação.

A formação de uma nova ligação da origem a:

- uma mudança local na posição dos átomos que contribuem à FDR.
- uma mudança no ângulo  $\text{Te} - \text{ax O} - \text{eq Te}$ .

Alem disso, algumas das ligações axiais separam - se conforme ilustra a figura 2.4a e novamente a coordenação dos átomos de telúrio é 4; com três átomos na posição equatorial e um na posição axial. Nesta situação a nova unidade  $\text{TeO}_4$  pode ser tratada como um tetraedro com quatro oxigênios nos vértices e nem todas as ligações axiais separam - se por causa da pouca quantidade de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

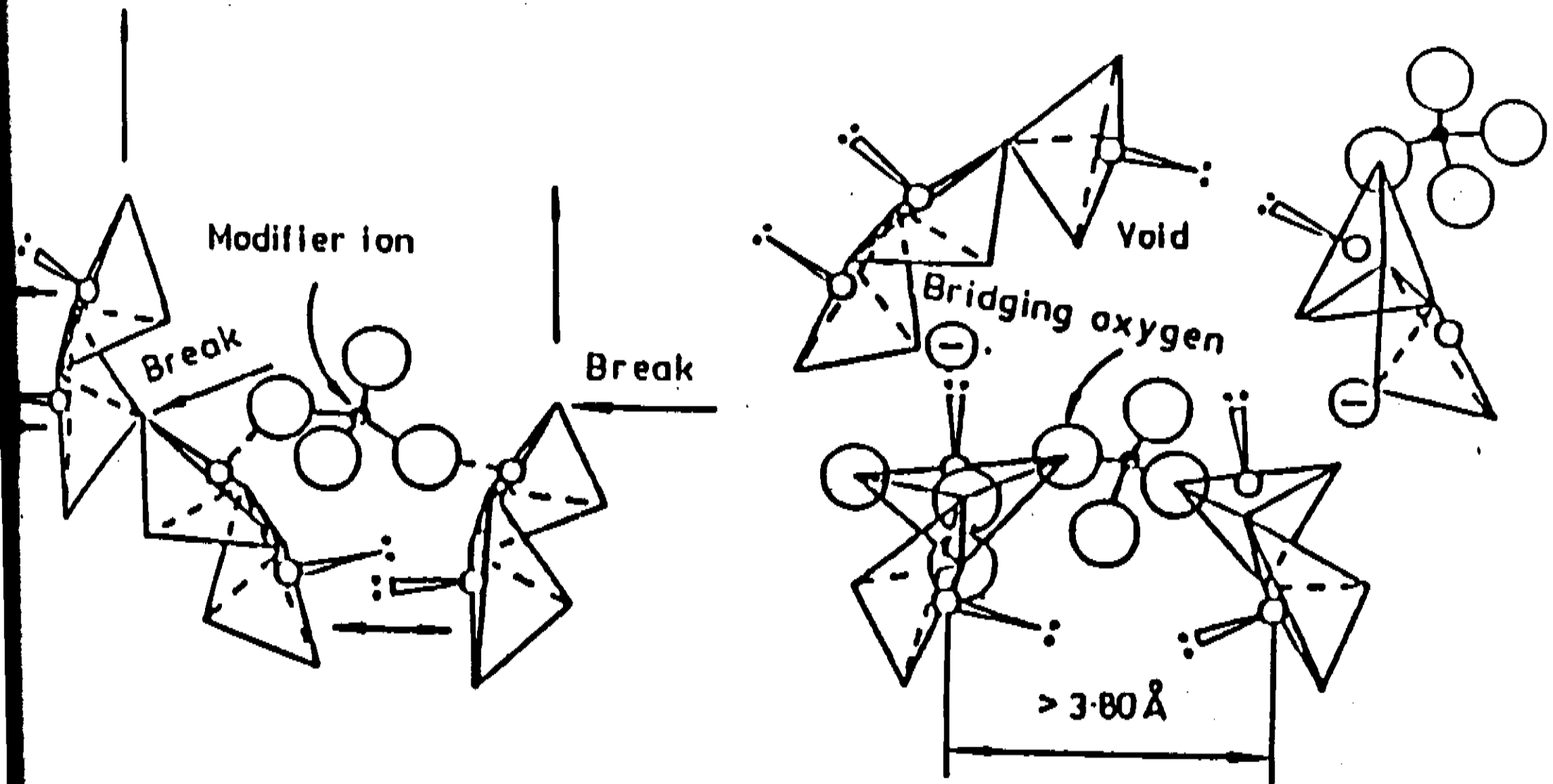


Figura 2.4. Incorporação do modificador na rede do  $\text{TeO}_2$

Por sua vez, na coordenação 4, observada para o átomo de telúrio na configuração tetraédrica, foram encontradas as distâncias mais curtas  $\text{Te} - \text{O}$ , mas quando as distâncias  $\text{O} - \text{O}$

são aproximadamente 3,0 Å, a maior dimensão dos íons  $\text{Te}^{4+}$  e  $\text{Te}^{6+}$ , impede que se produza uma vizinhança tetraédrica ideal, já que a condição geométrica  $R_{\text{Te}}/R_{\text{O}} = 0,22$  não é satisfeita. Neste caso as distâncias O - O são maiores do que 3,2 Å.

O melhor acordo entre as FDR calculada e experimental obteve-se para distâncias menores do que 3,0 Å assumindo-se que 40 % das bipirâmides  $\text{TeO}_4$  passam pelo reagrupamento estrutural.

Para  $R > 3$  Å a curva c da figura 2.1, foi submetida a transformação linear  $R_i = R_j + 0,1 R_j$ , e a nova FDR obtida é a curva B da figura 2.2.

### 2.3.3 Ligação dos Poliédro e Papel do Modificador de Rede

O pico  $P_2$  nos da informações sobre a ligação com a segunda unidade estrutural. Na figura 2.1, pode - se observar que o segundo pico deve - se às seis distâncias O - O oferecendo - nos informações acerca da ligação de dois poliédros.

Concordando com o modelo proposto por Neov et al.<sup>11</sup>, a figura 2.5 ilustra com sucesso a ligação dos poliédros a curto alcance. Este modelo se constroi, levando em conta o fato que a ligação lado - lado como no caso do  $\text{TeO}_2 - \beta$ , conforme ilustra a figura 2.5, produz uma rede muito estável; pelo contrário, a ligação vértice - vértice como no caso  $\text{TeO}_2 - \alpha$ , assegura uma maior mobilidade do poliédro com relação a rotação.

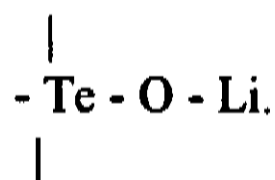
Por analogia com os vidros de sílica, variando o ângulo  $\text{Te} - \text{ax} \text{O} - \text{eq} \text{Te}$ , pode - se obter uma rotação arbitrária mas esta mudança estrutural é insuficiente para produzir a transição vítrea.

Levando em conta que a ligação  $\text{Te} - \text{O}$  é intensamente covalente e que a unidade  $\text{TeO}_4$  é estereoquimicamente ativa pelo lado dos elétrons livres ("lone pair"), o mecanismo de formação vítrea para os vidros de telúrio apresenta outra característica quando incorpora - se a um modificador de rede.

O modificador ocupa os espaços vazios ("voids") da rede e interage dentro das regiões com atividade estrutural entre duas cadeias ou camadas, quebrando uma parte destas; isto acontece quando um átomo de oxigênio do poliédro  $\text{LiO}_4$  passa ao poliédro  $\text{TeO}_4$  pelo lado do par de elétrons livres "lone pair".

Em geral, a ação do modificador de rede contribui às seguintes interações estereoquímicas:

- 1.- Presença de "voids" e defeitos entre duas cadeias ou camadas.
- 2.- Interação ativa dos átomos de oxigênio do  $\text{Li}_2\text{O}$  com o par de elétrons livres estereoquimicamente ativos do átomo de telúrio, originando uma intensa ligação ionico-covalente do tipo



- 3.- Rompimento das cadeias, com uma intensa criação de defeitos na estrutura vítrea e uma deformação considerável das distâncias maiores que 3.5 Å.
- 4.- Forte influência sob o ângulo  $\text{Te} - \text{ax} \text{O} - \text{eq} \text{Te}$  entre dois poliédros.

O mecanismo de incorporação do modificador sugerido é capaz de explicar as principais mudanças estruturais na ordem de curto alcance, que são necessárias para a vitrificação de uma amostra rica em  $\text{TeO}_2$ .

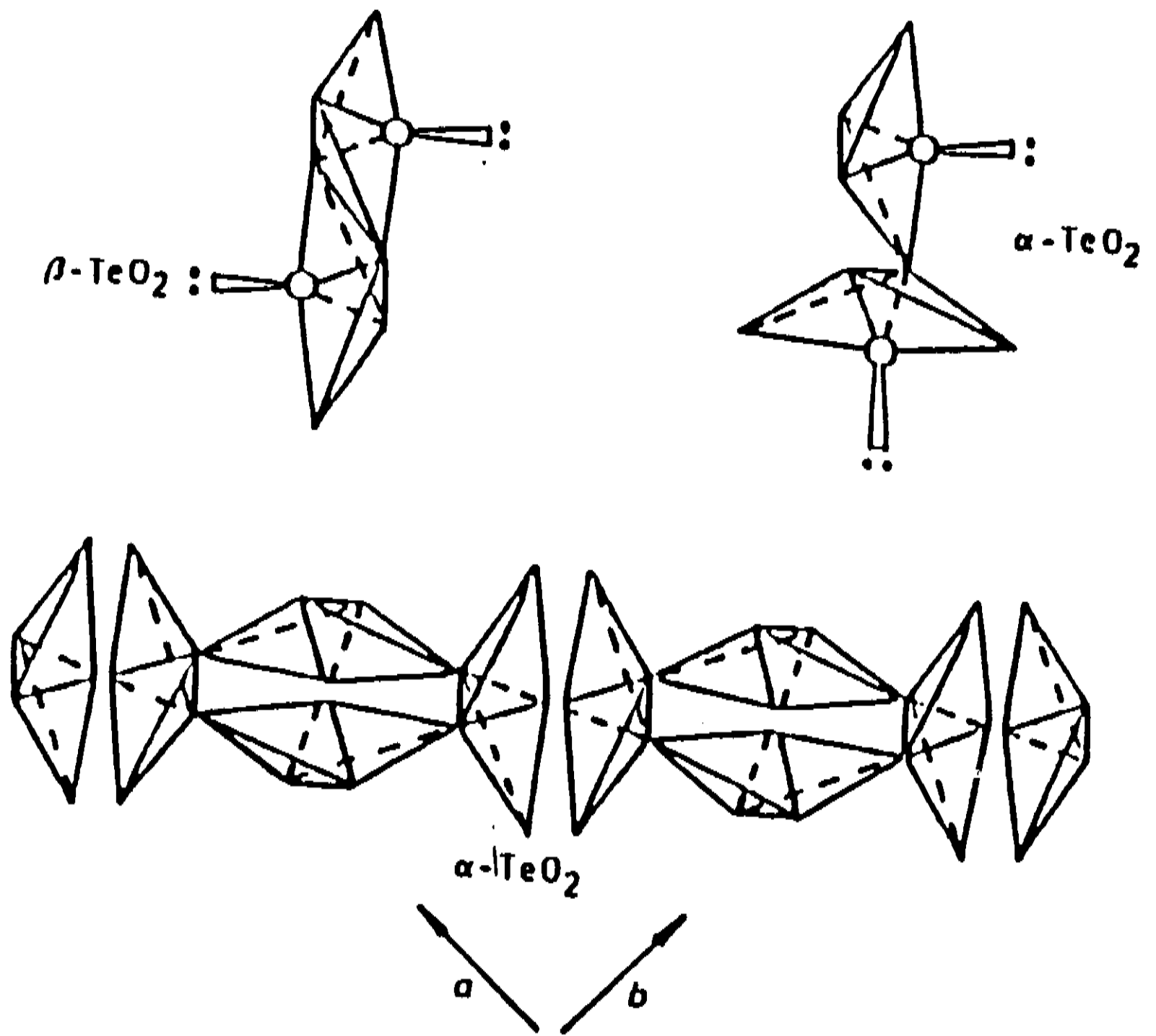


Figura 2.5. Poliedros do  $\text{TeO}_2 - \alpha$  (paratelerito) e do  $\text{TeO}_2 - \beta$  (telurito).

## 2.4 Discussões

Deste estudo podemos concluir:

As duas formas cristalinas do telúrio,  $\text{TeO}_2 - \alpha$  (paratелurito) e do  $\text{TeO}_2 - \beta$  (telurito), apresentam coordenação 4 e o poliedro de coordenação é uma bipirâmide trigonal com uma posição equatorial não ocupada com um par de elétrons livres não ligados.

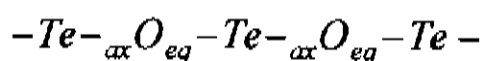
O grande espaço ocupado pelo par de elétrons livres origina a deformação e diminuição do ângulo  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  e sua atividade estereoquímica tem um efeito essencial na estrutura e nas propriedades do vidro de telúrio.

Como consequência do modelo estrutural mal sugerido por Ito e Sawada<sup>3</sup>, o trabalho de Brady apresentou um resultado inconsistente em relação a natureza da unidade estrutural nos vidros a base de telúrio.

O poliedro de coordenação nestes vidros é o grupo  $\text{TeO}_4$ , o qual pode ser encontrado em três estados:

- Bipirâmide trigonal
  - Tetraedros.
  - Bipirâmides trigonais com 3 ligações fortes e uma ligação axial estirada,
- além disso, é possível a formação de grupos  $\text{TeO}_3$ , mas sua presença depende muito da concentração do modificador de rede.

O modelo de recombinação estrutural estabelece que o papel do modificador de rede na transição vítrea é excepcionalmente importante; ao ser introduzido nas regiões estruturalmente ativas entre as duas cadeias :



originam - se as deformações e rompimento destas cadeias; no local da ruptura ou quebra formam - se tetraedros  $\text{TeO}_4$  pelo lado do par de elétrons livres, originando - se uma ligação iônica - covalente estável do tipo:



onde M é o modificador de rede.

Baseados na presença de uma intensa ligação covalente  $\text{Te} - \text{O}$  tanto Brady como Neov et al<sup>11</sup>, afirmam a necessidade do modificador de rede, de forma que se origine a distorção apropriada para que ocorra a transformação ao estado vítreo.

Na atualidade, a estrutura dos vidros baseados no telúrio é motivo de controvérsia e polêmica. Segundo os estudos de difração de neutrons, a estrutura do vidro de  $\text{TeO}_2$  puro consiste basicamente de pirâmides trigonais  $\text{TeO}_4$ , compartilhando vértices como no  $\text{TeO}_2 - \alpha$  (paratелurito). Porém outros autores<sup>12</sup>, registraram que  $\text{TeO}_2$  vítreo apresenta uma estrutura de curto alcance similar ao do  $\text{TeO}_2 - \beta$  (telurito), compartilhando lados.

Se as regras de Zachariasen<sup>4</sup>, para a formação vítrea, são aceitas sem nenhuma restrição, então a estrutura do  $\text{TeO}_2 - \alpha$  é mais razoável do que a estrutura do  $\text{TeO}_2 - \beta$ , porém este tema ainda não foi resolvido e é ainda uma questão aberta na literatura que sempre pergunta: qual é o melhor modelo para descrever a estrutura de vidros de óxido de telúrio ?

## 2.5 Bibliografia

- 1.- A.E. Dale and J.E Stanworth, *J.Soc Glass Technol* 32, 147(1948)
- 2.- George Brady, *J. Chemical Physics* 27, 300(1957)
- 3.- T. Ito and H. Sawada, *Z. Krist.* 102, 13(1939)
- 4.- W.H Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841(1932)
- 5.- J. Zemann, *Z. Krist.* 127, 319(1968)
- 6.- J.Galy, G.Meunier, and S. Anderson, *J.Solid State Chem.* 13, 142(1975)
- 7.- O. Lindqvist, *Act. Chem. Scand* 22, 977(1968)
- 8.- B. Stehlik and L. Balak, *Coll. Czech. Chem. Com.* 14, 38 (1949).
- 9.- J. Leciejewicz, *Z. Krist.* 116, 345(1961)
- 10.- V.H. Beyer, *Z. Krist.* 124, 228(1967)
- 11.- S. Neov, V. Kozhukharov, I Gerasimova, K.Krezhov, and B. Sidzhimov, *J.Phys.c : Sol. Stat. Phys.* 12, 2475(1979)
12. P. A. V. Johnson, A. C. Wrigth and C. A. Yarker, *J. Non - Cryst. Sol.* 81, 163 (1986).



## **CAPÍTULO 3**

### **3.EXPERIMENTAL**

**3.1 Composição dos Vidros**

**3.2 Impurezas nos Óxidos Componentes**

**3.3 Preparação dos Vidros**

**3.4 Caracterizações Físicas**

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Composição dos Vidros

As diferentes composições dos vidros a serem estudados estão ilustradas nas tabelas 3.2 e 3.3; as principais matérias primas utilizadas foram:  $\text{TeO}_2$  da Aldrich,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  da Riedel para a formação dos sistemas vítreos  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{PbO}$  denominado de sistema PTT e  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  denominado de sistema TLT; para o caso do sistema TLT fixou - se a composição do componente  $\text{TiO}_2$  em 5 mol % e 10 mol % foi fixado para o sistema PTT, variando - se as outras duas até o limite de solubilidade tanto do  $\text{PbO}$  como do  $\text{Li}_2\text{O}$  na matriz vítrea com altas concentrações de  $\text{TeO}_2$ , isto é, tínhamos sempre uma matriz à base de óxido de telúrio. Todas as composições utilizadas neste trabalho são nominais.

#### 3.2 Impurezas nos Óxidos Componentes

As impurezas presentes nos óxidos estão ilustradas na tabela 3.1 (dados estes obtidos das especificações fornecidas pelos fabricantes).

Tabela 3.1 Impurezas nos Compostos Precursores da Preparação dos Vidros

Composto	Impurezas	ppm
$\text{TeO}_2$ (Aldrich-20455-2)	Al	15
	Si	10
	Ca	7
	Fe	2
	Mg	1
$\text{TiO}_2$ (Riedel-14027)	As	3
	Fe	10
	Pb	10
	Sb	50
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Riedel-31485)	Ca	50
	Fe	10
	Mg	10
	Na	50
	K	50
	$\text{SO}_4$	50
$\text{PbO}$ (Riedel-31142)	Cu	10
	Fe	30
	Mn	2
	C	50
	$\text{SO}_4$	30

### 3.3 Preparação dos Vidros

Os vidros dos dois sistemas foram fundidos em cadinhos de alumina de alta pureza (99,99 %), em forno de resistência super Kanthal. Para o caso do sistema TLT a temperatura utilizada para a sua fusão foi de 950 °C durante 30 minutos, a seguir foram vazados em chapa de aço inoxidável e levados imediatamente a uma mufla onde sofreram processo de recozimento para aliviar tensões à uma temperatura de 300 °C durante 2 horas.

Para o caso do sistema PTT, foram utilizados temperaturas de fusões em torno de 900 °C durante um tempo de 20 minutos, sofrendo processo de quenching entre duas chapas de aço inoxidável e a seguir levados para tratamento de recozimento em forno tipo mufla a uma temperatura de 300-320 °C, durante um tempo de 2 horas.

Amostras tanto na forma de pó com granulometria abaixo de 52 µm como lâminas com polimento especial foram utilizadas para as caracterizações físicas destes sistemas vítreos.

Para se conhecer os valores dos índices de refração linear e do coeficiente de absorção, neste trabalho fez-se uso da técnica do assoprado dos vidros em fusão através de um tubo fino de sílica (diâmetro de 3,0 mm e comprimento de 400 mm) objetivando conseguir filmes finos com espessuras abaixo de 1 µm; após a fusão descritas acima, introduzíamos o tubo de sílica no cadinho de alumina com o vidro no estado líquido e após conseguirmos que uma pequena porção do vidro se prendesse na ponta do mesmo, retirávamos do cadinho e do forno e imediatamente assoprávamos, produzindo uma bolha grande de vidro, onde após sua quebra, retirávamos pequenos pedaços, que por sua vez eram posicionados na superfície de uma lâmina furada; esta servia como suporte da amostra. Posteriormente, levávamos para a espectroscopia UV-Vis e retirávamos o espectro destes filmes finos de vidro.

As tabelas 3.2 e 3.3 ilustram de maneira esquemática os processos de preparação e composições dos vidros objeto de estudo da presente tese.

Tabela 3.2 Características da Preparação do sistema TLT

Vidros	Composição (mol %)	Temp. Fus. (°C)	Tempo Fus. (min)	Temp.Recoz. (°C)	Tempo Recoz. (hrs)
TLT5	5Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -90TeO <sub>2</sub>	950	30	300	2
TLT10	10Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -85TeO <sub>2</sub>	950	30	300	2
TLT15	15Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	950	30	300	2
TLT20	20Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -75TeO <sub>2</sub>	950	30	300	2
TLT25	25Li <sub>2</sub> O-5TiO <sub>2</sub> -70TeO <sub>2</sub>	950	30	300	2

Tabela 3.3 Características da Preparação do Sistema PTT

Vidros	Composição (mol %)	Temp. Fus. (°C)	Tempo Fus. (min)	Temp.Recoz. (°C)	Tempo Recoz. (hrs)
PTT1	5PbO-10TiO <sub>2</sub> -90TeO <sub>2</sub>	900	20	300	2
PTT2	10PbO-10TiO <sub>2</sub> -80TeO <sub>2</sub>	900	20	300	2
PTT3	15PbO-10TiO <sub>2</sub> -75TeO <sub>2</sub>	900	20	300	2
PTT4	20PbO-10TiO <sub>2</sub> -70TeO <sub>2</sub>	900	20	300	2
PTT5	25PbO-10TiO <sub>2</sub> -65TeO <sub>2</sub>	900	20	300	2

### 3.4 Caracterizações Físicas

Foram utilizadas as seguintes ferramentas analíticas para a caracterização das propriedades físicas de todos os vidros:

1. Os difratogramas de raio-X foram obtidos por intermédio de um difratômetro marca Shimadzu, modelo 3X-DA, com filtro de Níquel e radiação de  $\text{CuK}\alpha$ ; com  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

2. Os espectros de transmissão UV-Vis, de 250-1500 nm foram obtidos por intermédio de um espectrofotômetro marca Perkin-Elmer  $\lambda 9$  à temperatura ambiente em amostras na forma de lâminas e filmes finos obtidos pela técnica do assopramento.

3. O espectro infravermelho foi medido utilizando o método da pastilha de KBr, da seguinte maneira: os vidros na forma de pó (tamanho de grão  $< 59 \mu\text{m}$ ) de cada uma das composições utilizadas neste trabalho de tese foram misturadas com uma quantidade proporcional de KBr em um almofariz limpo; a seguir com a mistura prepararam - se "pellets" com cada uma das amostras as quais foram submetidas a pressão de 10 ton. durante alguns minutos. Os "pellets" foram levados para um espectrofotômetro Perkin - Elmer 1430 e o espectro infravermelho foi obtido na faixa de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

4. Os índices de refração foram obtidos pelo método de Swanepoel em filmes finos produzidos pelo assopramento dos vidros em tubos finos de sílica.

5. As densidades foram obtidas usando - se um multivolume Picnometer 1305 a gas de He com volume de  $5,0 \text{ cm}^3$ , que permite obter medidas com tres casas decimais dos volumes de amostras de qualquer forma; as massas dos vidros são obtidas pela pesagem numa balança de precisão.

6. O coeficiente de expansão térmica, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de amolecimento foram medidas num dilatômetro marca Harrop horizontal com amostras na forma de um paralelepípedo retangular com diferentes dimensões para cada vidro; a temperatura das amostras foi medida por intermédio de um termopar chromel/alumel tipo k, à taxa de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ .

7. As medidas pela análise termica diferencial (DTA) foram efetuadas em um termoanalisador marca Netzch STA 409. Todas as medidas foram realizadas ao ar com aproximadamente 500 mg de amostras em cadinho de alumina, tendo como referência outro cadinho de alumina vazio, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; para evitar efeitos provocados pelo tamanho de grão, as amostras foram moídas e peneiradas até atingir o tamanho de  $52 \mu\text{m}$ .

## **CAPITULO 4**

### **4.- RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS**

##### **4.1.1. Introdução**

##### **4.1.2. Resultados**

###### **4.1.2.1. Difractometria de Raios-X**

**(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ .**

**(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$ .**

###### **4.1.2.2. Densidade, Volume Molar, Refração Molar e Polarizabilidade**

**(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ .**

**(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$ .**

##### **4.1.3. Discussões**

##### **4.1.4 Bibliografia**

## 4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

### 4.1.1. Introdução

Uma interpretação correta das propriedades físicas básicas de um sólido não periódico, necessita de uma cuidadosa caracterização estrutural; portanto, é necessário a utilização de técnicas apropriadas para determinar se o material apresenta de fato uma estrutura vítrea ou se contém algum tipo de inhomogeneidade, regiões de imiscibilidade líquido-líquido, ocorrência de transformação de fase, etc.

Particularmente, a difração de raios-X é uma técnica muito útil para determinar a presença de cristais na matriz vítrea, se estes são de dimensões maiores do que 1000 Å e ocupam um volume maior do que 1 % do volume da amostra<sup>1</sup>.

O modelo de difração de um material vítreo é caracterizado pela presença de um ou mais halos difusos e alongados<sup>2</sup>, sendo que algumas vezes a presença de mais de um destes halos pode ser um indicador da ocorrência de uma transformação de fase ou inhomogeneidade na estrutura vítrea. Como sugere Nash<sup>3</sup>, faremos medidas da posição dos máximos de difração nos difratogramas de cada vidro na procura de alguma relação entre a composição do mesmo e o parâmetro  $2\theta$ .

Por outro lado, é conhecido que muitas propriedades que apresentam os vidros dependem do arranjo e empacotamento dos íons na estrutura e pode ser expressada através da densidade. Por sua vez, as mudanças na densidade num sistema vítreo pode ser correlacionadas com outros resultados possibilitando assim ampliar nossa visão da estrutura do material.

Um vidro óxido pode ser concebido como um sistema de poliedros de diferentes tipos, onde os cátions estão no seu interior e os íons de oxigênio encontram-se situados nos vértices destes poliedros. Em torno dos cátions pequenos existe um campo de alta intensidade e os poliedros apresentam uma tendência a determinadas formas regulares; no entanto, em torno dos maiores cátions há um campo de baixa intensidade e a sua tendência é pelas formas irregulares<sup>4</sup>.

Como o volume ocupado pelos íons de oxigênio é maior do que o volume ocupado pelos cátions no vidro, o empacotamento da estrutura pode ser expressada em termos do número de íons de oxigênio num volume unitário do vidro ou em termos do volume do vidro que contém uma massa definida de oxigênios; portanto, se a composição química do vidro e a densidade for conhecida, então podemos calcular o volume molar que é uma medida aproximada do empacotamento da estrutura vítrea e por sua vez, a refratividade molar.

Neste trabalho, definiremos o volume molar pela relação:

$$V = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (\text{IV.1.1})$$

onde  $M_i$  = peso molecular,  $x_i$  = composição em peso do óxido e  $\rho$  = densidade do vidro.

Quando consideramos efeitos da composição sobre o índice de refração, é mais interessante calcular dos valores dos índices de refração, uma quantidade que é dependente de maneira simples do mesmo e que se denomina de polarizabilidade dos íons constituintes dos vidros. A polarizabilidade de um material  $\alpha_p$  é uma constante que relaciona a polarização elétrica  $P$  com o campo elétrico  $E$  da seguinte forma:

$$P = \alpha_p E \quad (\text{IV.1.2})$$

A polarizabilidade, a constante dielétrica  $\epsilon$  e o índice de refração  $n$  são relacionados por:

$$n^2 = \epsilon = 1 + 4\pi\alpha_p \quad (\text{IV.1.3})$$

O volume unitário do material pode ser considerado conter  $n_o$  osciladores independentes, cada um tendo uma polarizabilidade  $\alpha_o$ . A polarizabilidade macroscópica é relacionada a  $\alpha_o$  por:

$$\alpha_p = \frac{n_o \alpha_o}{(1 - 4\pi n_o \alpha_o / 3)} \quad (\text{IV.1.4})$$

combinando as duas últimas equações, obtemos:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)} = \frac{4\pi n_o \alpha_o}{3} \quad (\text{IV.1.5})$$

se multiplicarmos ambos os lados pelo Volume molar  $V_m$ , temos:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)} V_m = R_m = \frac{4\pi n_o \alpha_o V_m}{3} = \frac{4\pi N_m \alpha_o}{3} \quad (\text{IV.1.6})$$

onde  $R_m$  é denominado de refratividade molar do material e é relacionada de uma maneira simples com a polarizabilidade dos osciladores atômicos ou iônicos que o material contém. Se o material contem mais do que uma espécie de íon, é razoável esperar que a refratividade molar seria proporcional a soma do produto  $p_i \alpha_i$ , onde  $p_i$  é a fração dos íons  $i$  no material.

## 4.1.2 Resultados

### 4.1.2.1 Difractometria de Raios-X

#### (a) Sistema $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .

Na figura 4.1.1 mostra-se os difratogramas para cada vidro do sistema TLT ; Destes podemos inferir a natureza vítrea do material em estudo. Em cada difratograma a posição do máximo de difração que corresponde ao halo característico nas estruturas vítreas foi medida através da intersecção das duas tangentes paralelas a cada inclinação no máximo, sendo que a posição  $2\theta$  da intersecção destas linhas definem a posição do mesmo. além disso, pode-se observar que ao aumentar a concentração do  $\text{Li}_2\text{O}$  começa aparecer um segundo halo.

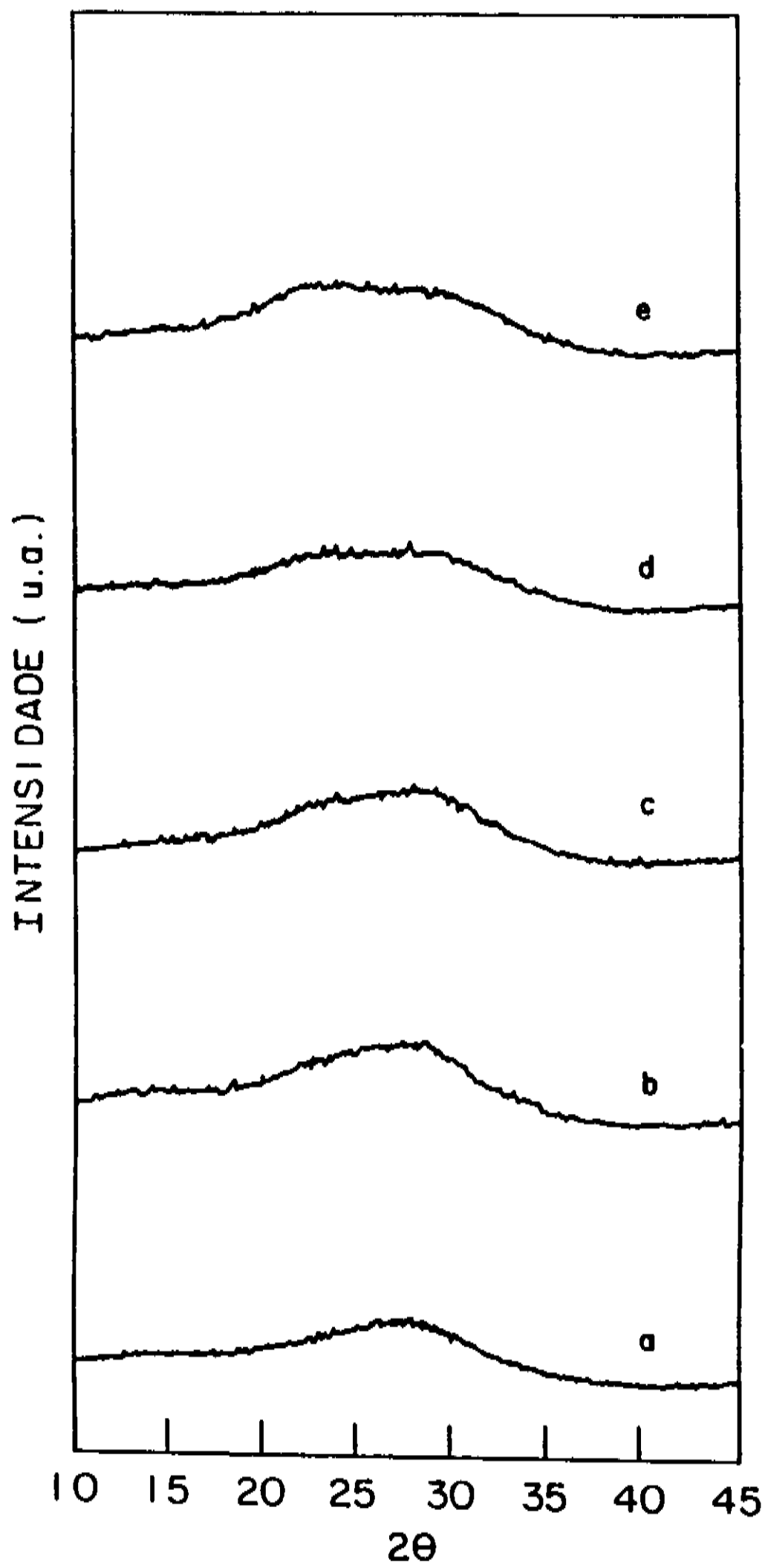


Figura 4.1.1 Difratoogramas das amostras do sistema TLT. (a) 5 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b) 10 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (c) 15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (d) 20 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (e) 25 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ .



No sistema TLT nota -se um alargamento do halo principal conforme aumenta a concentração do óxido modificador e o deslocamento a valores menores de  $2\theta$  da posição do máximo, conforme ilustra a figura 4.1.2.

Na tabela 4.1.1 apresenta - se a posição  $2\theta$  dos máximos do sistema TLT.

Tabela 4.1.1 Posição dos máximos para os sistemas TLT

Concentração de $\text{Li}_2\text{O}$ [Mol %]	Posição do Máximo [graus]
5	$27^\circ 27' \pm 2^\circ 44'$
10	$27^\circ \pm 2^\circ 42'$
15	$26^\circ 57' \pm 2^\circ 41'$
20	$26^\circ 18' \pm 2^\circ 37'$
25	$25^\circ 36' \pm 2^\circ 33'$

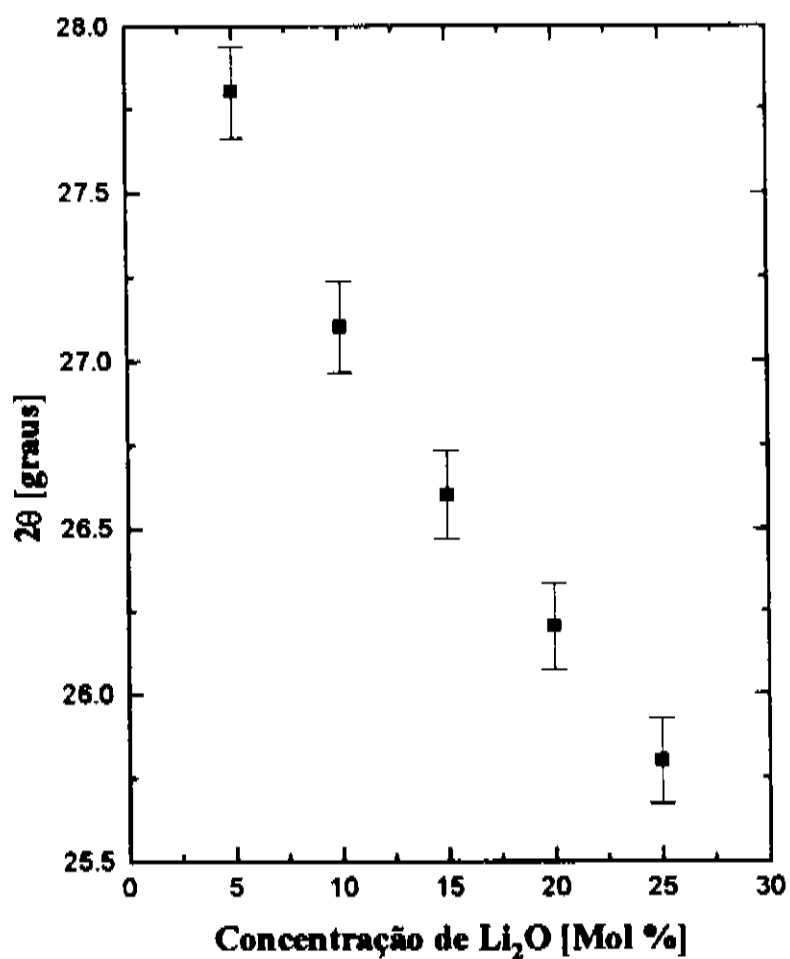


Figura 4.1.2. Desvios dos máximos dos halos dos difratogramas de raio-X para o sistema TLT

## (b) Sistema $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

Os difratogramas obtidos para cada vidro deste sistema estão ilustrados na figura 4.1.3. Destes, confirmou-se o caráter vítreo das estruturas de cada amostra. Por outro lado, a substituição do  $\text{Li}_2\text{O}$  pelo  $\text{PbO}$  na matriz  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$  faz com que o halo característico de cada vidro seja bem mais agudo do que aqueles no sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .

Seguindo a técnica mencionada anteriormente foi medido a posição  $2\theta$  dos máximos para cada amostra do sistema PTT e os resultados estão ilustrados na tabela 4.1.2; destes resultados, concluímos que a posição dos máximos neste sistema permanecem constantes, quando aumentamos a concentração do  $\text{PbO}$ , apresentando entretanto um pequeno deslocamento para valores maiores de  $2\theta$ , conforme ilustra a figura 4.1.4.

Tabela 4.1.2 Posição dos máximos de  $2\theta$  para o sistema PTT

Concentração de $\text{PbO}$ [Mol %]	Posição do Máximo [graus]
5	$27^\circ 48' \pm 2^\circ 46'$
10	$27^\circ 48' \pm 2^\circ 46'$
15	$28^\circ \pm 2^\circ 48'$
20	$28^\circ \pm 2^\circ 48'$
25	$28^\circ 12' \pm 2^\circ 49'$

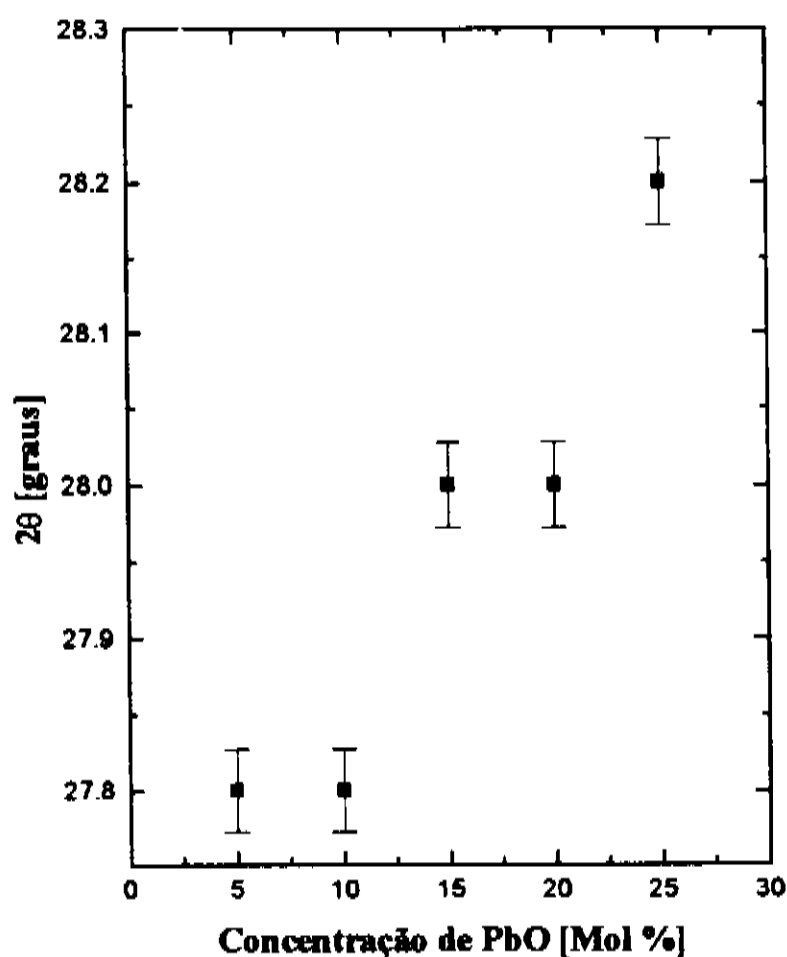


Figura 4.1.4 Desvios dos máximos dos halos dos difratogramas de raio-X para o sistema PTT

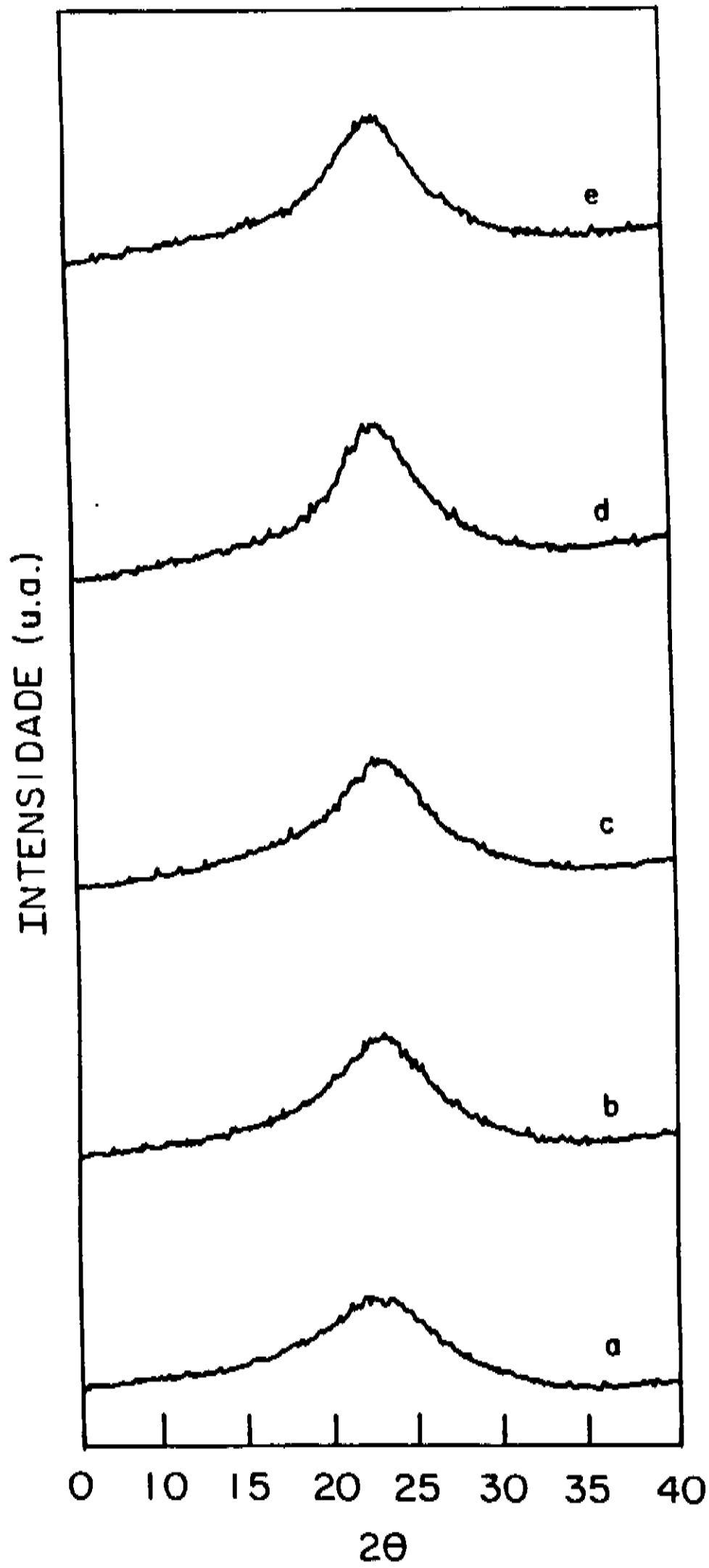


Figura 4.1.3 Difratomogramas das amostras do sistema PTT. (a) 5 mol % PbO, (b) 10 mol % PbO, (c) 15 mol % PbO, (d) 20 mol % PbO, (e) 25 mol % PbO.

#### 4.1.2.2.- Densidade, Volume Molar, e Refração Molar

##### (a) Sistema $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .

No sistema TLT, a medida da densidade mostra tres regiões bem definidas. Na primeira região de 5 - 10 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  esta é constante, por sua vez na região de 10-20 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  a densidade diminui linearmente e na região de 20-25 mol % esta volta a ser constante. Os resultados das medidas realizadas e os valores calculados para o volume molar e a refração molar estão ilustrados na tabela 4.1.3. A figura 4.1.5 ilustra a dependência da densidade com a concentração do óxido modificador para o sistema TLT. Por outro lado, a figura 4.1.6 ilustra a relação entre o volume molar e a concentração do óxido modificador  $\text{Li}_2\text{O}$ . A refração molar para este sistema está ilustrada na figura 4.1.7.

Tabela 4.1.3. Densidade e Propriedades Correlacionadas do Sistema TLT

Vidros	Densidade ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	Vol.Molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	Refr.Molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
TLT5	4,941	30,17	16,82
TLT10	4,948	28,82	16,27
TLT15	4,823	28,22	16,49
TLT20	4,647	27,89	14,51
TLT25	4,663	26,40	9,79

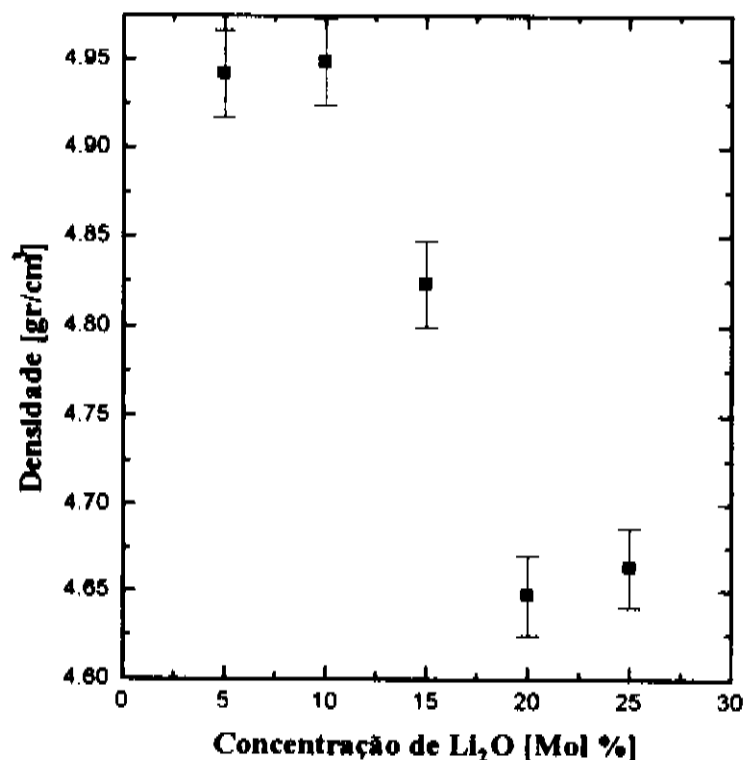


Figura 4.1.5 Densidade em Função da Concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  para o Sistema TLT

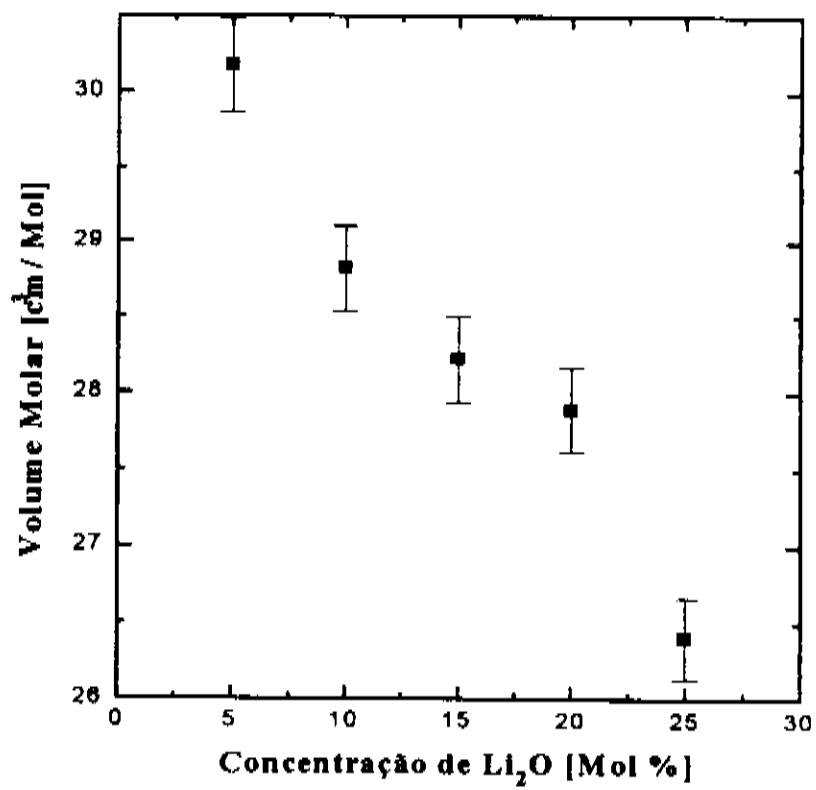


Figura 4.1.6 Relação entre o Volume Molar e a Concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  para o sistema TLT

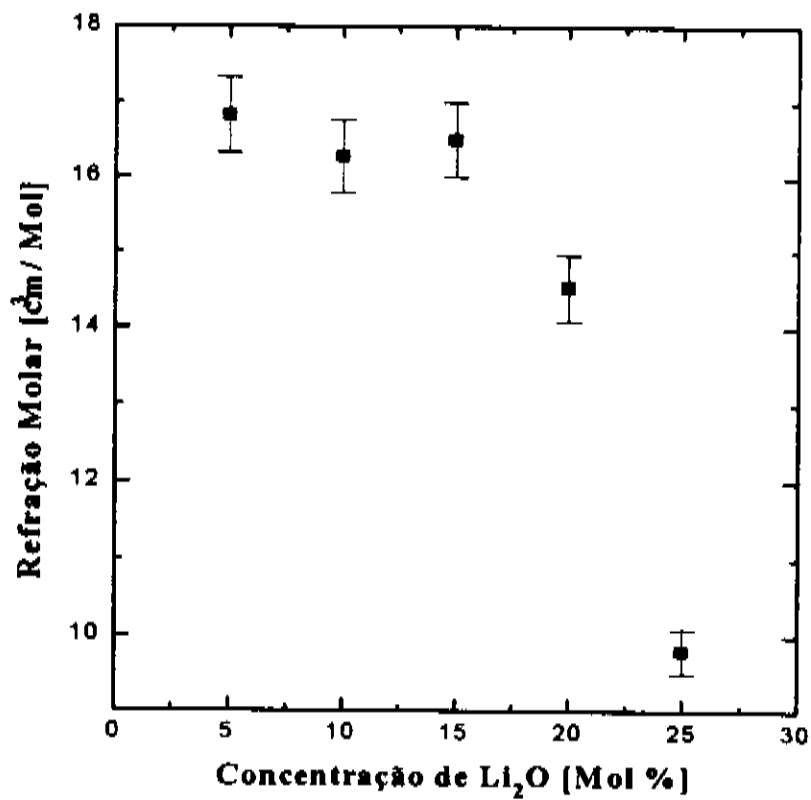


Figura 4.1.7 Efeito do Modificador de Rede na Refração Molar do Sistema TLT

## (b) Sistema $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

Neste sistema de vidros a densidade aumenta linearmente na faixa entre 5 e 20 mol % de PbO enquanto que em 20 mol % de PbO nota-se que o valor da densidade começa a saturar como mostra a figura 4.1.8; enquanto o volume molar mostra um comportamento anômalo com relação ao aumento da concentração de PbO. Os resultados obtidos para este sistema de vidro relacionados com a densidade, o volume molar e a refração molar estão ilustrados na tabela 4.1.4. Nas figuras 4.1.9 e 4.1.10 mostra-se o comportamento do volume molar e a refração molar em relação à concentração de PbO, respectivamente.

Tabela 4.1.4. Densidade e Propriedades Correlacionadas do Sistema PTT

Vidros	Densidade ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	Vol. Molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	Refr. Molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
PTT-1	5,193	29,80	13,54
PTT-2	5,429	29,09	16,36
PTT-3	5,617	29,68	14,92
PTT-4	5,862	28,03	10,92
PTT-5	6,006	27,88	13,89

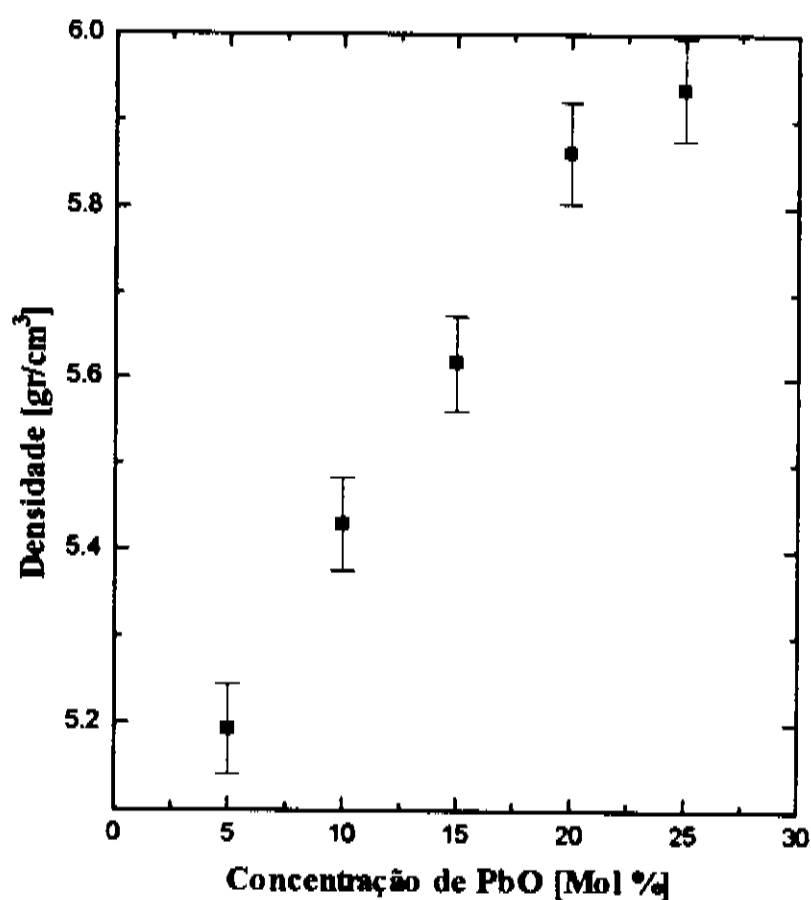


Figura 4.1.8 Densidade do Sistema PTT em Função da Concentração de PbO

### 4.1.3 Discussões

Os difratogramas de todos os vidros estudados neste trabalho apresentaram o halo característico sem a presença de picos mascarando o mesmo, o qual confirmou a natureza vítrea de todas as amostras estudadas.

Pode-se observar que na matriz  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ , o terceiro componente, assim como o aumento de sua concentração determina a forma do halo que caracteriza este difratograma, isto é, a substituição de um íon pesado (Te) por outro mais leve (Li) faz com que o halo seja cada vez mais alargado, no entanto, quando substitui-se um íon pesado (Te) por outro ainda mais pesado (Pb) o efeito é ao contrário, isto é, o halo é cada vez mais estreito. Embora a explicação deste comportamento não seja muito clara, estes resultados sugerem uma relação entre a largura média do halo e a concentração do óxido modificador.

Por outro lado, a presença de um segundo halo na amostra com alta concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  no sistema TLT, leva-nos a pensar no surgimento de algum processo relacionado com a transformação de fase ou perda de homogeneidade da estrutura vítrea. Outro fato observado está relacionado com o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  e o deslocamento da posição  $2\theta$  do máximo para valores menores do mesmo; no entanto, no sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$  a posição  $2\theta$  do máximo permanece quase constante com um ligeiro deslocamento para maiores valores do mesmo quando aumenta-se a concentração do  $\text{PbO}$ .

Consideramos que em relação a difratometria de raios-X a interpretação exata das mudanças nestes sistemas deverão ser motivo de um estudo posterior mais profundo.

No sistema de vidros TLT, a densidade variou de 4,941 a 4,663  $\text{gr/cm}^3$ , quando a concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  aumenta de 5 a 25 mol %. A correlação da densidade com a concentração deste óxido modificador mostra que na faixa de 5-10 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  esta é quase constante, isto é, não se produz mudanças no volume da rede vítrea devido à pequena quantidade deste óxido modificador adicionado na rede vítrea; na faixa de 10-20 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  a densidade diminui bruscamente de 4,948 a 4,647  $\text{gr/cm}^3$ , conforme ilustra a figura 4.1.5; nesta faixa de concentração o óxido modificador de rede penetra na mesma debilitando a estrutura e fazendo com que o volume aumente, concordando com as idéias de Neov et al<sup>5</sup> produzindo uma grande quantidade de defeitos, além de que, a diminuição da densidade também pode estar relacionada com a produção de oxigênios não ligados. Na faixa de 20-25 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , mais uma vez a densidade é quase constante, indicando que a quantidade máxima de  $\text{Li}_2\text{O}$  que pode ser acrescentada ao sistema com o propósito de abrir a rede vítrea atingiu o seu limite.

A figura 4.1.6 ilustra o comportamento do volume molar deste sistema em função da concentração do óxido modificador, como pode-se observar, esta propriedade apresenta pequenas desvios da linearidade, o que poderia ser indicativo de alguma mudança estrutural no sistema quando se aumenta a concentração do  $\text{Li}_2\text{O}$ . Por sua vez, o aumento do modificador de rede influencia a refração molar conforme ilustra a figura 4.1.7, pode-se notar que esta propriedade permanece quase constante na faixa entre 5 e 15 mol% do óxido modificador e depois diminui na faixa entre 15 e 25 mol% do  $\text{Li}_2\text{O}$ . A discontinuidade da refração molar na composição com 15 mol% de  $\text{Li}_2\text{O}$  é indicativo de mudanças estruturais no sistema, e de sua relação com a polarizabilidade, podemos inferir que esta diminui com o aumento da concentração do modificador de rede.

No sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$  a substituição do  $\text{TeO}_2$  pelo  $\text{PbO}$  faz com que a densidade aumente de 5,193 a 6,006  $\text{gr/cm}^3$ . O aumento da densidade é devido a maior massa dos cátions de  $\text{Pb}^{2+}$ . Neste sistema observa-se que na faixa entre 5 e 20 mol% de  $\text{PbO}$  a densidade

aumenta linearmente com o aumento da concentração de PbO, e a partir de 20 mol % de PbO nota-se uma saturação da densidade em relação com o aumento do PbO na matriz vítrea.

Este comportamento deve-se ao fato que neste sistema nas baixas concentrações de PbO, os íons de  $Pb^{2+}$  fazem o papel de modificadores de rede ocupando posições intersticiais, enquanto que a altas concentrações de PbO na matriz, os íons de  $Pb^{2+}$  ocupam posições (substitucionais) formadoras na estrutura vítrea .

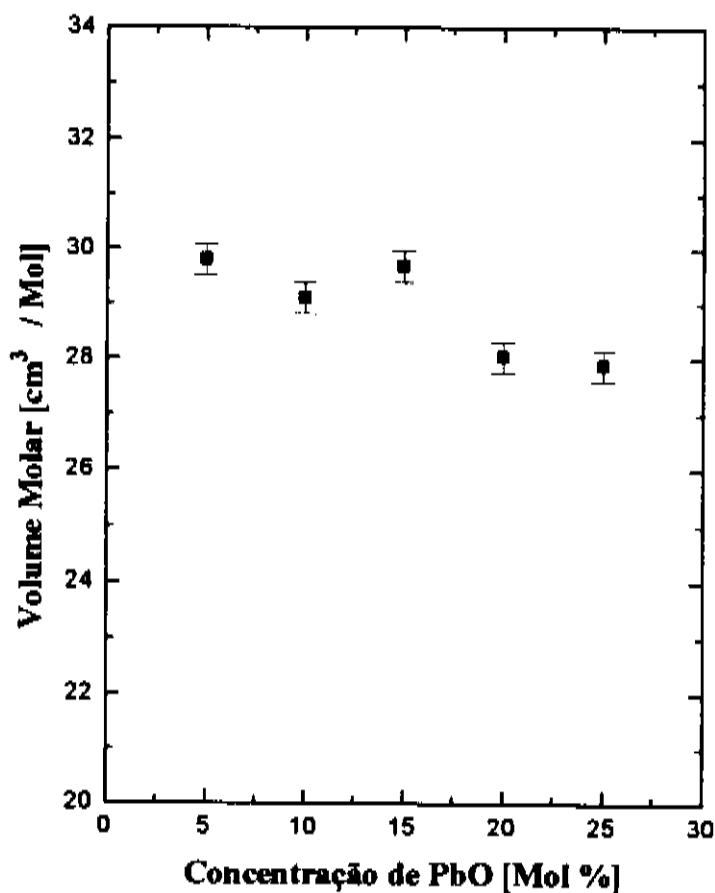


Figura 4.1.9 Volume molar em função da concentração de PbO do sistema PTT

Por sua vez, quando correlacionamos o volume molar com a concentração de PbO conforme indica a figura 4.1.9, observamos que comportamento desta quantidade revela apenas o efeito de aditividade de massa. Por sua vez, a polarizabilidade deste sistema de vidro será influenciada , conforme ilustra a figura 4.1.10, onde observamos o efeito da concentração do PbO na refratividade molar. Esta curva nos informa que os valores de  $n_2$  devem seguir um comportamento semelhante, dependendo do modelo teórico a ser avaliado.



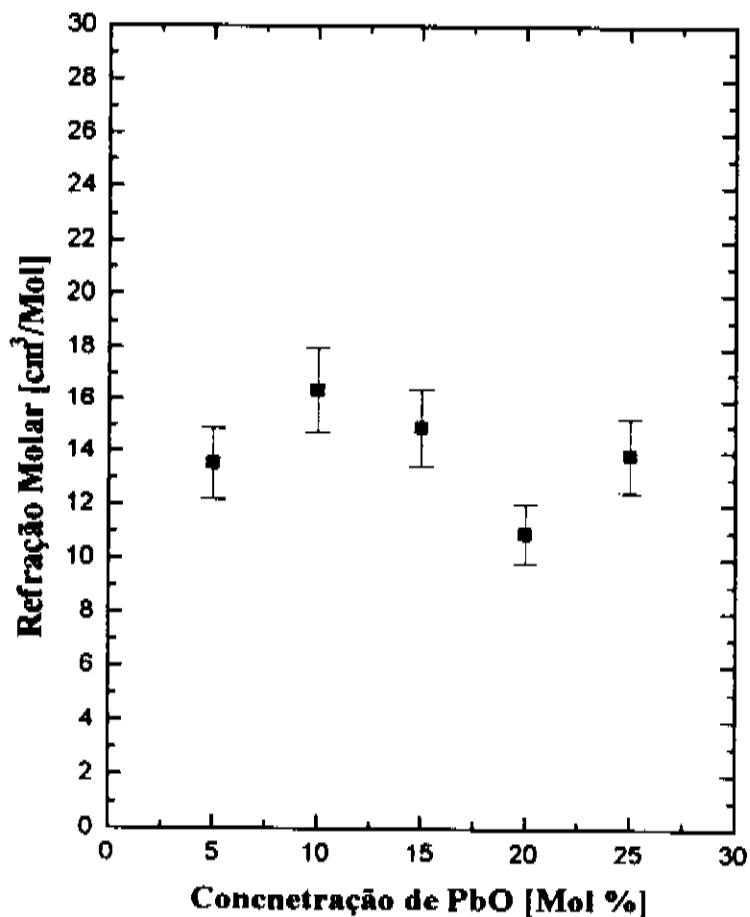


Figura 4.1.10 Efeitos da Concentração do PbO na Refração Molar do Sistema PTT

#### 4.1.4 Bibliografia

- (1) G. W. Anderson; Jour. Appl. Phys. 39(1968) 1634.
- (2) M. A. Hassan, C. A. Hogarth; Jour. Mat. Sc. 23(1988) 2500.
- (3) D. B. Nash; Adv. in X-ray Analysis, vol 7, 209(1962).
- (4) H. Moore, P. W. McMillan; Journ. Soc. Glass. Techn.
- (5) S. Neov, V. Hozhukharov, I. Geresimov, K. Krezhov, B. Sidzhimov; Journ. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 12(1979) 2475.

## **4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS**

### **4.2.1 Introdução**

### **4.2.2 Resultados**

#### **4.2.2.1 Características da Curva de Expansão Térmica**

**(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ .**

**(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$ .**

#### **4.2.2.2 Características da Curva DTA**

**(a) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ .**

**(b) Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$ .**

### **4.2.3 Discussões**

### **4.2.4 Bibliografia**

## 4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 4.2.1 Introdução

O estudo detalhado do comportamento térmico de vidros é um importante passo para se entender as propriedades que apresentam estes materiais.

Os compostos que formam vidros, possuem duas importantes temperaturas de referência, a temperatura de fusão  $T_m$  e a temperatura de transição vítrea  $T_g$ .

Seguindo a prática comum define-se  $T_g$  como a temperatura na qual o fluxo da estrutura vítrea pode ser observada durante um longo período e a viscosidade é o suficientemente baixa ( $\approx 10^{7.3}$  poise) para ser medida com precisão e é a menor temperatura onde se observa ainda movimento molecular. A temperatura de fusão  $T_m$  é definida como a menor temperatura na qual a viscosidade é suficientemente baixa ( $\approx 10^3$  poise) para permitir o vasamento do vidro em fusão do cadinho para um molde.

Como para temperaturas acima de  $T_m$  ainda somente uma fração relativamente pequena das ligações são quebradas e o fluxo devido a fusão é composto do movimento relativo dos segmentos da rede que contém um grande número de átomos, é razoável assumir que a uma certa temperatura, a viscosidade e por conseguinte a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão diminuem, quando a fração das ligações quebradas aumenta; e quando as ligações sejam muito intensas  $T_g$  e  $T_m$  aumentam.

Por outro lado, Kauzmann<sup>1</sup> indicou que  $T_g$  para líquidos super resfriados é aproximadamente  $2/3$  de  $T_m$ , isto é  $T_g/T_m = 2/3$ . Sakka e Mackenzie<sup>2</sup> calcularam esta razão para uma grande quantidade de sistemas inorgânicos formadores de vidro e confirmaram que esta é uma relação empírica muito útil e aplicável também para sistemas inorgânicos. Por sua vez, Angell<sup>3</sup> sugeriu que a diferença ( $T_x - T_g$ ) é o melhor indicador da estabilidade térmica dos vidros, quanto maior, mais estável será o sistema vítreo.

Do mesmo modo, Hruby<sup>4</sup> tem utilizado o parâmetro:

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_x} \quad (\text{IV.2.1})$$

como uma medida da tendência formadora de vidros, onde  $T_l$  é a temperatura líquidos e  $T_x$  é a temperatura de cristalização. Outros parâmetros convenientes para relacionar a formação vítrea e que são utilizados indistintamente na literatura são:

$$\frac{T_x - T_g}{T_g} \quad (\text{IV.2.2})$$

e

$$\frac{T_x - T_g}{T_m} \quad (\text{IV.2.3})$$

Os vidros em comum com outros materiais expandem-se em proporção a qualquer mudança na temperatura e a extensão depende da composição. A expansão térmica também é sensível à estrutura do vidro, isto é, ao grau de polimerização, tipo de unidades estruturais, natureza e papel que exercem os diferentes cátions, mesmo que ocupem as posições do formador ou do modificador na rede. Além do mais, através dos dados da expansão térmica é possível obter

informações das mudanças estruturais induzidas pelas modificações da composição ou mesmo tratamento térmico.

Quando aumenta-se a temperatura de um material, seu volume aumenta devido ao aumento da amplitude das vibrações dos átomos associados com as mudanças nas distâncias interatômicas e os ângulos de ligação, então a separação média entre os átomos aumenta, devido a que o potencial interatômico em torno das posições de equilíbrio é anti-simétrico.

Nos vidros, este mecanismo é responsável pela seção reta da curva de expansão, a qual estende-se até a mínima temperatura de recozimento e determina o final da região do comportamento elástico.

Nas temperaturas acima da mínima temperatura de recozimento ou da temperatura de transformação, a curva de expansão térmica muda violentamente de inclinação, até alcançar um valor máximo, após o qual começa a cair bruscamente. A expansão térmica nesta região é função de dois fatores : um fator ordinário associado com as vibrações atômicas e um fator estrutural, que surge da mudança nas configurações atômicas de equilíbrio com a temperatura. Nestas temperaturas a estrutura atômica muda continuamente conforme muda a temperatura e atinge uma configuração de equilíbrio em cada temperatura; esta mobilidade estrutural contribui à maior parte da expansão observada.

Weyl e Marbol<sup>5</sup> atribuem o aumento da expansão térmica do vidro na faixa de transformação à formação de defeitos como vacâncias nos locais dos ânions ou coordenação incompleta. Esses defeitos introduzem assimetrias na estrutura de curto alcance aumentando as vibrações térmicas.

## 4.2.2. Resultados

### 4.2.2.1 Características da Curva de Expansão Térmica

Em geral a forma das curvas de expansão térmica para estes dois sistemas são similares à de outros sistemas vítreos descritos na literatura e não apresentam nenhuma diferença particular.

O coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  foi determinado da inclinação da curva de expansão térmica entre 200 - 300 °C através da equação:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times 10^{-2} \quad (\text{IV.2.4})$$

Onde  $\Delta L$  = aumento do comprimento da amostra e  $\Delta T$  = aumento da temperatura da amostra, e representam o valor médio da expansão térmica nesta faixa de temperatura.

#### (a) Sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

A figura 4.2.1 ilustra o gráfico do coeficiente de expansão térmica em função da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$ , pode-se notar que a discontinuidade da curva na composição com 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  é indicativo de que houve mudanças estruturais na rede vítrea do sistema TLT.

A temperatura de transição vítrea  $T_g$  e de amolecimento  $T_d$  foram determinadas pela interseção da curva de expansão extrapolada nas baixas e altas temperaturas. Na tabela 4.2.1 apresenta-se os resultados destas medidas, enquanto que a figura 4.2.2 mostra o comportamento

destas duas temperaturas em função da concentração do óxido modificador de rede. Pode-se notar que as mesmas diminuem de valor com o aumento de  $\text{Li}_2\text{O}$

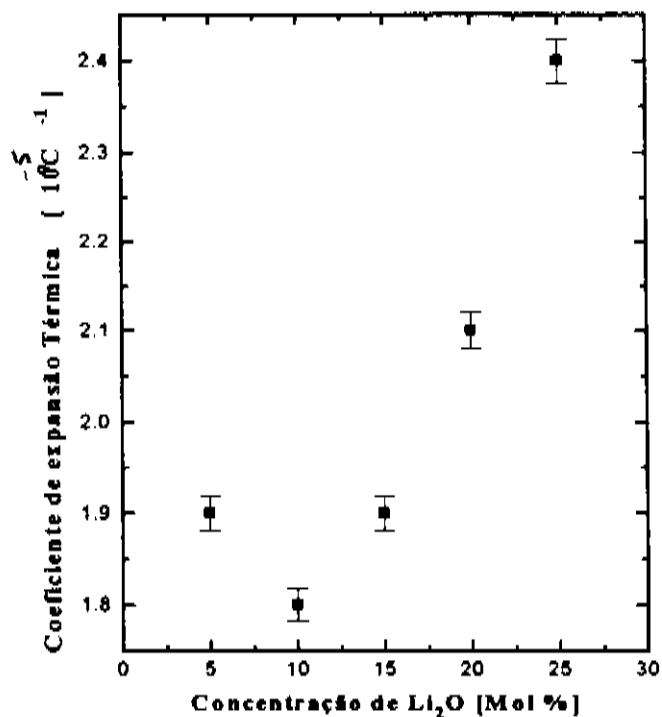


Figura 4.2.1 Coeficiente de Expansão Térmica para o sistema TLT

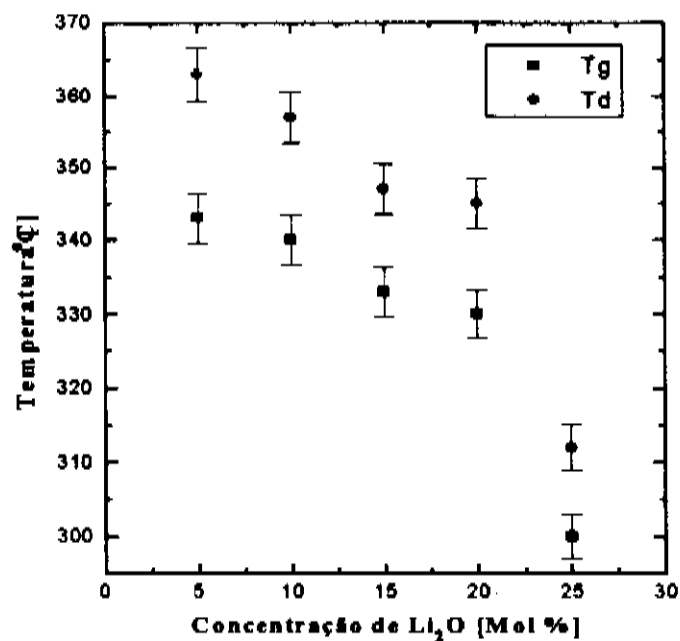


Figura 4.2.2 Temperaturas de Transição Vítrea e de Amolecimento para o Sistema TLT

Tabela 4.2.1 Propriedades Térmicas Dilatométricas do Sistema TLT

Vidro	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$\alpha$ ( $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
TLT5	343	363	1.9
TLT10	340	357	1.8
TLT15	333	347	1.9
TLT20	330	345	2.1
TLT25	300	312	2.4

### (b) Sistema $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

A expansão térmica neste sistema aumenta linearmente com o aumento da concentração de PbO, tal como pode-se observar na figura 4.2.3. Este comportamento é indicativo de que a estrutura é muito sensível à substituição do  $\text{TeO}_2$  pelo PbO. Por sua vez as temperaturas de transição vítrea e de amolecimento também são afetadas por esta substituição, diminuindo linearmente com o aumento de PbO na matriz vítrea, conforme ilustra a figura 4.2.4, e está relacionado com o fato de ter uma estrutura cada vez mais aberta em consequência da adição de um óxido modificador (no caso o PbO).

Na tabela 4.2.2 apresentam-se os resultados das medidas dilatométricas do sistema PTT.

Tabela 4.2.2 Propriedades Térmicas Dilatométricas do Sistema PTT

Vidros	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$\alpha$ ( $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
PTT-1	367	383	1.6
PTT-2	357	373	1.7
PTT-3	337	353	1.8
PTT-4	327	343	1.9
PTT-5	317	333	2.0

#### 4.2.2.2 Características das Curvas DTA

A técnica da análise térmica diferencial (DTA) permite determinar a temperatura de transição vítrea  $T_g$ , a temperatura de início da cristalização  $T_x$ , a temperatura de início de fusão das fases cristalinas  $T_m$  e a temperatura liquidus  $T_l$ , definida como o ponto culminante do último pico endotérmico.

Neste trabalho as temperaturas foram determinadas pelo método do início do evento térmico em questão.

A temperatura de transição vítrea  $T_g$ , é associada ao mínimo endotérmico que surge dos aumentos no calor específico devido a alta mobilidade dos elementos estruturais no vidro acima desta temperatura. Eventualmente estas mudanças estruturais conduzem à formação da primeira fase cristalina

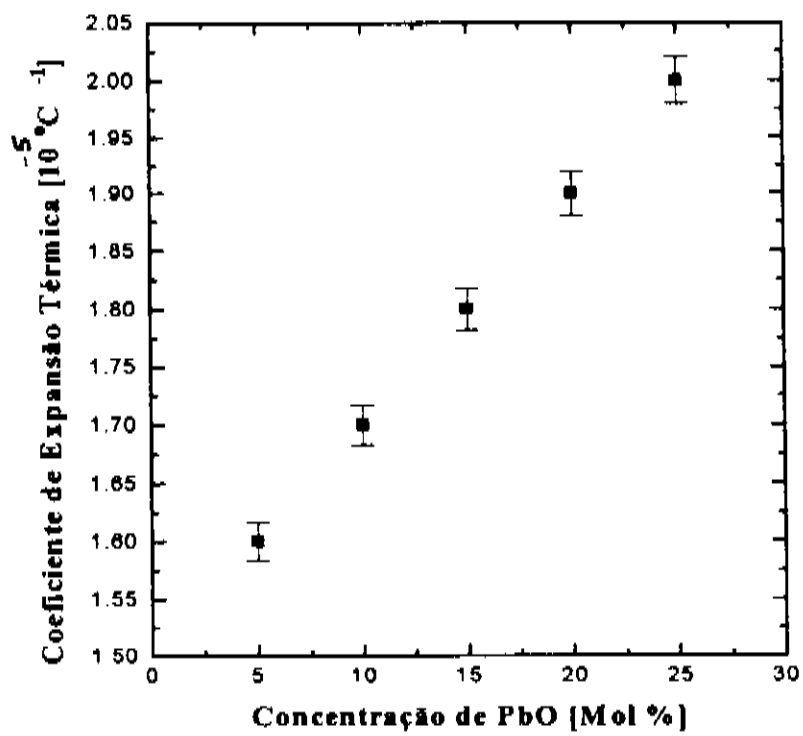


Figura 4.2.3 Efeito do PbO no Coeficiente de Expansão Térmica para o Sistema PTT

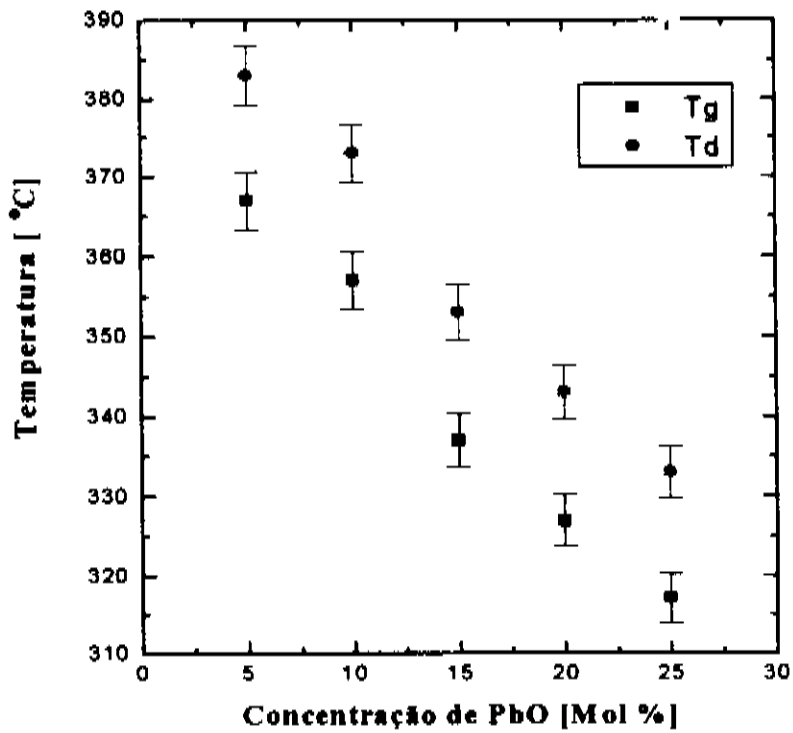


Figura 4.2.4 Temperaturas de Transição Vítrea e de Amolecimento para o Sistema PTT

### (a) Termograma do Sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

Todas as curvas DTA dos vidros do sistema TLT apresentam três eventos térmicos ou sinais DTA. O pico endotérmico fraco e alargado nas baixas temperaturas corresponde à temperatura de transição vítrea  $T_g$ , no entanto, o pico exotérmico nas temperaturas intermediárias e o pico endotérmico nas altas temperaturas correspondem à cristalização e fusão, respectivamente.

A tabela 4.2.3 ilustra os eventos retirados dos termogramas para este sistema de vidros.

Na figura 4.2.5 observa-se os termogramas característicos deste sistema vítreo.

Tabela 4.2.3 Parâmetros Obtidos por DTA do Sistema TLT (10 °C/min)

Vidros	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_l$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	Hr
TLT5	370	496	638	720	126	0,56
TLT10	369	498	613	708	129	0,62
TLT15	360	460	613	644	100	0,49
TLT20	347	430	578	624	83	0,43
TLT25	320	430	585	610	110	0,61

### (b) Termograma do Sistema $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$

Os termogramas do sistema PTT estão caracterizados por eventos diferentes a temperaturas bem definidas. Podemos notar para as composições com 5 e 10 mol % de PbO a presença de três eventos térmicos, enquanto que as composições com 15, 20 e 25 mol % de PbO apresentam outros eventos não revelados nas duas primeiras composições, como ilustra a figura 4.2.6

No termograma da composição com 15 mol % de PbO, foram observadas duas temperaturas de cristalização, enquanto que nas outras composições, detectou-se somente um pico de cristalização. Por outro lado, nas composições com 20 e 25 mol % de PbO, observou-se um outro evento endotérmico, após o pico de cristalização. Na tabela 4.2.4 apresenta-se o resumo dos principais eventos neste sistema PTT pela análise do DTA

Tabela 4.2.4 Eventos de Temperatura no Termograma do Sistema PTT (10 °C/min)

Vidros	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_l$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	Hr
PTT1	396	537	716	754	141	0.65
PTT2	380	562	651	728	182	1.09
PTT3	365	480 570	657	715	115	0.49
PTT4	359 530	454	660	710	95	0.37
PTT5	343 538	442	683	719	99	0.36



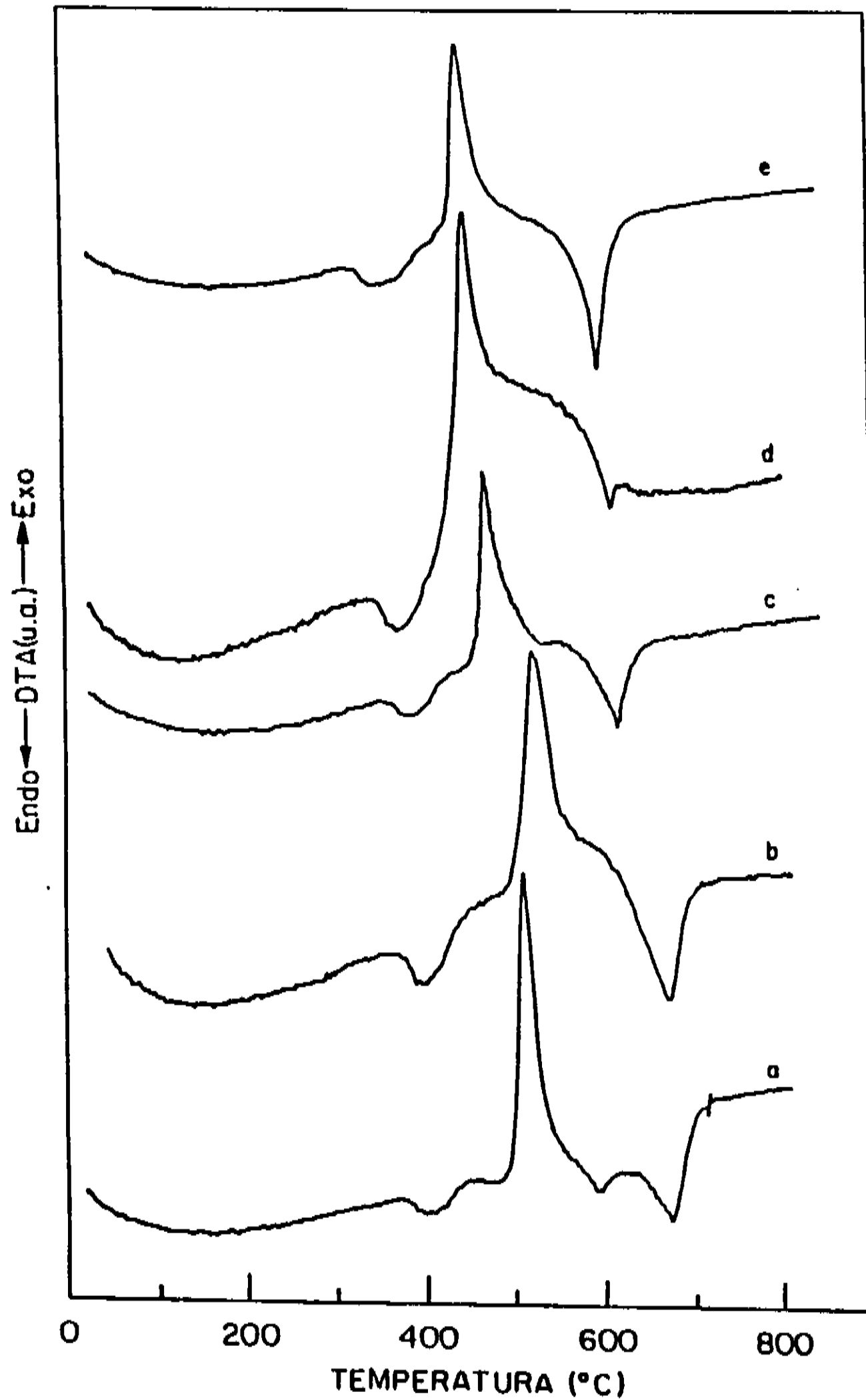


Figura 4.2.5 Termogramas do Sistema TLTL (a) 5 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b) 10 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , (c) 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , (d) 20 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , (e) 25 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  a uma taxa de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ .

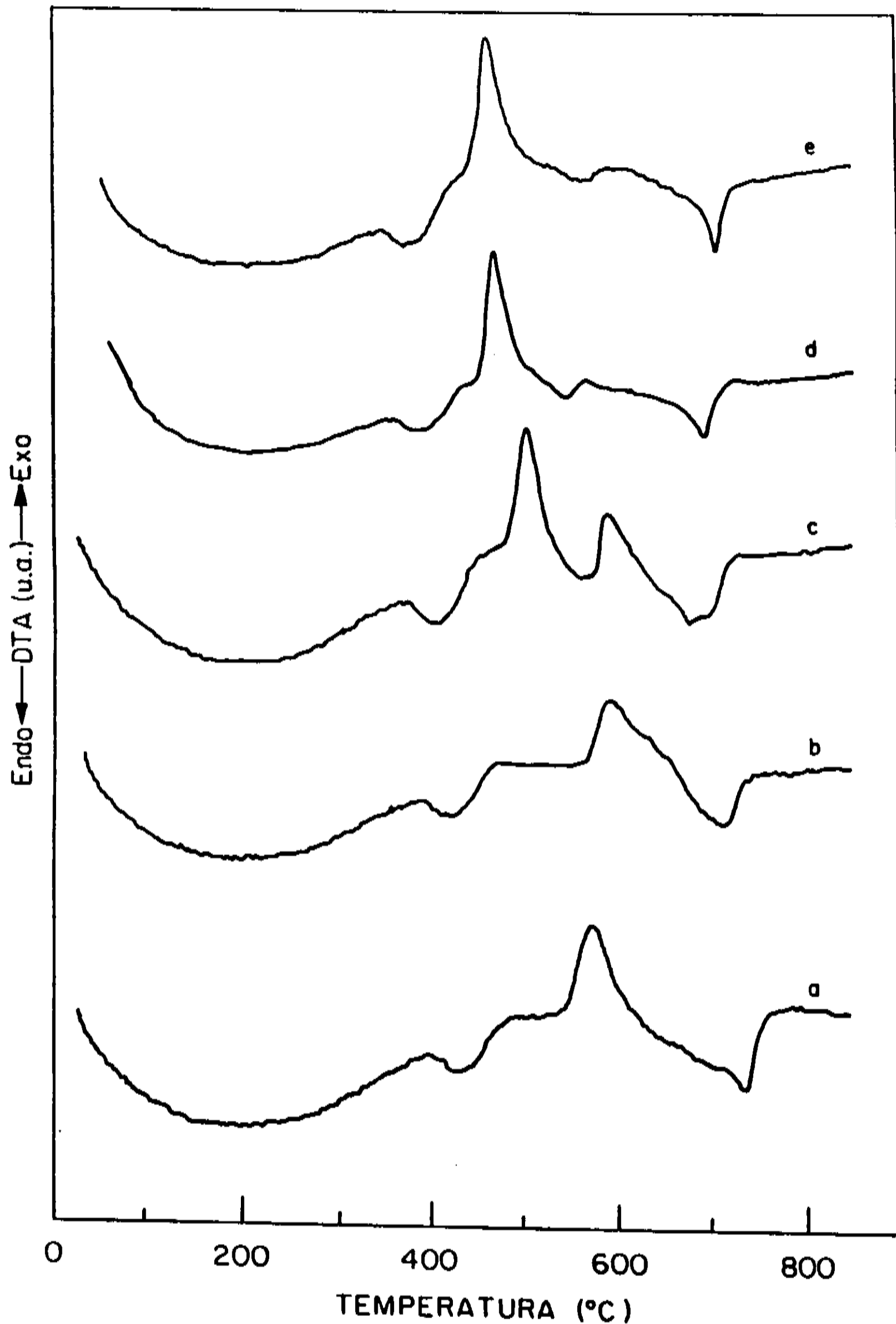


Figura 4.2.6 Termogramas do Sistema PTT (a) 5 mol % de PbO, (b) 10 mol % de PbO, (c) 15 mol % de PbO, (d) 20 mol % de PbO, (e) 25 mol % de PbO a uma taxa de 10 ° C/min.

### 4.2.3 Discussões

No sistema TLT o comportamento da expansão térmica em relação ao aumento da concentração do óxido modificador de rede, no caso o  $\text{Li}_2\text{O}$ , não apresenta uma mudança significativa nas composições entre 5 e 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , porém a partir desta última composição, a curva de expansão térmica muda bruscamente, aumentando linearmente com o aumento da concentração do óxido modificador.

A pequena variação do coeficiente de expansão térmica na faixa indicada acima, pode ser interpretada como indicativo da predominância da ligação covalente Te-O, que não é afetada pela insuficiente quantidade de  $\text{Li}_2\text{O}$ , introduzida na rede vítrea e o aumento do coeficiente de expansão térmica pode ser explicado a partir do aumento das ligações iônicas que se produzem com o aumento do óxido modificador.

Nas composições com alta concentração de  $\text{TeO}_2$ , os íons de  $\text{Li}^+$  penetram na rede ocupando principalmente os sítios intersticiais e possivelmente enfraquecendo a ligação Ti-O com a formação de oxigênios não ligados; somente a partir de 15 mol % do óxido modificador os íons de  $\text{Li}^+$  ocupam posições substitucionais, enfraquecendo a ligação Te-O, produzindo uma estrutura mais aberta, menos rígida, favorecendo o aumento da expansão térmica, o aumento dos oxigênios não ligados e a despolimerização geral da rede vítrea.

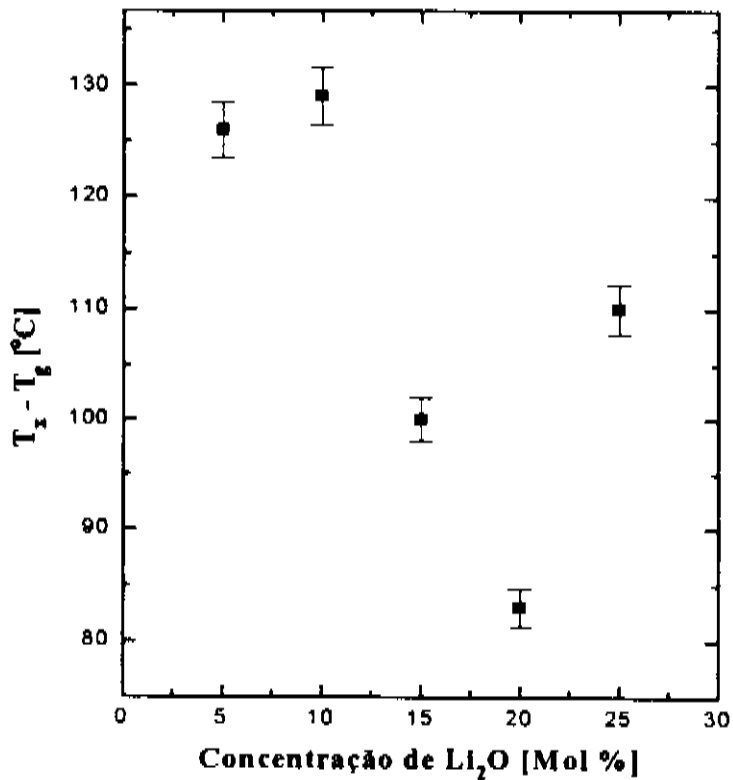
Por outro lado, a diminuição da temperatura de transição vítrea e a de amolecimento em relação ao aumento da concentração do óxido modificador é indicativo da presença de oxigênios não ligados na estrutura e a rápida diminuição destes parâmetros está relacionada com o rápido aumento destes oxigênios não ligados<sup>6,7</sup>.

No caso do sistema PTT temos que as intensidades e a natureza das ligações dominam a expansão térmica; então, a substituição de TeO pelo PbO faz com que o número de ligações Pb-O aumente e em consequência a natureza fraca desta ligação produz uma estrutura menos rígida que favorece o aumento da expansão térmica. A diminuição da temperatura de transição vítrea e de amolecimento é uma consequência de uma estrutura cada vez mais aberta por causa da adição do PbO, que ao fazer o papel de modificador enfraquece a rede. O aumento linear da expansão térmica conforme aumenta a concentração de PbO observado na figura 4.2.3 é indicativo de que as ligações entre os íons da rede tornam-se mais fracas. O comportamento tanto das temperaturas de transição vítrea, de amolecimento, como do coeficiente de expansão térmica deverá influenciar fortemente as propriedades ópticas não lineares do sistema.

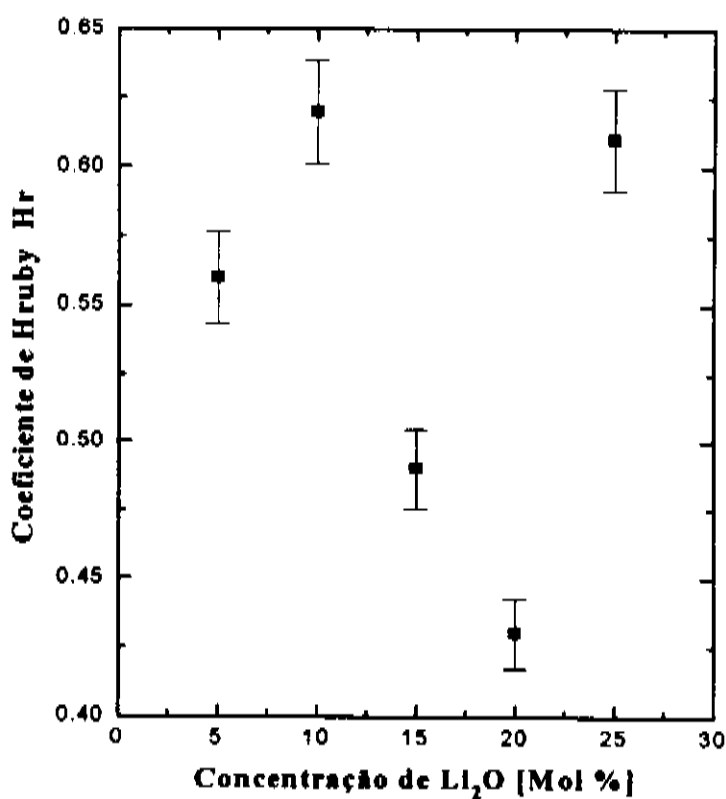
Da análise dos termogramas do sistema TLT, observamos que o valor da temperatura de transição vítrea concorda com o valor calculado pela técnica dilatométrica, tendo em conta que este parâmetro é afetado pelas condições experimentais, tais como, a taxa de aquecimento, tamanho do grão da amostra e a taxa de resfriamento utilizada na síntese dos vidros.

A análise da tendência de  $T_x - T_g$ , que é utilizada como um indicador da estabilidade térmica de vidros<sup>8</sup>, mostra que na faixa entre 5 e 10 mol % este parâmetro não varia, porém, com o aumento do óxido modificador de rede, esta quantidade diminui até atingir um valor mínimo em 20 mol %; entretanto em 25 mol % a tendência é invertida, aumentando a estabilidade térmica do vidro como ilustra a figura 4.2.7a. Shelby et al<sup>9</sup>, encontraram comportamento semelhante para o sistema  $\text{GeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ , sem explicar a causa de tal tendência. Por outro lado utilizando os critérios de Hruby para avaliar a tendência formadora de vidro neste sistema, observamos que o valor do coeficiente de Hruby varia entre 0.62 e 0.43 o que revela o fato experimental de que estes vidros são relativamente fáceis de serem sintetizados. A figura 4.2.7b ilustra o comportamento do coeficiente de Hruby com o aumento da concentração do óxido modificador.

Nos termogramas do sistema PTT, pode-se notar que a curva DTA é muito sensível às mudanças que ocorrem com a composição do sistema vítreo, particularmente na composição com

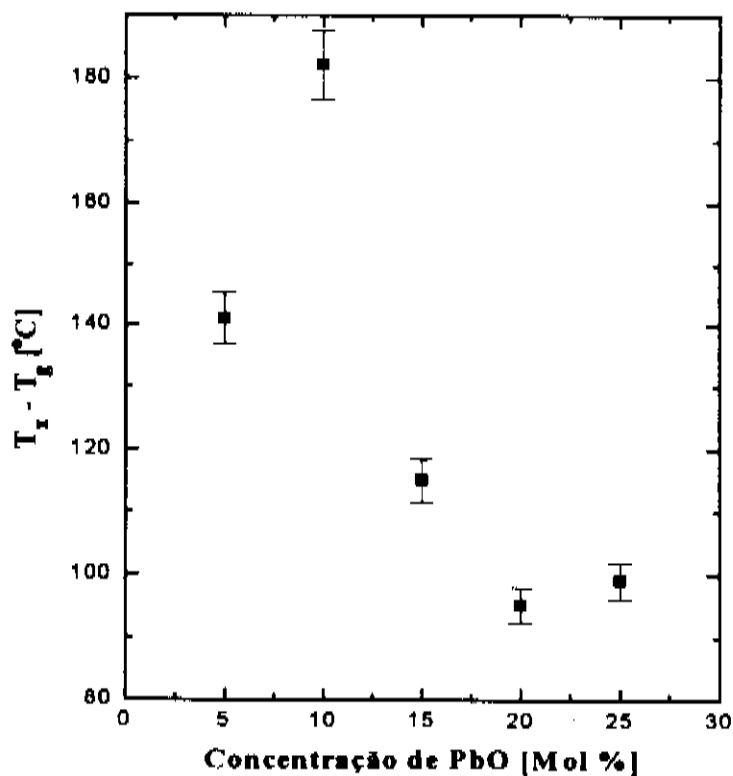


(a)

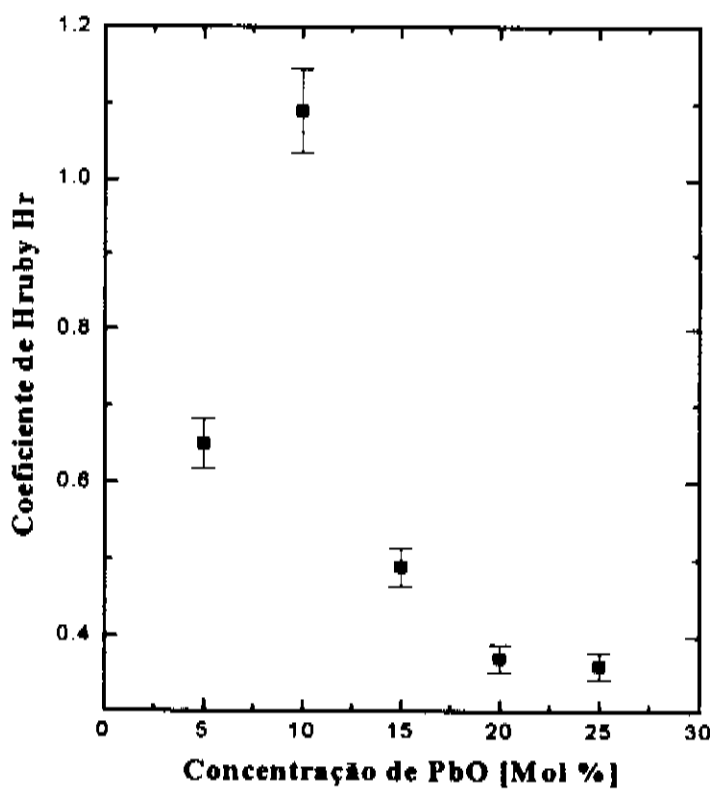


(b)

Figura 4.2.7. Relação  $T_x - T_g$  em (a) e de Hruby em (b) para o sistema TLT



(a)



(b)

Figura 4.2.8 Relação  $T_x - T_g$  em (a) e de Hruby em (b) para o Sistema PTT

15 mol % de PbO, que apresentou dois eventos exotérmicos, os quais correspondem a diferentes estágios de cristalização<sup>10</sup>. Kozhvkharov et. al<sup>11</sup>, encontraram que alguns vidros de óxido de telúrio estão caracterizados por mais de um mecanismo de cristalização; em nosso caso, o primeiro pico exotérmico pode ser atribuído a um processo de nucleação seguido pela formação de uma fase cristalina com baixa energia livre interna, e o segundo a uma temperatura maior deve-se à formação de uma fase cristalina mais relaxada.

Por outro lado, o segundo evento endotérmico registrado depois do pico de cristalização nos termogramas com as composições com 20 e 25 mol % de PbO, corresponde a uma segunda temperatura de transição vítrea, que por sua vez é indicativo de uma separação de fase, ou do tipo de gap de imiscibilidade ou então outro tipo de transformação de fase, as quais deverão serem identificadas posteriormente.

A estabilidade térmica destes vidros medida através da relação  $T_x - T_g$ , define três regiões quando aumenta a concentração de PbO, como ilustra a figura 4.2.8a; na primeira região entre 5 - 10 mol % PbO observou-se um aumento da estabilidade térmica, enquanto que na região entre 10 e 20 mol % de PbO a tendência desta relação diminui, favorecendo o processo de devitrificação da rede vítrea deste sistema; na última região entre 20 e 25 mol % de PbO a tendência parece não ser mais afetada pelo aumento da concentração de PbO. Este resultado pode ser uma consequência do duplo papel que os íons de  $Pb^{2+}$  parece apresentar neste sistema; sendo que nas regiões com baixa concentração de PbO os íons de  $Pb^{2+}$  fazem o papel de modificadores de rede e à altas concentrações de PbO os íons de  $Pb^{2+}$  fazem o papel de formadores de rede.

Por outro lado, seguindo os critérios de Hruby para a análise da tendência formadora do vidro pode-se notar que a diminuição do intervalo de temperatura  $T_x - T_g$  na faixa entre 10 e 25 mol % de PbO é indicativo da presença de unidades estruturais com alta tendência a cristalização, dificultando a formação vítrea.

Os valores calculados para o coeficiente de Hruby no sistema PTT, confirmam o fato experimental que as composições com 5, 10 e 15 mol % de PbO foram relativamente fáceis de serem sintetizadas em relação as composições com 20 e 25 mol % de PbO. Pode-se notar que o vidro PTT2 apresenta valor do coeficiente de Hruby acima de 1, indicativo de que a estrutura do vidro assemelha-se a polimérica. Na figura 4.2.8b relaciona-se este parâmetro com a concentração de PbO

#### 4.2.4 Bibliografia

- (1) Kauzmann W. Chem. Rev. 43(1948) 219-56.
- (2) Sakka S., Mackenzie J. D., J. Non-cryst. Sol. 6(1971) 145-62
- (3) Angell C. A. 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Halide Glasses (1983) 234.
- (4) Hruby A. Czech. J. Phys. B22(1972) 1187-93.
- (5) Weyl W. A. and Marbve E. C. The Constitution of Glasses: a dynamical interpretation. Interscience publisher, New York, 568(1962)
- (6) Shelby, J. E., J. Am. cer. Soc. 66(1983) 225.
- (7) Shelby, J. E., J. Non-Cryst. Sol. 49, 287(1982).
- (8) A. A. Ahmed, A. F. Abbas, S. M. Salman; J. Phys. Chem Glasses 26(1985) 17.
- (9) Shelby, J. E., Ruller, J., J. Phys. Chem. Glasses 28(1987) 262.
- (10) Bahgat, A. A., Shaltout, I. I., Elazm A. M., J. Non-Cryst. Sol. 150(1992) 179.
- (11) Kozhvkharov, V. S., Nikolov, S. and Marinov, M., J. Mat. Res. Bull. 14(1979) 735.

## **4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS**

### **4.3.1 Introdução**

#### **4.3.1.1 Absorção óptica**

#### **4.3.1.2 Dispersão do índice de Refração**

#### **4.3.1.3 Dispersão Material**

### **4.3.2 Resultados**

**(a) Sistema  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$**

**(b) Sistema  $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$**

### **4.3.3 Discussões**

### **4.3.4 Bibliografia**

## 4.3.1 INTRODUÇÃO

### 4.3.1.1 Absorção Óptica

O estudo da absorção óptica e particularmente da borda de absorção é o método mais útil para pesquisar as transições induzidas opticamente; além disso, permite obter informações sob a estrutura da banda e o gap de energia dos materiais cristalinos e não cristalinos, mesmo que nestes, as bandas de absorção sejam mais alargadas do que nos materiais cristalinos<sup>1</sup>.

A absorção óptica dos materiais origina-se por meio de diferentes mecanismos, os quais envolvem o acoplamento do vetor elétrico da radiação incidente ao momento dipolar no material, causando a transferência de energia. Por exemplo, a absorção pode ser causada pelas transições internas entre os elétrons da camada d, num processo conhecido como absorção do campo ligante.

A absorção também pode surgir pela transferência de elétrons desde um átomo vizinho aos íons dos metais de transição e vice-versa<sup>2</sup>.

Existem duas classes de transições ópticas na borda fundamental dos materiais cristalinos e não cristalinos, isto é, transições diretas e transições indiretas. Os dois casos envolvem a interação de uma onda eletromagnética com um elétron na banda de valência, causando a transição, através do gap fundamental, para a banda de condução<sup>1</sup>.

Nas transições ópticas diretas desde a banda de valência para a banda de condução, conserva-se o momento, no entanto, nas transições indiretas, existe uma mudança do momento  $\hbar k$ , onde  $k$  é o vetor de onda, através da cooperação de um fonon<sup>1,2</sup>.

Para altos valores da absorção ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) a relação proposta por Tauc et al<sup>3</sup> e desenvolvida na forma geral por David e Mott<sup>4</sup>, que permite descrever os dados experimentais e os valores que conduzem ao gap de energia óptica  $E_{opt}$  está dada pela equação:

$$\alpha(\omega) = \frac{B}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{opt})^n \quad (\text{IV.3.1})$$

onde,  $\omega$  é a frequência angular,  $n$  é o índice que toma valores 2, 3, 1/2, 3/2, dependendo da natureza da transição responsável pela absorção e  $B$  é uma constante dada pela formula<sup>5</sup>:

$$B = \frac{4\pi\sigma_o}{cn_o\Delta E} \quad (\text{IV.3.2})$$

onde  $\Delta E$  é a largura da cauda dos estados localizados no gap da banda,  $\sigma_o$  o valor extrapolado da condutividade elétrica obtida do gráfico  $\sigma$  vs  $1/T$ ,  $c$  a velocidade da luz e  $n_o$  o índice de refração a altas frequências.

Para muitos vidros e materiais amorfos o valor de  $n = 2^{6,7}$  nos dá o melhor valor para a fitagem dos resultados experimentais e aplica-se às transições indiretas nos vidros, quando o vetor de onda  $k$  do elétron não é bem definido<sup>8</sup>.

Para os vidros objeto da presente tese, utilizamos  $n = 2$  e portanto nossos resultados na região da borda de absorção serão obtidos a partir do gráfico de  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  vs  $\hbar\omega$ .

Por outro lado, em muitos materiais amorfos e vítreos, o coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$  da absorção óptica próximo da borda da banda, em particular, nos níveis inferiores da borda de absorção; mostram uma dependência exponencial com relação à energia do foton e segue a relação empírica sugerida por Urbach<sup>8,9</sup>:



$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\omega}{\Delta E}\right)} \quad (\text{IV.3.3})$$

onde  $\alpha_0$  é uma constante,  $\Delta E$  é a largura da cauda dos estados localizados no gap da banda que estão associados com a natureza vítrea do material.

A origem desta dependência exponencial ainda não foi estabelecida com certeza e tem-se feito diferentes interpretações. Tauc e Zanin<sup>10</sup> tem sugerido que a dependência exponencial surge das transições eletrônicas entre estados localizados na cauda da borda da banda de tal forma que a densidade destas cae exponencialmente com a energia.

Segundo Mott e Davis<sup>6</sup> esta explicação para todos os materiais desordenados não é válida porque as inclinações da borda de absorção exponencial observadas nos materiais cristalinos e não cristalinos são muito parecidas.

Dow e Redfield<sup>11</sup> opinaram que a cauda da banda poderiam surgir das flutuações ao acaso dos campos internos associados com a desordem estrutural nos materiais amorfos.

#### 4.3.1.2 Dispersão do Índice de Refração

Segundo o modelo de Wemple<sup>12</sup> que leva em conta a aproximação do oscilador simples sobre a base das relações de Kramers-Kronig, a dependência do índice de refração linear  $n$  com a energia  $E$  do foton nas regiões entre a ressonância eletrônica é descrita pela seguinte expressão:

$$n^2 - 1 = \frac{E_o E_d}{E_o^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad (\text{IV.3.4})$$

onde  $E_o$  é a energia efetiva do oscilador próxima da borda de absorção no UV fundamental ou a energia de excitação média para os elétrons (gap de Sellmeier),  $E_d$  representa a intensidade do oscilador eletrônico ou energia de dispersão e  $E_l$  é o parâmetro de dispersão da rede.

No caso de energias muito altas, o termo de dispersão da rede  $E_l$  pode ser desprezado e a equação (IV.3.4) fica expressada na forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_o}{E_d} - \frac{E^2}{E_o E_d} \quad (\text{IV.3.5})$$

Em baixas energias onde  $E^2 \ll E_o^2$  a equação (IV.3.4) pode ser reescrita na forma:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_o} - \left(\frac{E_l}{1.24}\right)^2 \lambda^2 \quad (\text{IV.3.6})$$

onde fez-se uso da relação:

$$E(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \quad (IV.3.7)$$

Por outro lado, no modelo de Wemple<sup>12</sup>, o parâmetro de dispersão eletrônico é dado por:

$$E_d = f n_e Z_A (N_A d^3) \quad (IV.3.8)$$

onde o coeficiente  $f$  varia muito pouco numa grande quantidade de sólidos inorgânicos ( $f = 4-5$  eV);  $n_e$  é igual ao número de elétrons de valência por ânions, frequentemente  $n_e = 8$ ;  $Z_A$  é a valência formal química do ânion ( $Z_A = 2$  para óxidos) e  $N_A$  é a densidade volumétrica dos ânions.

O fator estrutural adimensional  $N_A d^3 = \beta$  varia de  $\sqrt{2}/2 = 0,707$  para esferas com empacotamento compacto até valores muito pequenos em estruturas mais abertas.

O parâmetro de rede pode ser obtido da relação<sup>13</sup>:

$$E_f = 0,86 Z_A \left( \frac{N_A}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.3.9)$$

onde  $N_A$  mede-se em  $\text{\AA}^{-3}$  e  $\mu$  representa a massa reduzida em unidades de massa atômica (u.m.a.). Na equação (IV.3.9) destaca-se a importância de parâmetros de valência dos ânions e a massa reduzida sem precisar de detalhes do espectro dos fonons.

Portanto, a partir da equação (IV.3.4) é possível obter a dispersão do índice de refração linear em todo o espectro; em particular as equações (IV.3.5) e (IV.3.6) permitem calcular esta dispersão nas regiões de alta e baixa energia, respectivamente.

#### 4.3.1.3 Dispersão Material

O atraso da distorção experimentado pelas senhas ópticas em guias de onda de fibras dielétricas deve-se aos efeitos da dispersão material.

Particularmente os sinais ópticos no núcleo das fibras ópticas, sofre um retardamento em relação ao tempo durante sua trajetória, devido a que existirão raios que caminharão em regiões com diferentes índices de refração, este fenômeno é muito prejudicial para as comunicações ópticas, o qual na literatura recebe o nome de dispersão material. Os efeitos desta dispersão material são caracterizados pelo parâmetro  $M(\lambda)$  dado pela equação:

$$M(\lambda) = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (IV.3.10)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz no vácuo,  $n$  é o índice de refração linear e  $c$  é a velocidade da luz.

Em geral  $M(\lambda)$  diminui rapidamente na região do infravermelho onde ocorre o comprimento de onda de corte  $\lambda_0$ , onde a dispersão material se anula, e este retardamento temporal

em fibras multimodos é minimizado aumentando-se assim a largura de banda da fibra óptica; no entanto em fibras monomodo, a dispersão material nula é realizada durante o processamento, quando produz-se fibra de alta sílica por MCVD, por causa deste fato, a largura de banda máxima ocorre em um comprimento de onda maior do que  $\lambda_o$ .

No formalismo de Wemple<sup>13</sup>, o conhecimento dos três parâmetros na relação de Sellmeier, isto é,  $E_o$ , energia eletrônica média,  $E_d$  energia de dispersão e  $E_l$ , intensidade do oscilador da rede, são suficientes para se determinar a dispersão material  $M(\lambda)$  e o comprimento de onda de corte  $\lambda_o$ .

Diferenciando a equação (IV.3.4) e levando para a equação (IV.3.10), obtem-se uma expressão para  $M(\lambda)$  que é função dos três parâmetros selecionados; assim temos:

$$M(\lambda) \approx \frac{1.54 \times 10^4 \left( \frac{E_d}{E_o^3} \right)}{n\lambda^3} - \frac{2.17 \times 10^3 E_l^2 \lambda}{n} \left( \frac{pseg}{nm.Km} \right) \quad (IV.3.11)$$

e

$$\lambda_o \approx 1.63 \left( \frac{E_d}{E_o^3 E_l^2} \right)^{\frac{1}{4}} \mu m \quad (IV.3.12)$$

### 4.3.2 Resultados

As medidas do Cut off UV-Vis que define-se como o comprimento de onda no qual a transmissão cae a seu valor mínimo, foram realizadas no espectro de transmissão e os resultados estão ilustrados na tabela 4.3.1; nesta tabela, também apresentam-se as espessuras das amostras que foram calculadas pelo método de Swanepoel<sup>14</sup>, e os calculos dos parâmetros de Sellmeier foram feitos, considerando-se que na região de altas energias, o gráfico  $1/(n^2-1)$  vs  $E^2$ , aproxima-se de uma reta, de modo que, a intersecção com o eixo vertical, corresponde à razão  $E_o/E_d$  e a inclinação desta reta toma o valor  $-1/E_o E_d$

Tabela 4.3.1 Parâmetros de Sellmeier Obtidos Sistema TLT e PTT

Vidros	Espes.(nm)	Cut-off(nm)	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$E_l$ (eV)
TLT5	772.81	277	7.414	25.786	0.110
TLT10	544.22	272	7.255	25.859	0.110
TLT15	519.80	266	7.799	30.526	0.119
TLT25	644.22	281	6.770	19.925	0.096
TLT25	551.62	293	4.490	6.202	0.053
PTT1	852.79	295	5.150	11.170	0.072
PTT2	963.30	326	5.030	16.020	0.086
PTT3	465.39	287	4.780	11.700	0.072
PTT4	703.83	316	4.290	6.250	0.052
PTT5	495.70	305	4.440	10.270	0.067

Por sua vez, o parâmetro de rede  $E_l$  para cada vidro foi calculado das equações (IV.3.8) e (IV.3.9) onde o valor da distância  $d$  ânions-cátions, intensidade do oscilador normalizado  $f$  e a massa reduzida  $\mu$  foram calculados das relações propostas por Nassau<sup>15</sup> e são apresentados na tabela 4.3.2, também são apresentadas outras grandezas obtidas da coleção de dados de Wemple<sup>12</sup> que são essenciais para os cálculos da dispersão material e o comprimento de onda de corte. Os índices de refração  $n_f$  (0.481  $\mu\text{m}$ ),  $n_c$  (0.656  $\mu\text{m}$ ), e  $n_d$  (0.589  $\mu\text{m}$ ) foram calculados a partir da equação de dispersão de índice de refração e os resultados estão mostrados na tabela 4.3.3; nesta tabela inclui-se também os cálculos do número de Abbe  $\nu$ .

Tabela 4.3.2 Dados de Wemple e de Nassau para o Sistema TLT e PTT

Vidros	$f$ (eV)	$\beta$	$N_A(\text{\AA}^{-3})$	$\mu$ (u.m.a.)	$d(\text{\AA})$
TLT5	4.40	0.3662	0.0522	12.678	1.913
TLT10	4.43	0.3648	0.0519	12.644	1.911
TLT15	4.46	0.4277	0.0607	12.606	1.916
TLT20	4.49	0.2773	0.0392	12.564	1.918
TLT25	4.52	0.0857	0.0121	12.517	1.920
PTT1	4.31	0.1619	0.0227	12.775	1.923
PTT2	4.28	0.2393	0.0324	12.921	1.932
PTT3	4.25	0.1720	0.0234	13.061	1.942
PTT4	4.22	0.0925	0.0124	13.196	1.952
PTT5	4.19	0.1531	0.0202	13.325	1.962

Tabela 4.3.3 Índice de Refração Linear e Numero de Abbé para o Sistema TLT e PTT

Vidros	$n_f$ (0.481 $\mu\text{m}$ )	$n_c$ (0.656 $\mu\text{m}$ )	$n_d$ (0.589 $\mu\text{m}$ )	$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c}$
TLT5	2.223	2.172	2.186	23.15
TLT10	2.251	2.196	2.211	22.14
TLT15	2.320	2.271	2.285	26.24
TLT20	2.104	2.047	2.063	18.52
TLT25	1.743	1.636	1.664	6.22
PTT1	1.968	1.872	1.898	9.35
PTT2	2.299	2.169	2.204	9.26
PTT3	2.102	1.975	2.009	7.94
PTT4	1.803	1.675	1.708	5.53
PTT5	2.110	1.955	1.995	6.41

A função dispersão material e o comprimento de onda de corte foram calculados das equações (IV.3.11) e (IV.3.12). Na tabela 4.3.4, apresentam-se os resultados e nas figuras 4.3.8 e 4.3.17 mostram-se as curvas da dispersão material para os sistemas TLT e PTT.

O coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$  foi calculado para diferentes energias do foton da borda de absorção utilizando a equação:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{IV.3.13})$$

onde  $x$  é a espessura da amostra e  $T$  a transmitância. Tendo em conta a equação (IV.3.1), o gráfico de  $(\alpha E)^{1/2}$  vs  $E$  permite determinar o gap de energia óptica, extrapolando a região linear da curva mencionada em  $(\alpha E)^{1/2} = 0$ .

Os gráficos para o sistema TLT e PTT são mostrados nas figuras 4.3.4 e 4.3.13, respectivamente e os valores encontrados dos gaps ópticos são mostrados nas tabelas 4.3.5. e 4.3.6 respectivamente.

Tabela 4.3.5 Parâmetros Ópticos para os Sistemas TLT

Vidros	$E_{opt}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$E_g$ (eV)
TLT5	3.626	0.217	3.409
TLT10	3.631	0.228	3.403
TLT15	3.665	0.265	3.400
TLT20	3.551	0.285	3.266
TLT25	3.398	0.300	3.098

Por outro lado, os valores da largura da cauda de Urbach dos estados localizados  $\Delta E$  são determinados a partir da inclinação da região linear nas curvas  $\ln\alpha$  vs  $E$ , que são mostradas nas figuras 4.3.6 e 4.3.15, para os sistemas TLT e PTT, respectivamente.

Tabela 4.3.6 Parâmetros Ópticos para o Sistema PTT

Vidros	$E_{opt}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$E_g$ (eV)
PTT1	3.490	0.249	3.740
PTT2	3.280	0.220	3.500
PTT3	3.420	0.293	3.710
PTT4	3.350	0.217	3.560
PTT5	3.340	0.250	3.590

Os valores encontrados da largura da cauda de Urbach para cada sistema vítreo estão ilustrados na tabela 4.3.5 e 4.3.6 onde também são apresentados os valores do gap do material calculado pela equação:

$$E_g = E_{opt} + \Delta E \quad (IV.3.14)$$

Tabela 4.3.4 Comprimento de Onda de Corte e Dispersão Material

Vidro	$\lambda_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$M(\lambda)$ (pseg/nm.Km)
TLT5	2.464	$974.42/n\lambda^3 - 26.25\lambda/n$
TLT10	2.507	$1042.84/n\lambda^3 - 26.25\lambda/n$
TLT15	2.379	$991.00/n\lambda^3 - 30.72\lambda/n$
TLT20	2.648	$988.90/n\lambda^3 - 19.99\lambda/n$
TLT25	3.622	$1055.14/n\lambda^3 - 6.09\lambda/n$
PTT1	3.248	$1259.36/n\lambda^3 - 11.24\lambda/n$
PTT2	3.330	$1938.55/n\lambda^3 - 15.67\lambda/n$
PTT3	3.475	$1649.77/n\lambda^3 - 11.24\lambda/n$
PTT4	3.791	$1219.07/n\lambda^3 - 5.86\lambda/n$
PTT5	3.713	$1806.93/n\lambda^3 - 9.45\lambda/n$

### 4.3.3 Discussões

#### (a) Sistema TLT

Em geral, nossos resultados mostram que propriedades importantes como o índice de refração linear, cut-off UV-Vis e o gap óptico são muito sensíveis às mudanças de composição destes vidros.

O gráfico da figura 4.3.1 mostra a correlação entre o índice de refração linear e a composição do óxido modificador de rede ; a curva apresenta uma descontinuidade pronunciada na composição 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , sendo que nessa composição obteve-se o valor máximo do índice de refração linear para o comprimento de onda da linha d do sódio ou seja  $\lambda = 0.589 \mu\text{m}$ , isto é,  $n_d = 2.285$ .

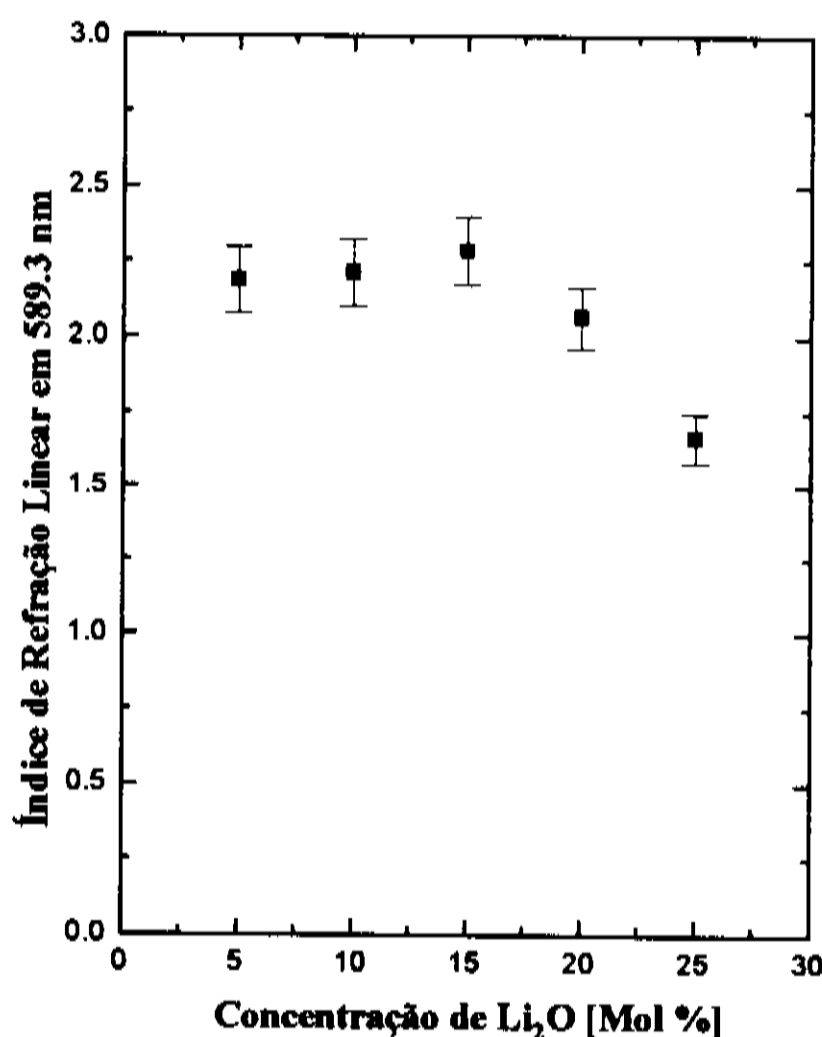


Figura 4.3.1 Índice de refração linear em 589.3 nm em função da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  para o sistema TLT

Por sua vez, o poder dispersivo destes vidros, que é caracterizado pelo número de Abbe apresenta uma pronunciada descontinuidade para a composição com 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

A figura 4.3.2 mostra que as curvas da dispersão do índice de refração, deslocam-se para valores maiores do índice de refração, até a composição com 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , a partir da qual inverte-se o sentido de seu deslocamento.

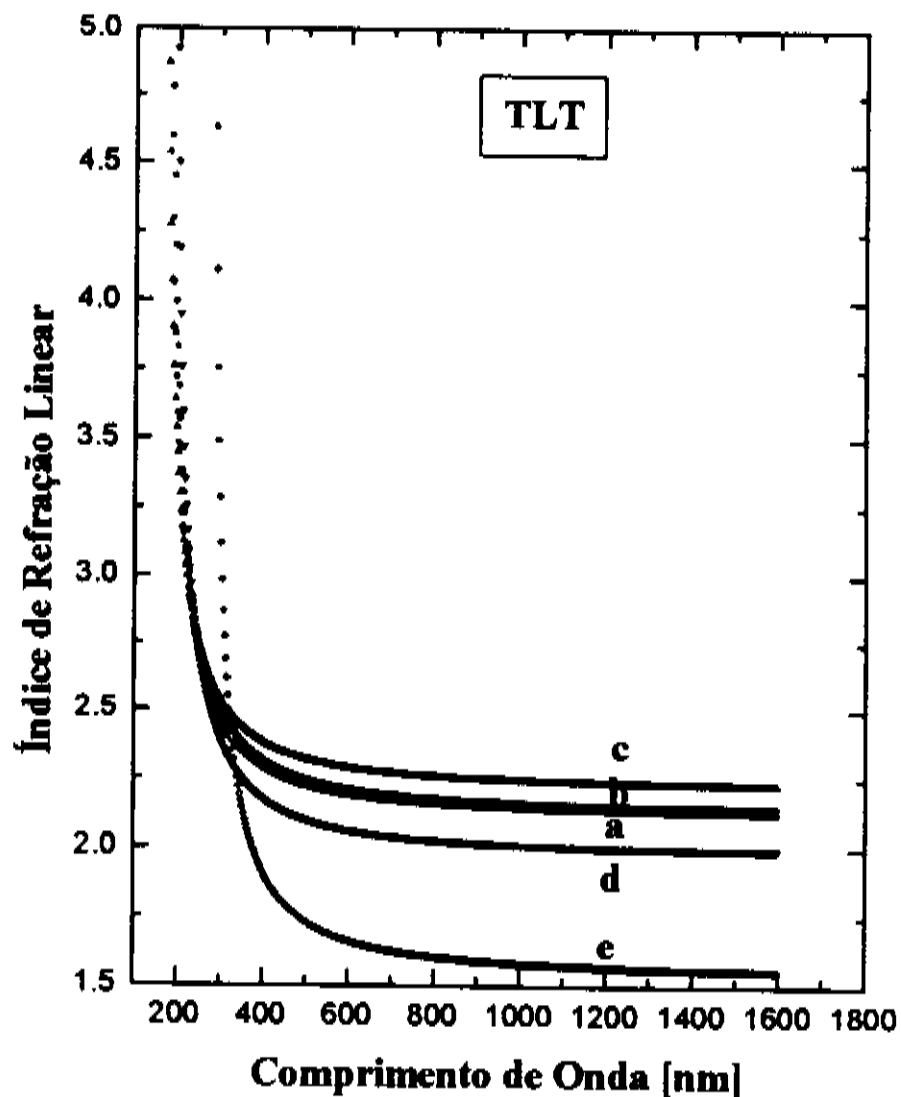


Figura 4.3.2 Dispersão do índice de refração linear do sistema TLT. a) 5 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , b) 10 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , c) 15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , d) 20 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , e) 25 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Portanto, as propriedades relacionadas com o índice de refração linear aqui mencionadas, mostram uma descontinuidade pronunciada quando são correlacionadas com a concentração do óxido modificador de rede na composição de 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Outro fato interessante, é o comportamento do cut-off UV-Vis em relação a esta mesma concentração, isto é 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A figura 4.3.3 mostra o comportamento do cut-off UV-Vis em relação à concentração do óxido modificador.



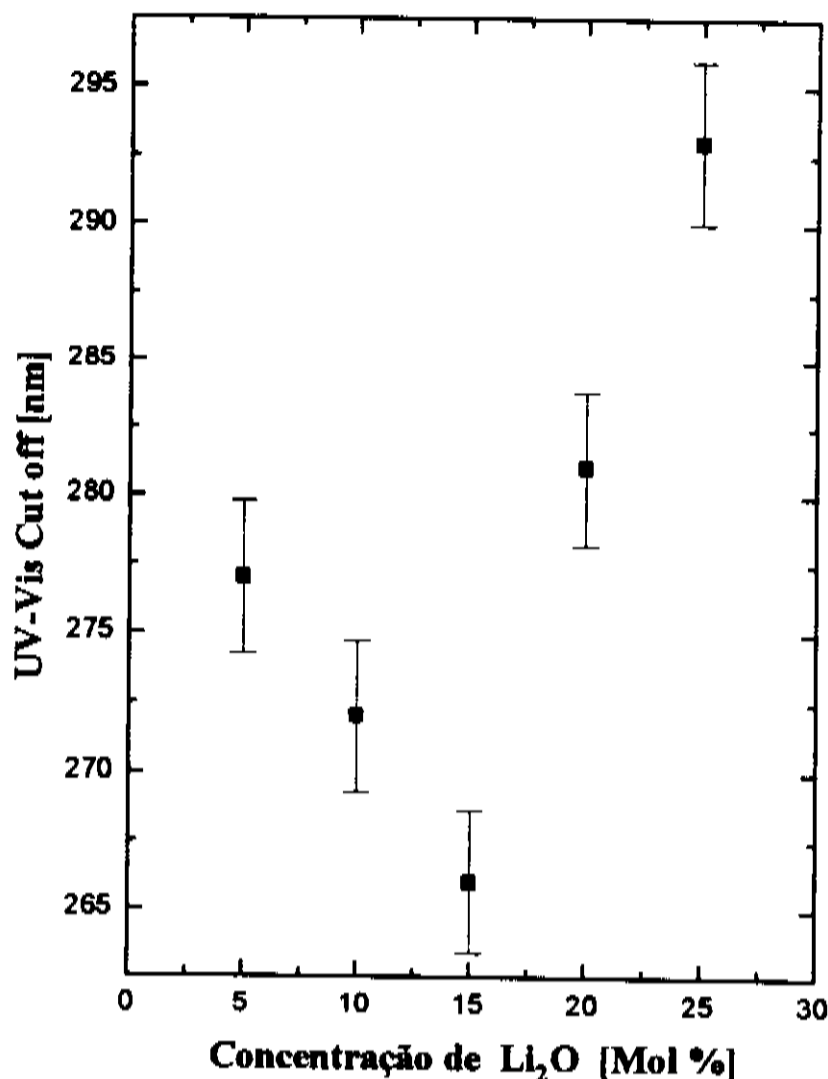


Figura 4.3.3 UV-Vis cut off em função da concentração de Li<sub>2</sub>O para o sistema TLT

Nesta figura, observa-se uma pronunciada descontinuidade na composição correspondente à 15 mol % de Li<sub>2</sub>O, dividindo esta curva em duas regiões, na primeira região de 5-15 mol % de Li<sub>2</sub>O, o cut-off desloca-se para menores comprimentos de onda, enquanto que na segunda região de 15-25 mol % de Li<sub>2</sub>O, o deslocamento do cut-off é para maiores comprimentos de onda.

Alguns autores<sup>16</sup> encontraram esta correlação com outros sistemas vítreos e relacionaram esta propriedade com algum tipo de mudança estrutural na rede vítrea, portanto diante destes fatos podemos inferir que acima desta concentração a estrutura de nosso sistema vítreo deve estar variando.

Por sua vez, Stevels<sup>17</sup>, interpretou o deslocamento da banda de absorção no ultravioleta para maiores comprimentos de onda, como transições desde oxigênios não ligados nos quais os elétrons excitados estão mais fracamente ligados do que aqueles nos oxigênios ligados. Em nossos vidros nota-se que quanto maior for a quantidade de TeO<sub>2</sub> na estrutura, menor é a quantidade de oxigênios não ligados. A região entre 15-25 mol % de Li<sub>2</sub>O está caracterizada por uma alta concentração de oxigênios não ligados, enquanto que na região de 5-15 mol % de Li<sub>2</sub>O, existe a presença muito reduzida destes íons.

Na figura 4.3.4 observa-se o gráfico da absorção óptica baseada na teoria das transições indiretas; os valores do gap óptico variam entre 3.665 a 3.551 eV, dependendo da composição, conforme ilustra também a figura 4.3.5, podemos notar que este aumenta até a concentração de 15 mol % de Li<sub>2</sub>O e diminui a partir desta composição. O aumento do gap óptico pode ser atribuído ao fato que os íons de Li<sup>+</sup> a baixas concentrações não afetam à rede e ocupam principalmente posições intersticiais, porém ao atingir um valor crítico na composição com 15 mol% de Li<sub>2</sub>O, o

gap óptico cae violentamente provavelmente devido ao rapido aumento de oxigênios não-ligados que se originam como consequência do enfraquecimento da ligação Te-O, com a mudança na estrutura da rede vítrea.

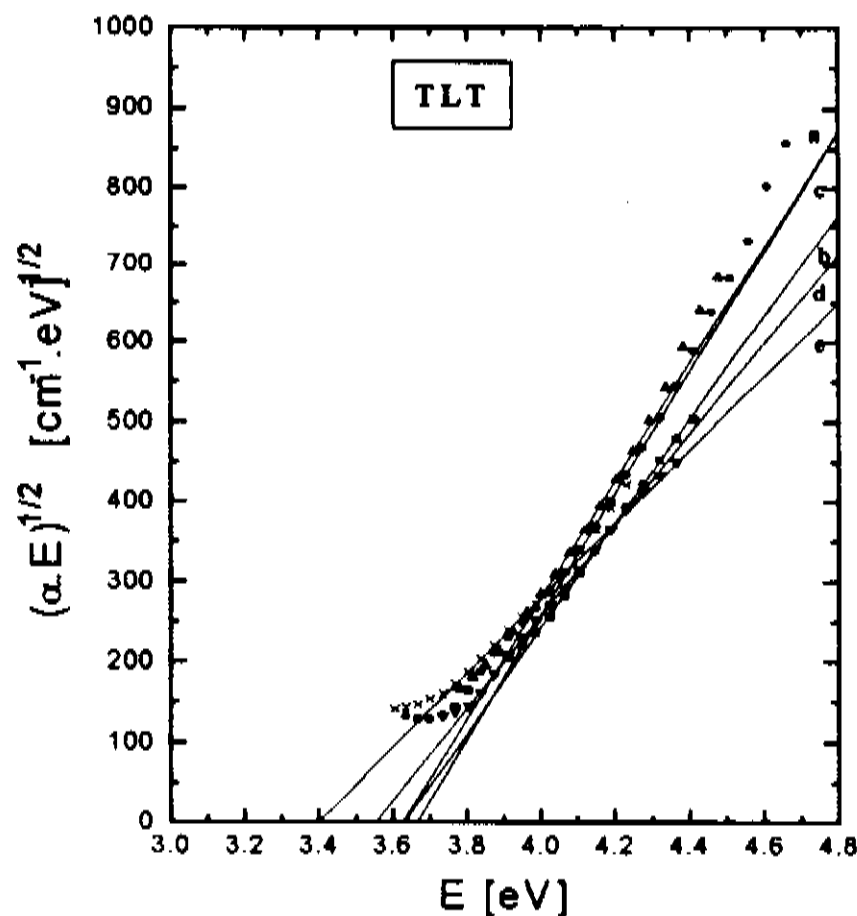


Figura 4.3.4 Absorção óptica  $(\alpha\omega)^{1/2}$  em função da energia dos fotons E para o sistema TLT. Na figura, em (a) 5 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b) 10 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (c) 15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (d) 20 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$  e (e) 25 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

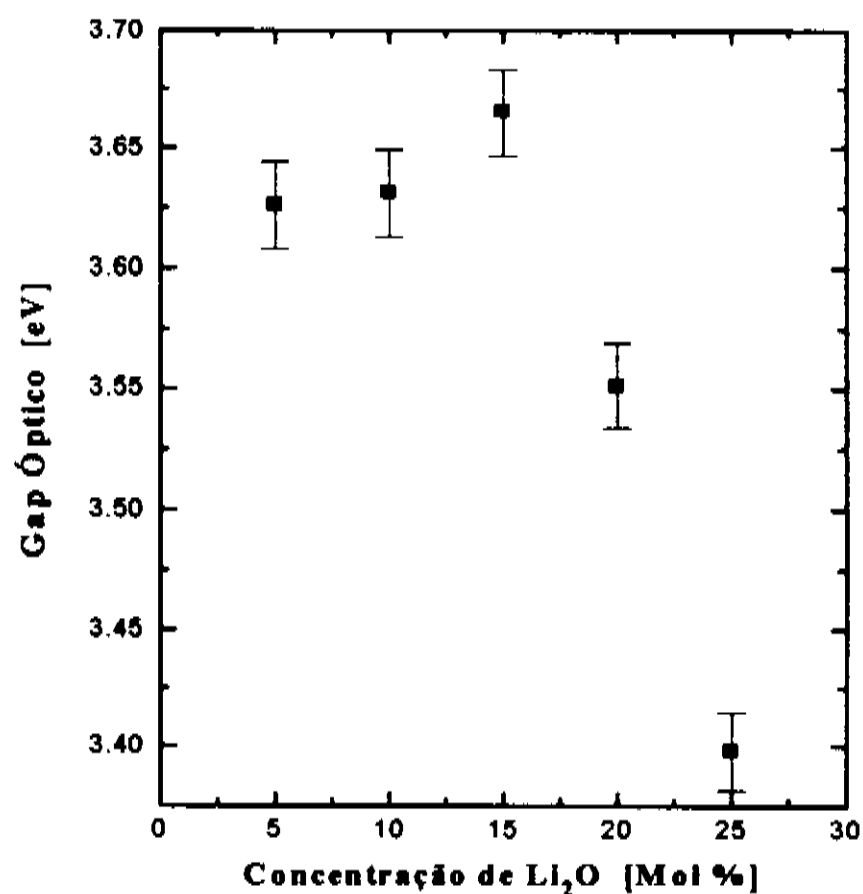


Figura 4.3.5 Variação da Energia do Gap Óptico em Função da Concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  para o Sistema TLT

Os resultados da energia do gap óptico concorda exatamente com os resultado do cut-off UV-Vis.

Como tem sido sugerido por vários autores nos vidros com alta concentração de  $\text{TeO}_2$ , o poliedro básico de coordenação é uma bipirâmide triangular  $\text{TeO}_4$ ; nesta configuração os átomos estão circunvizinhados por quatro oxigênios, os quais se ligam ao átomos de telúrio, criando uma ligação equatorial axial que pode ser deformada com facilidade.

Esta mudança no ângulo  $\text{Te}_{\text{ax}}-\text{O}_{\text{eq}}-\text{Te}$  acontece, pela incorporação do modificador de rede na estrutura, originando defeitos oxigênio-vacância e o aumento do número de oxigênios não ligados a partir da concentração com 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Os valores da energia de Urbach  $\Delta E$  ou a largura da cauda de Urbach da banda para os diferentes vidros do sistema TLT, mostram-se na figura 4.3.6

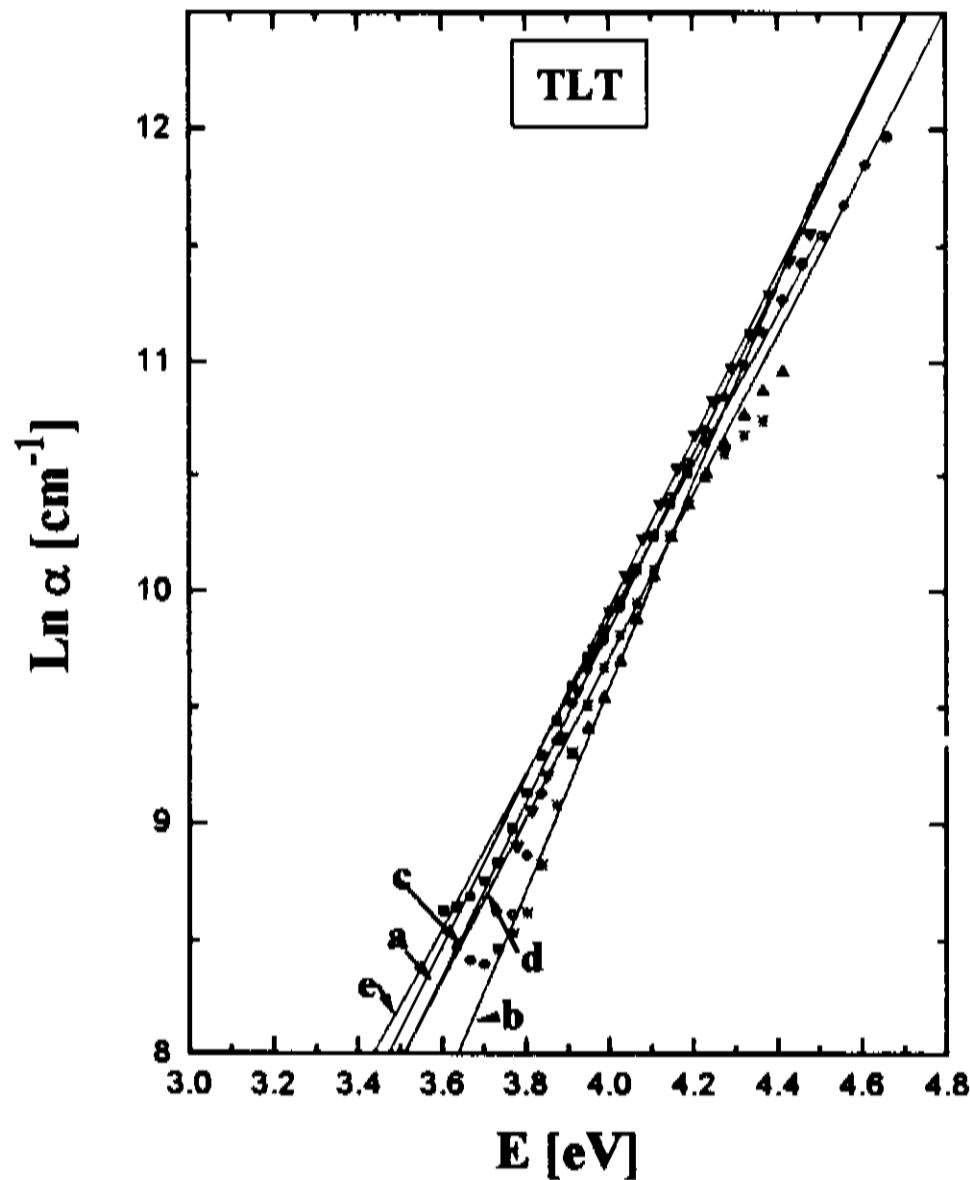


Figura 4.3.6 Gráfico de Urbach para o Sistema TLT. Na figura (a) 5 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b) 10 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (c) 15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (d) 20 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$  e (e) 25 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Na figura 4.3.7, pode-se observar as mudanças da energia da cauda de Urbach com a composição e do qual é claro que existe uma mudança sistemática no gap óptico  $E_{\text{opt}}$  e a cauda  $\Delta E$  com a composição, sugerindo que o grau de desordem neste sistema aumenta com a incorporação do óxido modificador. Isto é confirmado pela teoria de Mott e Davis<sup>6</sup>, a qual sugere que a extensão dos estados localizados próximos da borda de mobilidade, aumenta quando a desordem na estrutura aumenta.

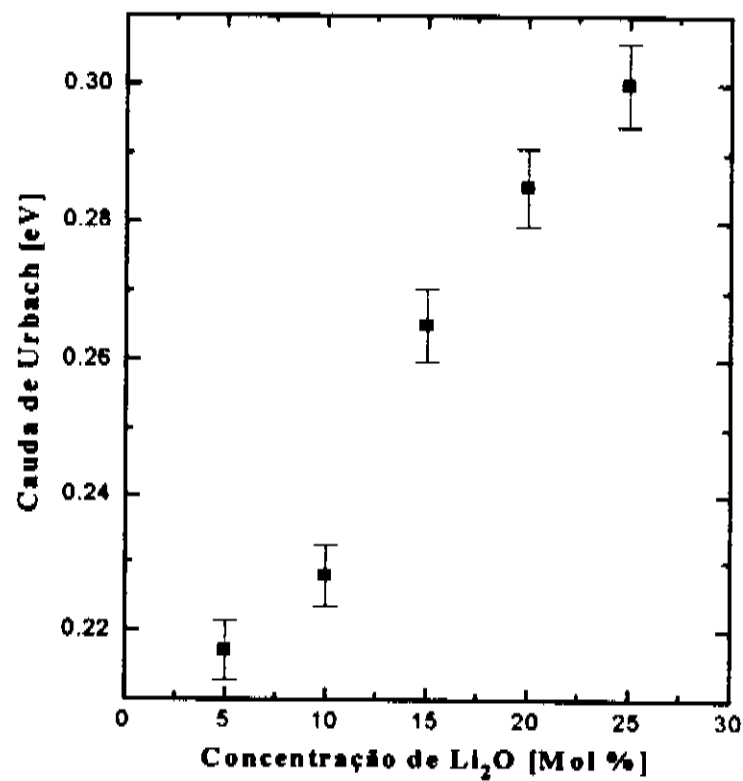


Figura 4.3.7 Largura da cauda de Urbach em função da concentração de Li<sub>2</sub>O do sistema TLT

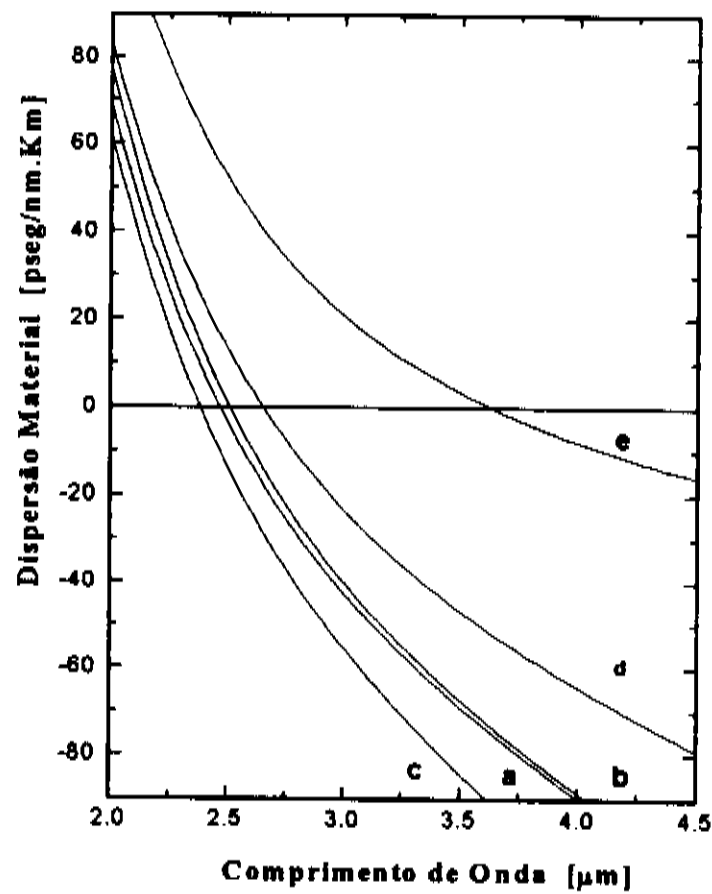


Figura 4.3.8 Efeito da concentração do óxido modificador na Dispersão Material para o Sistema TLT. (a) 5 mol % de Li<sub>2</sub>O; (b) 10 mol % de Li<sub>2</sub>O; (c) 15 mol % de Li<sub>2</sub>O; (d) 20 mol % de Li<sub>2</sub>O; (e) 25 mol % de Li<sub>2</sub>O.

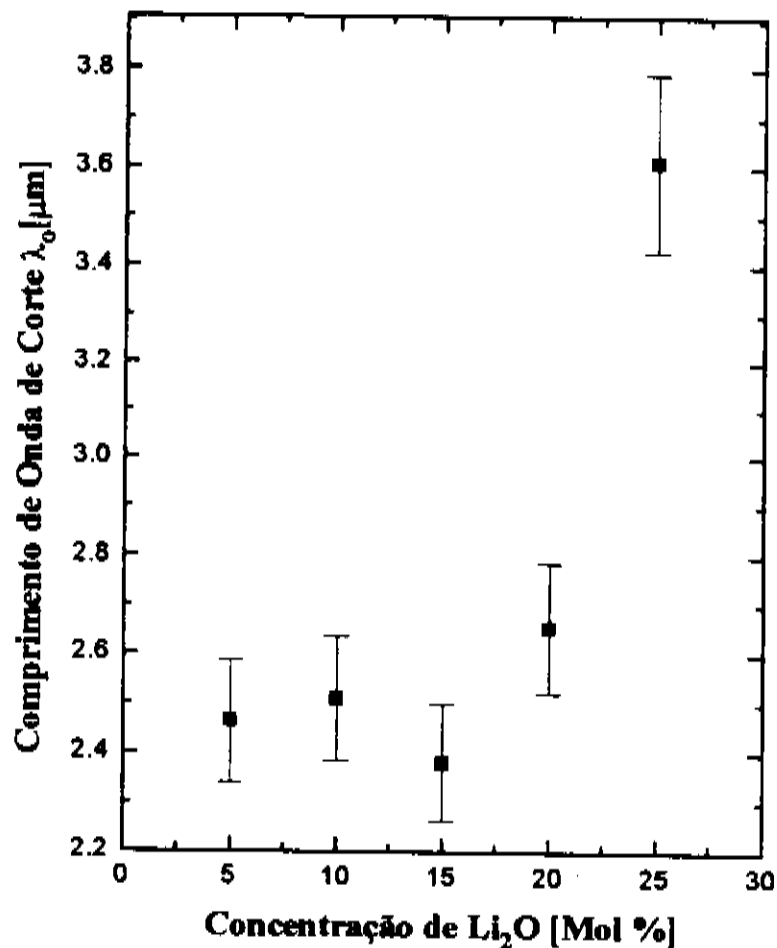


Figura 4.3.9 Efeito do óxido modificador no comprimento de onda de corte do sistema TLT

O óxido modificador no caso o Li<sub>2</sub>O influencia de maneira anômala a dispersão material deste sistema de vidro. Os valores da mesma são da mesma ordem de grandeza quando comparada com vidros de sistemas de óxidos de metais pesados. O comprimento de onda de corte  $\lambda_0$  apresenta uma descontinuidade para a composição de 15 mol % de Li<sub>2</sub>O, demonstrando de maneira inequívoca de que para esta composição ocorre um mudança estrutural na rede vítrea do sistema vítreo TLT.

### (b) Sistema PTT

No caso do cut-off UV-Vis desta família de vidros notamos que não é afetada pela concentração do PbO, como mostra a figura 4.3.10; o mesmo comportamento é observado na figura 4.3.11, onde relaciona-se o índice de refração linear ( $\lambda=630$  nm) com o aumento de PbO.

Estes resultados provavelmente se devem ao fato de que na troca de um composto com alta polarizabilidade como o PbO mas com um par de eletrons livres com baixa atividade por um com baixa polarizabilidade mas com um par de eletrons livres altamente ativos como o TeO<sub>2</sub> faz com que estas propriedades não sejam significativamente afectadas. Isto deverá influenciar fortemente as propriedades ópticas não lineares.

Por outro lado, a figura 4.3.12 mostra as curvas de dispersão do índice de refração linear para o sistema PTT ; em geral o comportamento destas curvas e o mesmo do que apresentam outros sistemas vítreos e em particular é muito similar a aquele no sistema TLT.

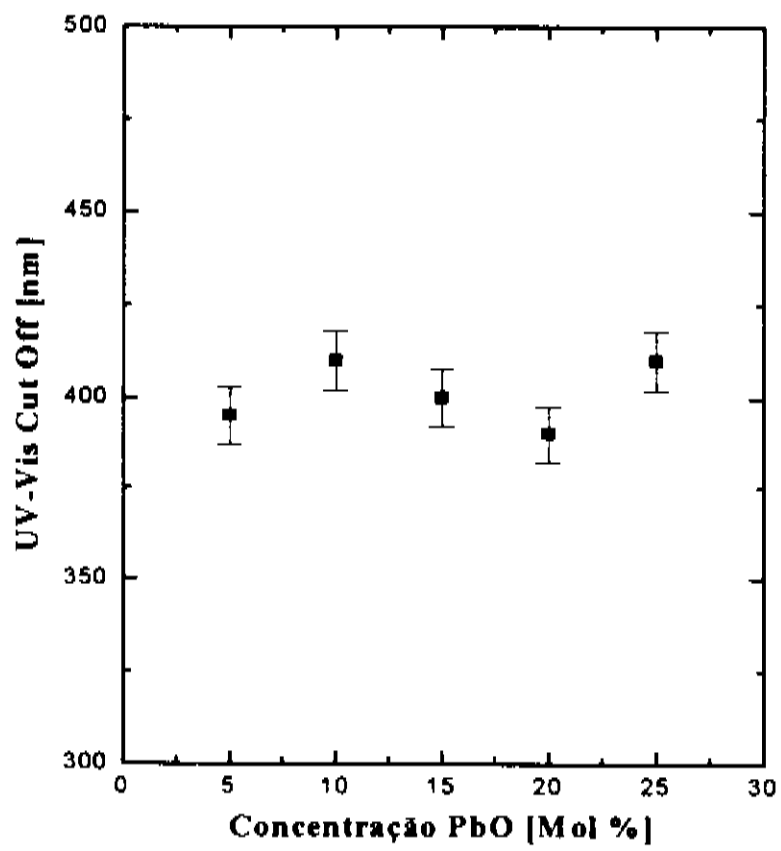


Figura 4.3.10 Cut off UV-Vis versus concentração de PbO para o sistema PTT, medidos em lâminas e filmes finos

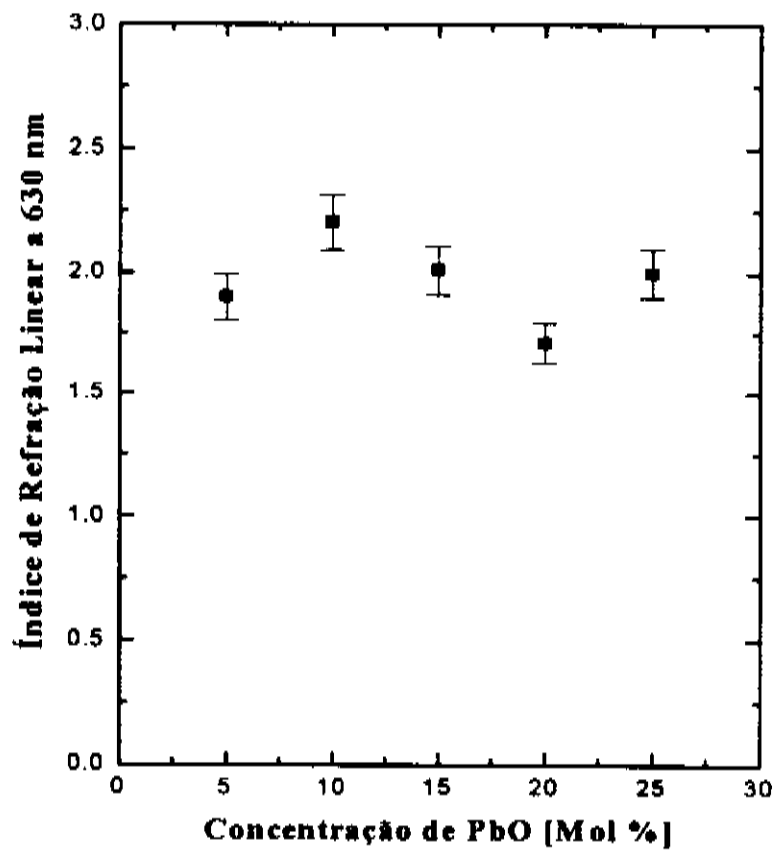


Figura 4.3.11 Índice de Refração Linear na linha d do sódio em função da concentração de PbO para o sistema PTT

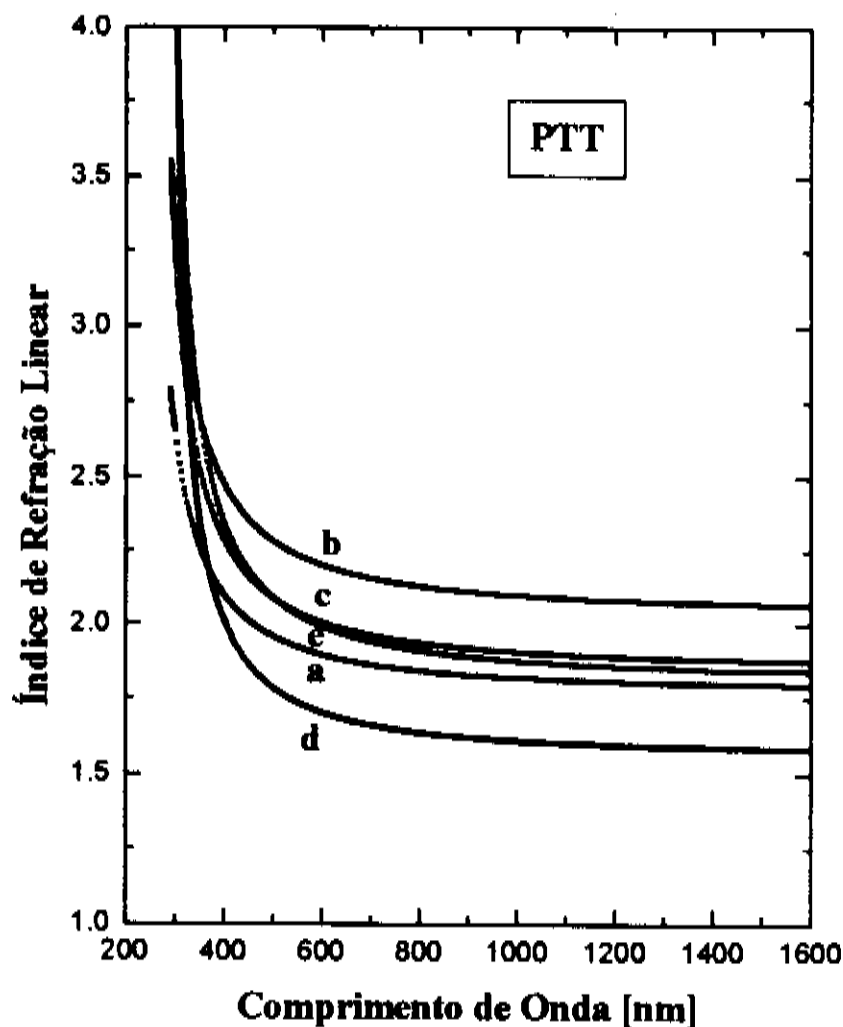


Figura 4.3.12 Dispersão do Índice de Refração Linear para o Sistema PTT. Em (a) 5 mol % PbO, (b) 10 mol % PbO, (c) 15 mol % PbO, (d) 20 mol % PbO, (e) 25 mol % PbO

Os valores do gap óptico variam entre 3.49 e 3.34 eV ; notamos que em geral, este parâmetro diminui com o aumento da concentração de PbO, o que pode estar relacionado com a presença de oxigênios não ligados na rede; por sua vez o cálculo dos valores da cauda de Urbach são da mesma ordem do que aqueles que apresentam os semicondutores amorfos concordando com os resultados em outros sistemas e os valores encontrados por Mott e Davis<sup>6</sup> , e seu comportamento em relação ao aumento do PbO é ilustrado na figura 4.3.16; este comportamento mostra que não existe muita variação na cauda quando aumenta a concentração de PbO. Este resultado se corresponde com o fato já explicado acima com relação as polarizabilidades e atividades dos elétrons livres do PbO e do TeO<sub>2</sub>, que a proporção de desordem na estrutura com o aumento de PbO permaneçam quase constante.

Por outro lado observou-se que o comprimento de onda de corte aumenta conforme a concentração de PbO aumenta na matriz, até atingir a composição com 20 mol% de PbO; a partir desta composição nota-se uma diminuição deste parâmetro. Em geral os valores calculados neste trabalho para o comprimento de onda de corte e a dispersão material coincide com aqueles que são conhecidos para vidros óxidos de metais pesados.

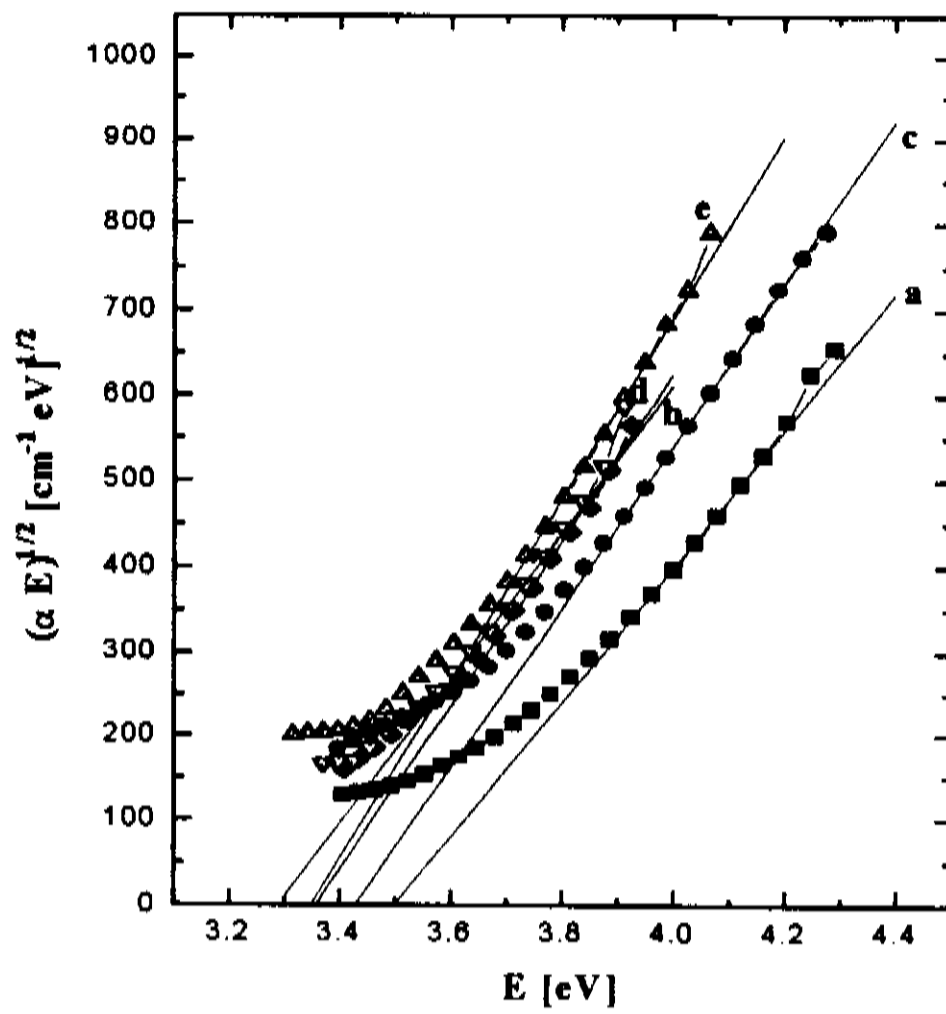


Figura 4.3.13 Gráfico de Tauc em função da energia do foton para o sistema PTT. (a) 5 mol % PbO, (b) 10 mol % PbO, (c) 15 mol % PbO, (d) 20 mol % PbO e (e) 25 mol % PbO

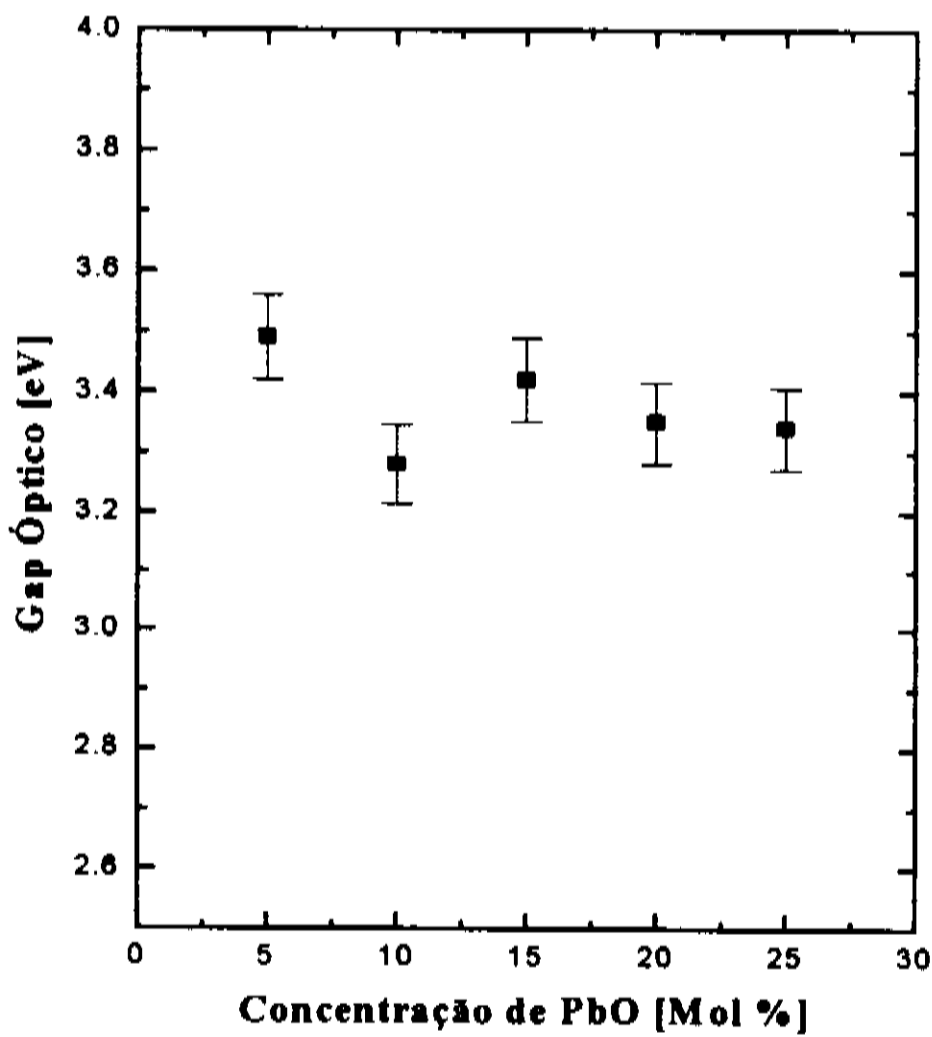


Figura 4.3.14 Gap óptico em função da concentração de PbO para o sistema PTT



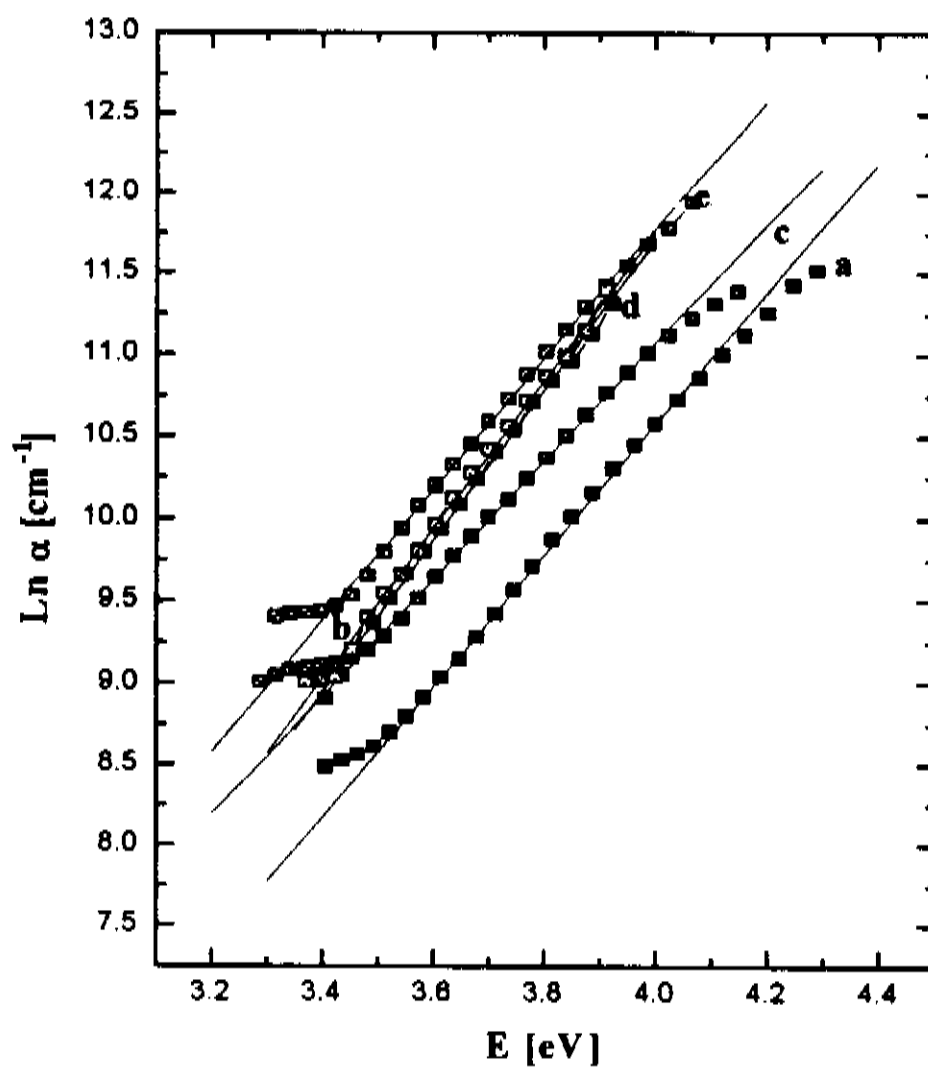


Figura 4.3.15 Coeficiente de Absorção em função da Energia do Foton para o sistema PTT. (a) 5 mol % PbO, (b) 10 mol % PbO, (c) 15 mol % PbO, (d) 20 mol % PbO, (e) 25 mol % PbO

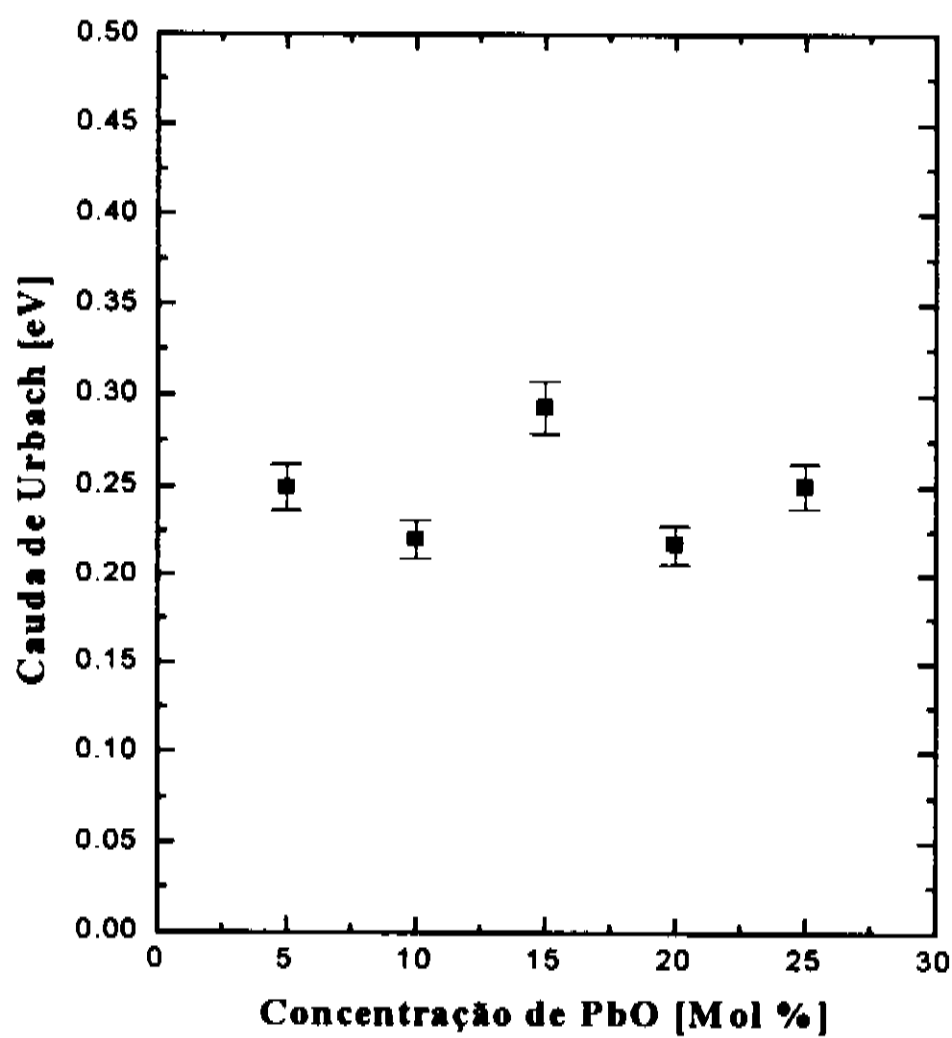


Figura 4.3.16 Cauda de Urbach em função da concentração de PbO para o sistema

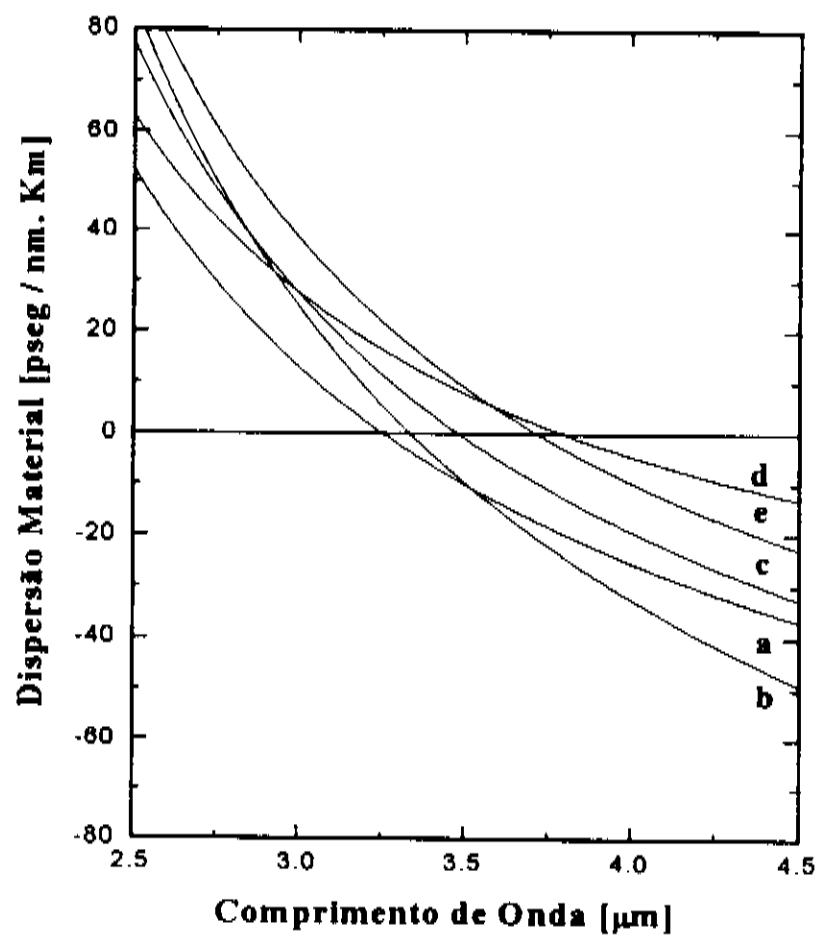


Figura 4.3.17 Efeito da Concentração do PbO na Dispersão Material do Sistema PTT . Em (a) 5 mol % PbO, (b) 10 mol % PbO, (c) 15 mol % PbO, (d) 20 mol % PbO, (e) 25 mol % PbO.

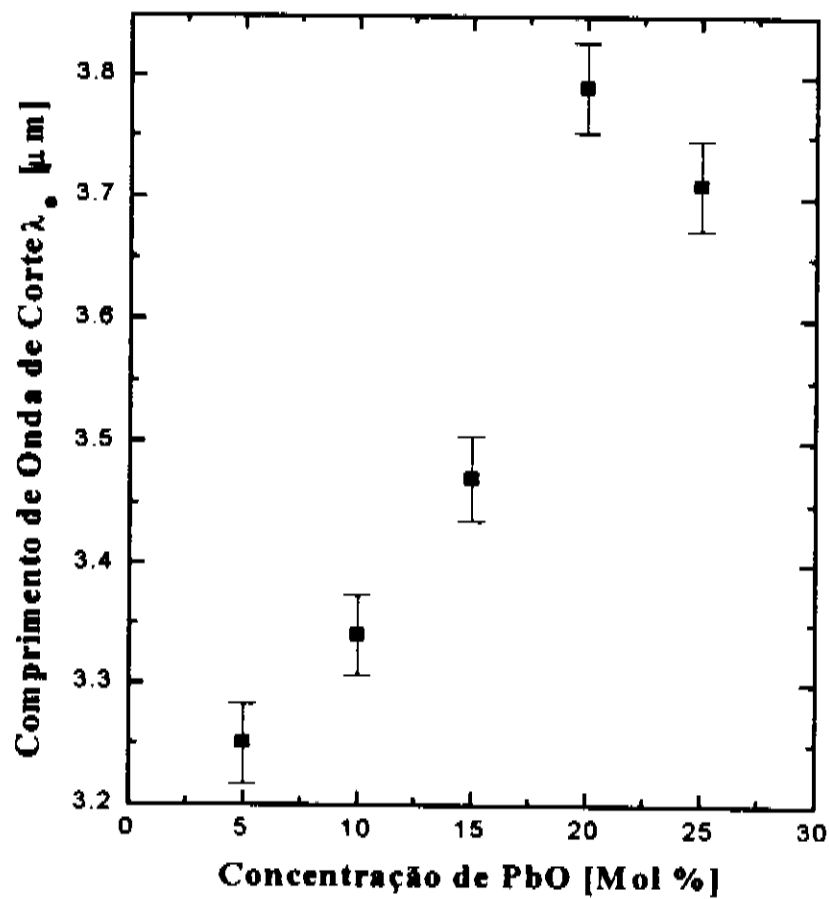


Figura 4.3.18 Efeito da Concentração do PbO no Comprimento de Onda de Corte  $\lambda_c$ .

## Bibliografia

- (1) A. Abdel-Kader, A. A. Higazy, M.M.Elkholy, *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, 2,
- (2) C. A. Hogarth, E. Assadzadeh-Kashani, *Journal of Materials Science*, 18(1983) 1255-1263.
- (3) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15(1966) 627.
- (4) E. A. Davis and N. F. Mott, *Phil. Mag.* 22(1970) 903
- (5) M. A. Ghauri, *Journal of Materials Science Letters*, 2(1983) 660.
- (6) N. F. Mott and E. A. Davus, *Electronics Processes in Non-Crystalline Materials*"2nd Ed. Clarendon Press, Oxford 1979
- (7) S. K. J. Al-Ami, C. A. Hogarth, R. A. El-Malawany, *Journal of Materials Science*, 20(1985) 661-
- (8) M. Suleman Malik, C. A. Hogarth, *Journal of Materials Science*, 25(1990)713-720.
- (9) F. Urbach, *Phys. Rev.* 92(1953) 1324.
- (10) J. Tauc and M. Zanini, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 23(1977) 349.
- (11) J. Dow and R. Redfield, *Phys. Rev. B* 5(1972) 594.
- (12) S. H. Wemple, *Journal of Chemical Physics*, 67(1977) 2151.
- (13) S. H. Wemple, *Applied Optics*, 18(1979) 31.
- (14) R. Swanepoel, *Journal of Physics: E: Scientific Instruments*, 16(1983) 1214.
- (15) K. Nassau, *Bell. Syst. Tech. Journ.* 60(1981) 327.
- (16) B.D. McSwain, Borelli, N.F. Borelli, and Gouq-Sen Su. *Phys. Chem. Glass* 4(1), 1-10 (1963)
- (17) J.M. Stevels In.Proc. 11 Int. Congr. Pure and Applied Chemistry Vol 5, 519 (1953)

## **4.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DE VIDROS À BASE DE TeO<sub>2</sub>**

### **4.4.1. Introdução**

### **4.4.2. Resultados**

### **4.4.3. Discussões**

### **4.4.4. Bibliografia**

## 4.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DE VIDROS À BASE DE TeO<sub>2</sub>

### 4.4.1 Introdução

A interpretação do espectro infravermelho dos vidros com alta concentração de TeO<sub>2</sub> baseia - se nas conclusões feitas para suas fases cristalinas, devido a que em muitos casos o espectro infravermelho dos vidros são similares ao espectro de suas fases cristalinas<sup>1</sup>. De fato, isto é uma prova direta das analogias entre as unidades estruturais e a ordem de curto alcance no vidro e no cristal.

As vibrações Te - O dos teluritos cristalinos construídos a partir de grupos TeO<sub>3</sub> com igual distância de ligações Te - O, podem ser estudadas sob a base da simetria pontual C<sub>3v</sub>.

Neste caso, as ligações Te - O, são caracterizadas por duas bandas de absorção<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} \nu_1(A_1) &= \nu^s(\text{TeO}_3) = 750 - 780 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2(E) &= \nu^d(\text{TeO}_3) = 680 - 640 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Estas bandas são também típicas nos vidros com os mesmos grupos, mas se os grupos TeO<sub>3</sub> são deformados durante a formação vítrea, aparecerá um ombro no intervalo de 700 - 580 cm<sup>-1</sup>.

A presença deste ombro deve-se à diminuição da simetria do poliedro de C<sub>2v</sub> a C<sub>s</sub> ou C<sub>2v</sub> a C<sub>1</sub>, como consequência do rompimento da degeneração do modo  $\nu^d(\text{TeO}_3)$ .

Os teluritos e o TeO<sub>2</sub> -  $\alpha$  que são construídos a partir de grupos TeO<sub>4</sub> podem ser examinados do ponto de vista da simetria pontual C<sub>2v</sub>. Estes grupos apresentam quatro bandas de absorção e no caso do TeO<sub>2</sub> -  $\alpha$  as frequências de alongamento ("stretching") são designadas pelos seguintes modos<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \nu_1(A_1) &= \nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{eq}} = 780 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_8(B_1) &= \nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{eq}} = 714 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_6(B_2) &= \nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{ax}} = 675 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_1(A_1) &= \nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}} = 635 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

O espectro infravermelho do vidro de TeO<sub>2</sub> puro diferencia - se do TeO<sub>2</sub> -  $\alpha$  cristalino não só pelo alargamento típico das bandas de absorção após a transição cristal - vidro, mas também na redistribuição de suas intensidades. Na fase vítrea, a intensidade da banda em 635 cm<sup>-1</sup> aumenta consideravelmente e chega a ser a banda predominante, o que explica - se pela diminuição da simetria do poliedro TeO<sub>4</sub> no processo da formação vítrea.

Assume - se que isto é o resultado da estrutura particular das bipirâmides trigonais dos grupos TeO<sub>4</sub> e a presença do par de elétrons livres na terceira posição não ocupada. Como resultado da comparação dos espectros infravermelho, os teluritos vítreos podem ser divididos nos seguintes grupos<sup>1</sup>:

1. Vidros de telúrio que apresentam grupos TeO<sub>4</sub> deformados estão caracterizados por uma banda em 640 - 635 cm<sup>-1</sup> e um ombro entre 670 e 660 cm<sup>-1</sup>

2. Vidros de Telúrio que contêm grupos TeO<sub>4</sub> simétricos caracterizados pela presença de uma banda em 670 - 665 cm<sup>-1</sup> e um ombro entre 625 - 620 cm<sup>-1</sup>.

3. Vidros de Telúrio caracterizados por bandas situadas no intervalo de 680 - 665 cm<sup>-1</sup> que corresponde a presença de grupos TeO<sub>3</sub> simétricos.

4. Vidros de Telúrio com uma banda entre 680 e 665  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro entre 640 e 635  $\text{cm}^{-1}$  revela a presença de grupos  $\text{TeO}_3$  deformados.

Em sistemas binários do tipo  $\text{TeO}_2 - \text{Me}_m\text{O}_n$  com alta concentração de óxido de telúrio, o deslocamento da banda  $\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$  para menores números de onda no espectro infravermelho tem sido explicado de diferentes formas<sup>2</sup>; isto é, Mochida et. al. e Morozova et. al., sugeriram que a presença de cátions monovalentes ou bivalentes estimulam a formação de unidades estruturais do tipo  $\text{TeO}_3 + 1$ ; Por sua vez, Jong et al<sup>3</sup> consideram que a adição de um óxido modificador alcalino faz com que apareça um ombro entre 690- 670  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente devido às mudanças na distribuição de cargas em torno dos átomos de oxigênios associados com a transição  $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$  e portanto não necessariamente envolveriam a formação de oxigênios não-ligados como sugere o modelo de Neov et al<sup>4</sup>; porém, outros autores<sup>5</sup>, acreditam que existem formações de oxigênios não ligados e indicaram que a banda situada entre 600-565  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento da ligação Te-NBO, onde NBO = oxigênio não-ligado.

Dimitrova et al<sup>2</sup>, consideram que o problema é muito mais complicado; segundo estes autores, quando cátions estranhos são introduzidos numa matriz vítrea de telúrio, estes ocupam posições diferentes na rede vítrea, dependendo da sua ligação química com o oxigênio, dando origem à formação de oxigênios ligados ou mesmo de oxigênio não ligados.

Considerando este argumento há uma classificação dos elementos em tres grupos<sup>2</sup>:

(a) Modificadores de rede com predomínio das ligações iônicas.

(b) Modificadores de rede que podem estimular a formação de complexos teluritos devido a natureza parcialmente covalente de suas ligações com o oxigênio.

(c) Formadores de rede com uma mistura de ligações iônicas covalentes as quais formam o poliedro metal - oxgênio estavel.

#### 4.4.2. Resultados

Neste estudo tem sido de interesse a região entre 1100 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Todos os espectros mostraram o alargamento espectral característico que evidencia a ausencia da ordem a longa distância e que o resultado da distribuição da circunvizinhança da ligação química envolvida.

As bandas observadas no sistema TLT são apresentadas na tabela 4.4.1.

Tabela 4.4.1 Frequências Características em  $\text{cm}^{-1}$  do Espectro I.V. do Sistema TLT

Concentração x de $\text{Li}_2\text{O}$ [Mol %]				
x = 5	x = 10	x = 15	x = 20	x = 25
724	723	716	716	716
607	607		609	609
483	493	497	485	493
882	912	880	882	882

e na figura 4.4.1 mostra-se os espectros infravermelhos para cada vidro deste sistema.

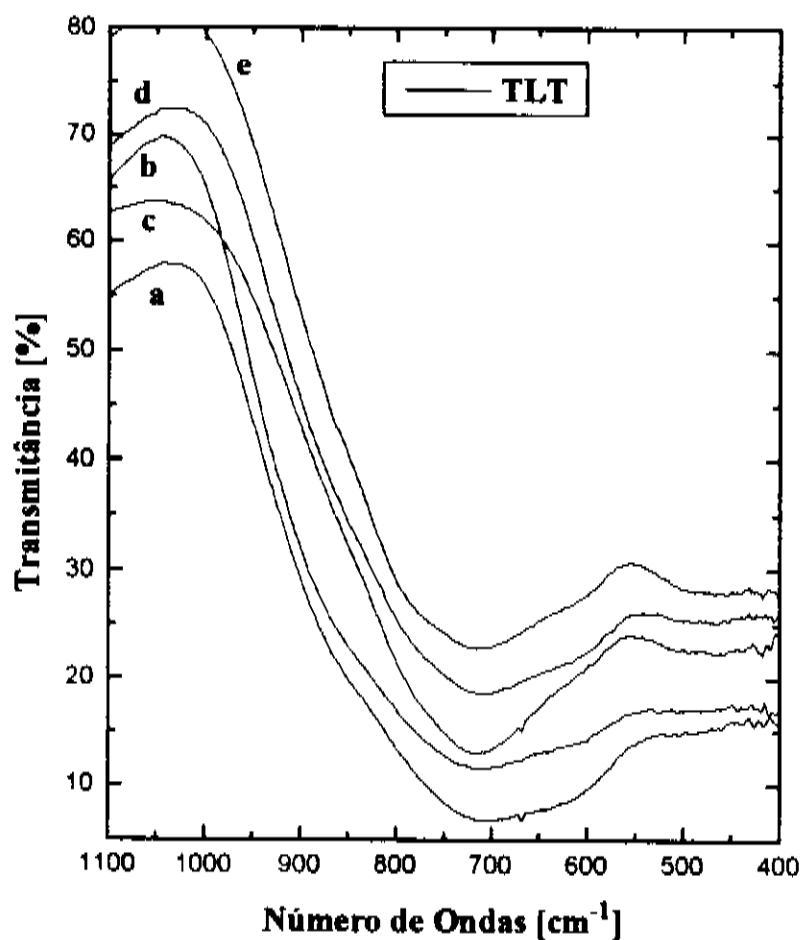


Figura 4.4.1. Espectro Infravermelho do Sistema TLT em (a) 5 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b) 10 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (c) 15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ , (d) 20 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$  e (e) 25 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

No caso do sistema PTT, a tabela 4.4.2, resume as frequências retiradas para este sistema, enquanto que na figura 4.4.2 apresenta-se os espectros infravermelhos para cada vidro deste sistema.

Tabela 4.4.2 Frequências características em  $\text{cm}^{-1}$  do espectro I.V do Sistema PTT

Concentração x de $\text{PbO}$ [Mol %]				
x = 5	x = 10	x = 15	x = 20	x = 25
706	691	686	686	686
607	599	597		602
471	478	478	475	481
880	877	770, 872	877	870

#### 4.4.3 Discussões

No caso do sistema TLT, observou-se maior simetria em torno da banda principal do espectro que corresponde à composição com 15 mol% do óxido modificador, provavelmente isto

seja uma consequência da presença de uma maior quantidade de unidades simétricas na estrutura deste vidro.

A banda entre 470-490  $\text{cm}^{-1}$  tem sido relacionada com a presença das vibrações de estiramento<sup>6</sup> Te-O-Ti ; isto é , provavelmente existe uma fração de cations de Ti com ligações parcialmente covalente que são incorporadas na rede vítrea ocupando posições de formador; de fato a adição de  $\text{TiO}_2$  na rede origina a formação da ligação Te-O-Ti, defeitos e oxigênios não ligados. A posição da banda principal entre 716-724  $\text{cm}^{-1}$  e o ombro entre 607-609  $\text{cm}^{-1}$  é indicativo da presença de unidades  $\text{TeO}_3$  deformadas ou de unidades  $\text{TeO}_{3+1}$ ; cuja formação poderia estar sendo estimulada pela adição do óxido modificador.

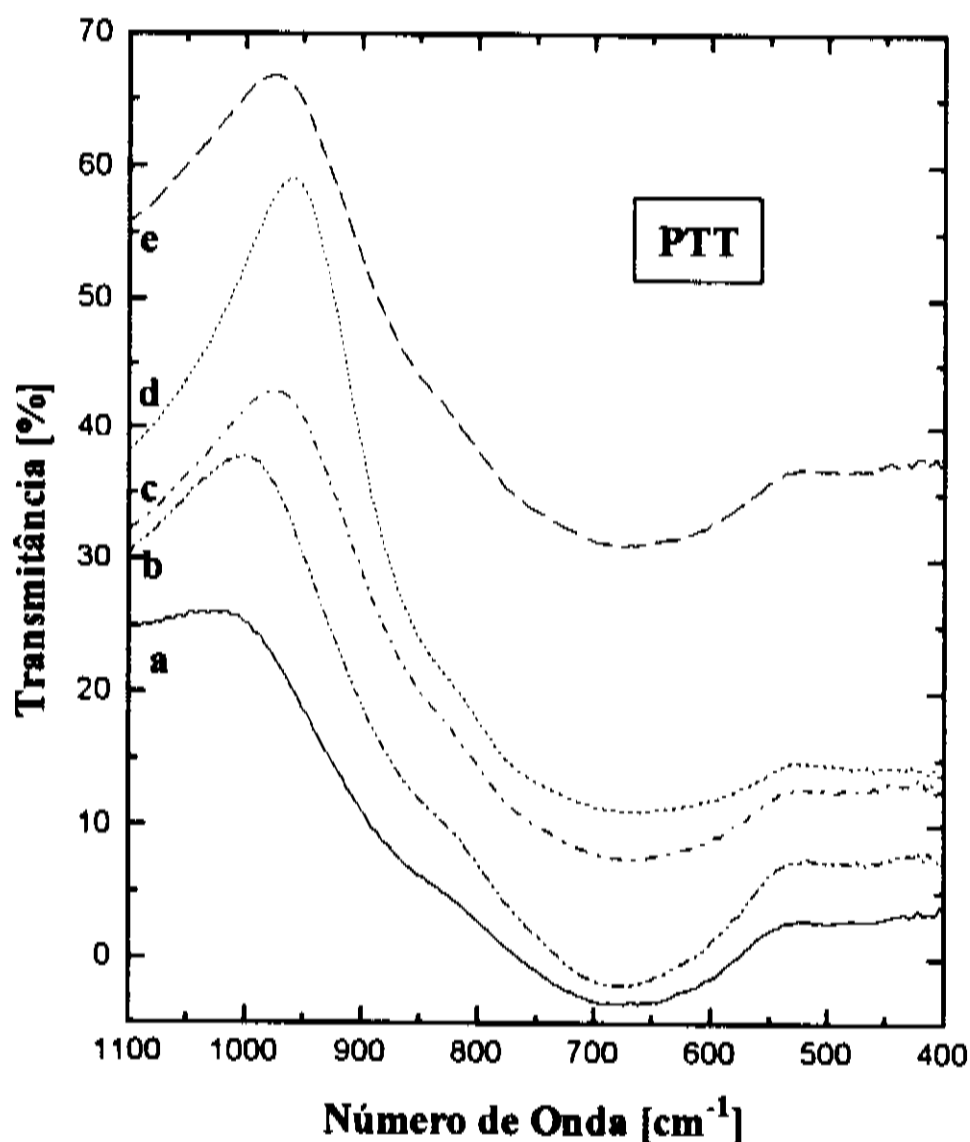


Figura 4.4.2. Espectro Infravermelho do Sistema PTT em (a) 5 mol %  $\text{PbO}$ , (b) 10 mol %  $\text{PbO}$ , (c) 15 mol %  $\text{PbO}$ , (d) 20 mol %  $\text{PbO}$  e (e) 25 mol %  $\text{PbO}$ .

A correlação da concentração do óxido modificador com a posição da banda principal como ilustra a figura 4.4.3 indica que com o aumento do  $\text{Li}_2\text{O}$  a banda principal desloca-se para menores números de onda até atingir a composição com 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ ; a partir desta composição a posição da banda principal não é mais afetada pelo aumento do óxido modificador, provavelmente este comportamento tenha a ver com o processo de transformação da unidade estrutural presente na estrutura de curto alcance ou esteja relacionada com alguma mudança estrutural de outro tipo. No vidro de  $\text{TeO}_2$  a adição do óxido modificador faz com que os grupos  $\text{TeO}_4$  transformam-se em grupos  $\text{TeO}_3$ ; em nosso caso possivelmente deva-se à transformação  $\text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$  (simétricos)  $\rightarrow \text{TeO}_3$  (deformados) ou  $\text{TeO}_3$  (deformados)  $\rightarrow \text{TeO}_3$  (simétricos)  $\rightarrow \text{TeO}_3$  (deformados).



Neste processo de transformação no seu primeiro estágio entre 5 e 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  os íons de  $\text{Li}^+$  ocupam posições intersticiais e enfraquecem principalmente a ligação  $\text{Ti-O}$ ; conforme aumenta a concentração deste óxido modificador os íons de  $\text{Li}^+$  penetram na rede enfraquecendo a ligação  $\text{Te-O}$  e ocupando posições substitucionais (formadores de rede).

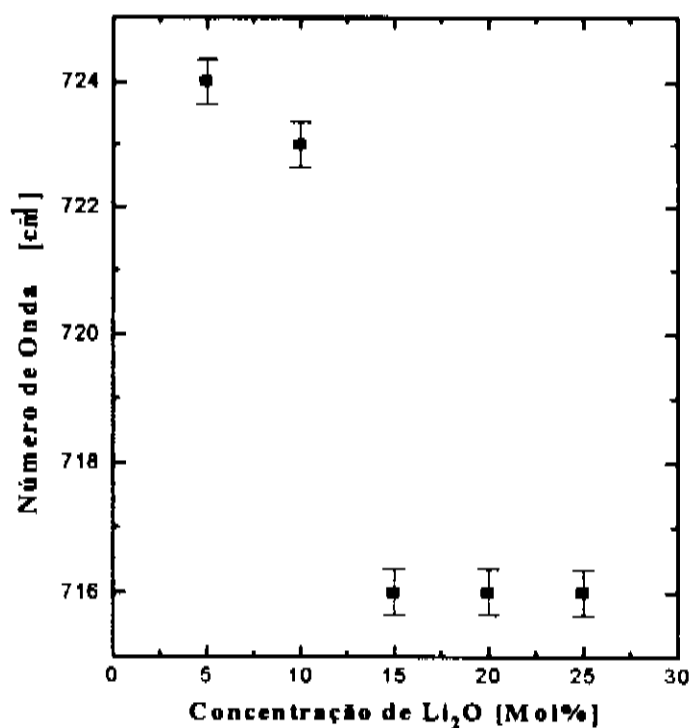


Figura 4.4.3 Deslocamento da banda principal do espectro infravermelho do sistema TLT

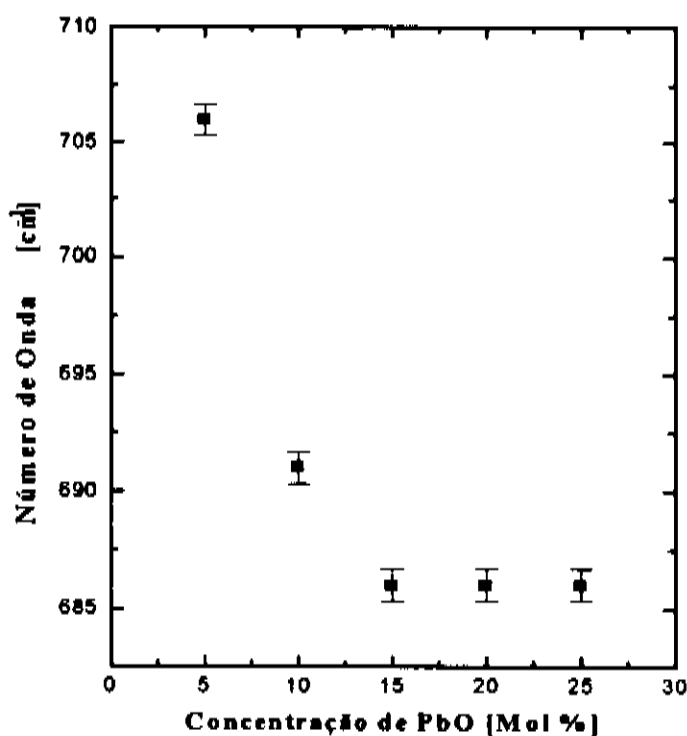


Figura 4.4.4 Deslocamento da banda principal do espectro infravermelho do sistema PTT

No sistema PTT observou-se o deslocamento da banda principal para menores números de onda, devido à presença de íons de  $\text{Pb}^{2+}$ . Por outro lado, o deslocamento da banda principal na

faixa entre 5 e 15 mol % de PbO para número de ondas menores, pode também ser explicado, levando em conta, o fato que inicialmente os íons de  $Pb^{2+}$  ocupam posições intersticiais, como modificadores de rede, quebrando a estrutura e enfraquecendo a ligação Te-O, o que deve produzir o deslocamento das bandas para energias menores. Na faixa entre 15 e 25 mol % de PbO a posição da banda independe da concentração como ilustra a figura 4.4.4, provavelmente nesta faixa os íons de  $Pb^{2+}$  começa a procurar posições substitucionais (formadores de rede), e como já foi estabelecido na introdução, a adição de cátions  $Pb^{2+}$  criam condições para a formação de unidades estruturais complexos, sendo que nestes casos, é menor a diminuição da simetria do poliedro e em consequência o deslocamento da banda principal diminui notoriamente, em nosso caso, a banda principal permanece na mesma posição na faixa entre 15 e 25 mol % de PbO.

Seguindo dados de espectroscopia Raman, publicados por Khatir et al<sup>8</sup> para o sistema vítreo binário  $TeO_2 - PbO$ , e de nossos dados, podemos propor que a rede vítrea deste sistema para altas concentrações de PbO, poderia ser constituída de cadeias de grupos  $TeO_3$  e  $TeO_4$  entrelaçadas com cadeias das unidades estruturais de  $PbO_6$  octaedrais, além de unidades  $TiO_6$  de maneira substitucional. Para o caso de baixas concentrações de PbO, estes situam-se nas posições intersticiais.

#### 4.4.4 Bibliografia

- (1) Y. Dimitreov; V. Dimitrov; M. Arnaudov. - J. Mat. Sc. 18, 1353-58(1983)
- (2) M. Dimitrova-Pankoka; Y. Dimitriev; M. Arnaudov and V. Dimitrov. Phys. Chem. Glasses"30(6), 260(1989).
- (3) Jong Heo, D. Lam. G. H. Siegel Jr., E. A. Mendoza and D. A. Hensley - J. Am. Cer. Soc., 75(2), 277-81(1992).
- (4) I. N. Morozova and A. K. Yakhkind, Sov. J. Glass Phys. and Chem.. 3(3), 183-86(1977).
- (5) S. Neov, I. Gerassimova, K. Keizhov, B. Sydzhimov and V. Kozhvkharov, Phys. Status Solid A, 47, 743 -50(1978).
- (6) M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, L. Markov, Mat. Res. Bull. (17) - 1121-29(1982)
- (7) Gan Fuxi, H. Guosong and C. Shzheng, J. Non-Cryst. Sol. 52, 203-10(1982).
- (8) Khatir, S., Ramain, F., Portier, J., Rossignol, S., Videau e J. J., Turrell, S., J. Mol. Struc., 298, 13(1993).

## **4.5. ÍNDICES DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR**

**4.5.1 Introdução**

**4.5.2 Sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$**

**4.5.3 Sistema  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$**

**4.5.4 Discussões**

**4.5.5 Bibliografia**

## 4.5 INDICES DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR

### 4.5.1 Introdução

De acordo com Hall et al<sup>1</sup> o limite superior para  $n_2$  para sistemas vítreos não ressonantes é da ordem de  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/W, isto é, para vidros contendo óxidos de metais pesados. Estes autores assumiram que íons de Pb e de Bi contribuem com igual intensidade para o valor de  $\chi^{(3)}$  ou  $n_2$ . Por outro lado, medidas recentes realizadas em monocristais de PbO<sup>2</sup> encontraram valores de  $n_2 = 8 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/W o que representa 100 % do cátion de óxido de metal pesado. Seguindo as mesmas hipóteses, medidas de  $n_2$  para monocristais de TiO<sub>2</sub> encontraram valores de  $2 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/W, portanto, este é o limite superior para  $n_2$ . O efeito combinado de metais de transição leves (Ti) e elementos de óxidos de metais pesados (Bi, Pb) nas propriedades ópticas não lineares de vidros óxidos, levou recentemente ao mesmo resultado para este limite superior<sup>3</sup>. Os resultados para vidros fosfatos e teluretos<sup>3,4,5</sup> também sugerem que este limite superior prático situa-se em torno de  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/W. Entretanto, Nasu et al<sup>4</sup> encontraram valores em torno de  $10^{-13}$ , contradizendo estas afirmações.

### 4.5.2 Sistema TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>

A tabela 4.6.1 ilustra os dados relacionados para a obtenção dos valores de  $n_2$  objetivando realizar a comparação entre três métodos teóricos para a avaliação desta propriedade óptica não linear, isto é, método de Lines, método de Boling e método de Sheik-Bahae para o sistema de vidros TLT.

Tabela 4.6.1. Dados utilizados para avaliar  $n_2$  conforme as diversas teorias utilizadas neste trabalho de tese para o sistema TLT

Vidros	$n_d$	d (Å)	$E_g$ (eV)	$E_s$ (eV)	$v_d$
TLT5	2.186	1.913	3.409	7.141	23.15
TLT10	2.211	1.911	3.403	7.255	22.14
TLT15	2.285	1.916	3.400	7.799	26.24
TLT20	2.063	1.918	3.266	6.770	18.52
TLT25	1.664	1.920	3.098	4.490	6.22

A figura 4.6.1 ilustra de maneira gráfica os dados experimentais de Nasu et al<sup>3</sup>, em função da concentração de TeO<sub>2</sub> para o sistema TLT, onde a concentração de TiO<sub>2</sub> foi fixada em 10 mol %. Pode-se notar que se aumentarmos a concentração de TeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> e diminuirmos a concentração de Li<sub>2</sub>O, aumentamos o valor de  $n_2$ . Por sua vez a figura 4.6.2 ilustra os valores de  $n_2$  tomando por base o modelo fenomenológico de Lines. Pode-se notar que até a concentração de 15 mol % de Li<sub>2</sub>O, não se produz mudanças notáveis no valor de  $n_2$ , mas acima deste valor, este diminui de forma drástica.

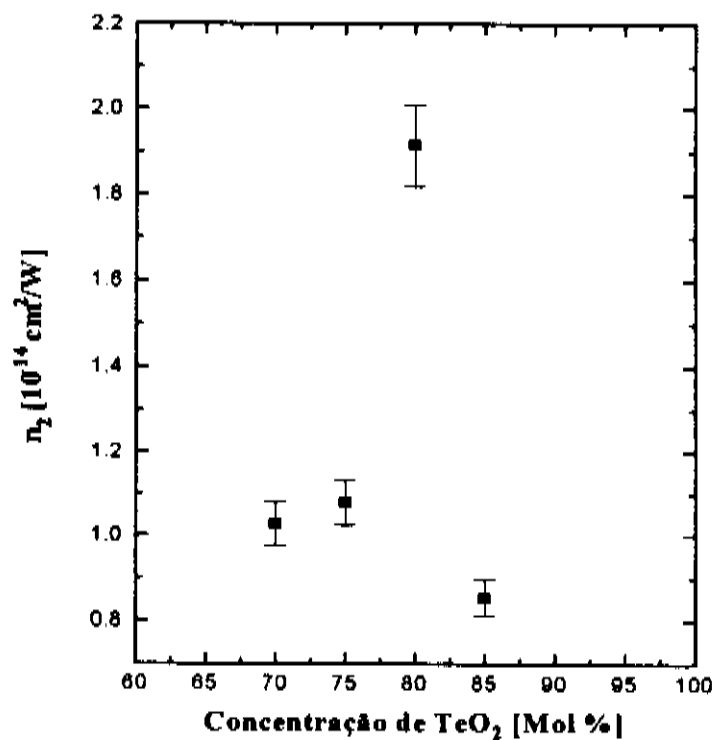


Figura 4.6.1 Índice de Refração não linear em função de da concentração de  $\text{TeO}_2$  para o sistema TLT, segundo os dados de Nasu et al<sup>4</sup>. O ponto experimental com maior valor é para concentração diferentes deste trabalho, os valores de  $n_2$  foram medidos em  $1.9 \mu\text{m}$ .

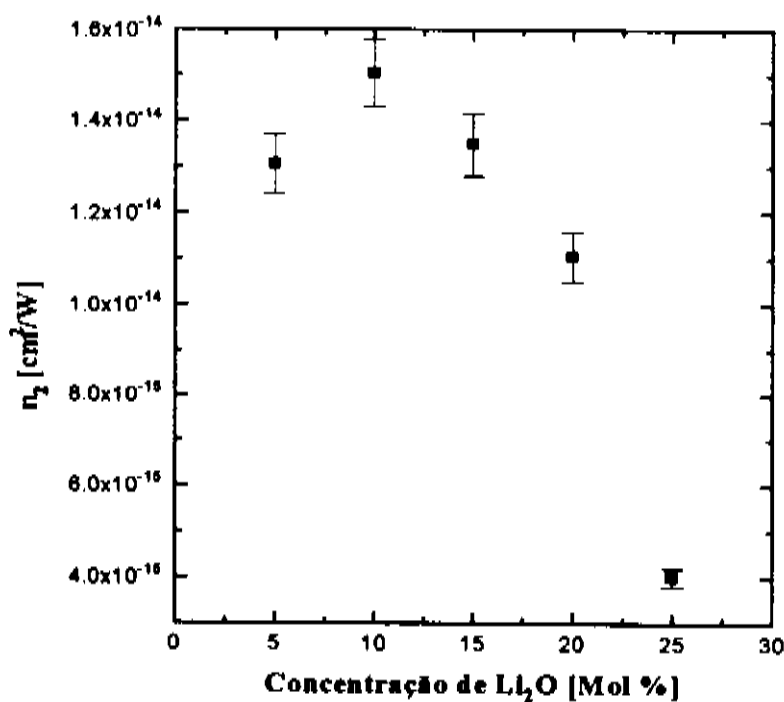


Figura 4.6.2 Índice de Refração não Linear  $n_2$  em função da concentração do  $\text{Li}_2\text{O}$  para o sistema TLT segundo modelo desenvolvido por Lines

Notamos que os valores de  $n_2$  para concentrações até 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  estão muito próximos dos dados obtidos experimentalmente por Nasu et al.<sup>3</sup>, isto é, este sistema se adapta muito bem na teoria do orbital de ligação desenvolvida por Lines<sup>7,8</sup>. Para concentrações até 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , este como um modificador de rede não influenciou o valor de  $n_2$ , onde temos dois elementos que segundo esta teoria devem apresentar altos valores deste coeficiente, pois as ligações Ti-O com orbitais d e orbitais sp, com a adição das ligações altamente covalente Te-O e com os dois elétrons "lone pair", devem aumentá-lo drasticamente; entretanto com o aumento da concentração do modificador de rede, o valor tem que diminuir, conforme ilustram os dados experimentais. A isto se deve a diminuição de  $n_2$  com o aumento de  $\text{Li}_2\text{O}$ . O comportamento desta curva é muito semelhante ao apresentado pelo índice de refração linear e pelo UV-Vis cut off, indicando que até a concentração de 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , a estrutura do vidro deveria ser do tipo de bipirâmides distorcidas e após este valor de concentração o modificador de rede ao penetrar na rede vítrea quebra estas ligações produzindo outras estruturas na rede vítrea que diminuem o valor do coeficiente de índice não linear. Sugimoto et al.<sup>(11)</sup>, também encontraram semelhante fato para o sistema  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ , onde após uma determinada concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$ , ocorria a assim denominada anomalia do germanato, quando a estrutura vítrea mudava de tetraedral para octaedral, onde propriedades como o índice de refração linear e o coeficiente de índice de refração não linear também alteravam seu valor de maneira idêntica.

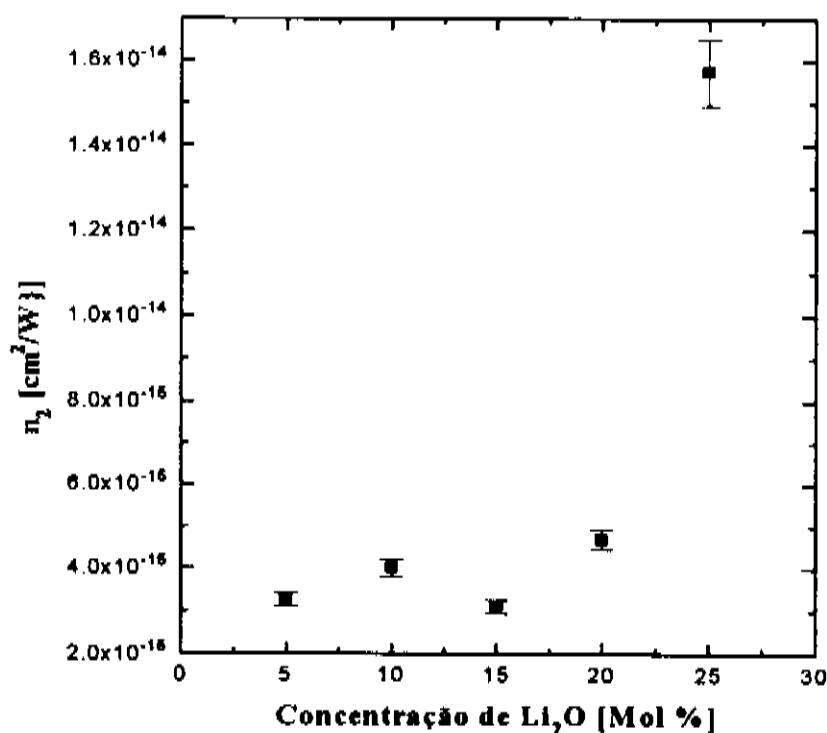


Figura 4.6.3 Índice de Refração não Linear em função da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  para o sistema TLT segundo modelo desenvolvido por Boling.

O modelo proposto por Boling et al<sup>6</sup>, ilustrado com os dados experimentais deste trabalho de tese na figura 4.6.3, mostra que com o aumento do modificador de rede, não ocorre mudanças relativas no valor de  $n_2$  até a concentração de 20 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , aumentando bruscamente para altos valores para a composição de 25 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , convém ressaltar que este modelo somente é aplicado para valores de comprimento de onda da linha d do sódio, isto é, 589.3 nm, não valendo para outros comprimentos de onda. Os dados mostram que os valores na faixa de concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  até 20 mol % estão acima dos dados experimentais de Nasu et al<sup>3</sup>, não sendo portanto muito boa sua correlação com os dados experimentais deste trabalho de tese.

Por outro lado, o modelo proposto por Sheik-Bahae<sup>9</sup> apresenta valores  $n_2$  várias ordens de grandeza acima dos dados apresentados pelo trabalho de Nasu et al<sup>3</sup>, conforme ilustra a figura 4.6.4, os valores são anômalos e após 15 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , estes aumentam bruscamente. Isto deveria ser esperado, pois este modelo é bem aplicado para sistemas ressonantes e não deveria ser aplicado mesmo para este caso, que é não ressonante.

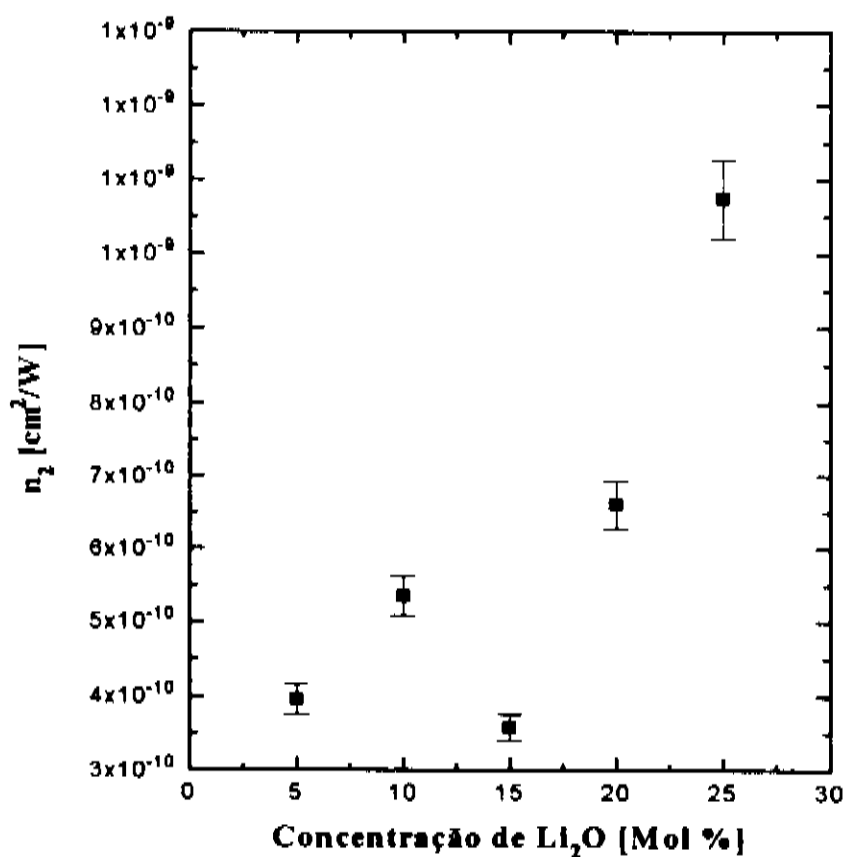


Figura 4.6.4 Índice de refração não linear em função da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  para o sistema TLT, segundo modelo desenvolvido por Sheik-Bahae

Podemos então concluir que para o sistema de vidro TLT, o modelo do orbital de ligação proposto por Lines<sup>7</sup>, é o que melhor se adaptou, dando valores do índice de refração não linear que mais se aproximaram dos dados experimentais retirados da literatura. Os dados nos indicam que íons como o Te e Ti que seguem a teoria de Lines apresentam altos valores de  $n_2$ , devido principalmente a contribuição dos altos valores do índice de refração linear, baixos valores dos gaps de Sellmeier  $E_g$  e altos valores do comprimento da ligação Te-O. O par de elétrons "lone pair" dos átomos de Te também devem contribuir de maneira decisiva para este fato, não havendo ainda uma teoria para seu comportamento.

### 4.5.3 Sistema TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PbO

A tabela 4.6.2 ilustra os dados utilizados para se avaliar os valores de  $n_2$  segundo as teorias de Lines, Boling e Sheik-Bahae, onde na figura 4.6.4 ilustra-se os dados experimentais de  $n_2$  de Nasu et al<sup>4</sup> para o sistema PTT. Pode-se notar que este sistema de vidros apresentou os maiores valores de  $n_2$  para vidros óxidos no comprimento de onda de 1.9  $\mu\text{m}$ , isto é geração de terceiro harmônico puramente eletrônico. Somente são apresentadas quatro composições que mais se aproximaram das deste trabalho de tese.

Tabela 4.6.2 Dados utilizados para avaliar  $n_2$  segundo as diversas teorias utilizadas neste trabalho para o sistema PTT

Vidros	$n_d$	d (Å)	$E_g$ (eV)	$E_s$ (eV)	$v_d$
PTT1	1.899	1.923	3.740	5.150	9.35
PTT2	2.204	1.932	3.500	5.030	9.26
PTT3	2.009	1.942	3.710	4.780	7.94
PTT4	1.708	1.952	3.560	4.290	5.53
PTT5	1.995	1.962	3.590	4.440	6.41

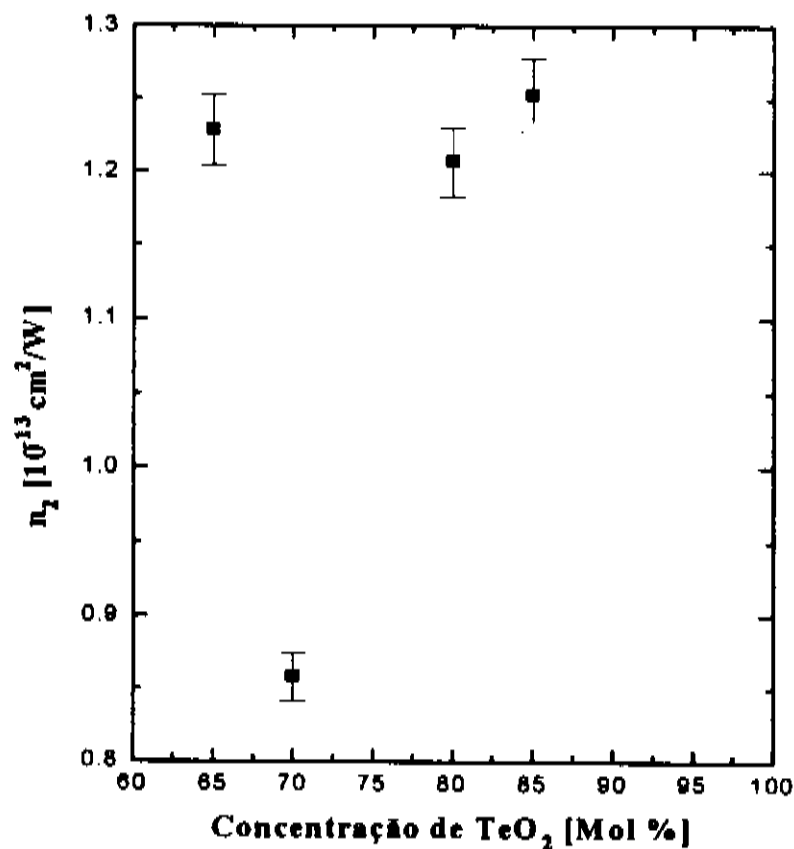


Figura 4.6.4 Índice de Refração Não Linear segundo modelo de Miller para o sistema PTT. Os valores de  $n_2$  foram medidos em 1.9  $\mu\text{m}$  por métodos ópticos.

O modelo de Lines para este sistema de vidros não concordou com os dados experimentais apresentados por Nasu et al<sup>4</sup> os valores de  $n_2$  sempre foram uma ordem de grandeza menores,



conforme ilustra a figura 4.6.5. Pode-se dizer que devemos levar em conta para este caso, a ocorrência ao mesmo tempo de dois íons com elétrons com "lone pair" como o Te e o Pb, juntamente com maior concentração de íons de Ti, com orbitais d, fazendo com que o valor do gap de Sellmeier seja agora do tipo efetivo, conforme bem interpretaram Canione et al <sup>10</sup>, para o caso de íons Ti em vidros fosfatos, cuja resposta não linear microscópica de terceira ordem do sistema deve ser expressada conforme encontrou Lines <sup>8</sup> pela equação:

$$\chi_b^{(3)} = \chi_{sp}^{(3)} + \chi_d^{(3)} - f \chi_{sp}^{(1)} \chi_d^{(1)} (E_s^{-1} + E_s'^{-1})$$

onde b é o orbital molecular perturbado,  $\chi^{(n)}$  a susceptibilidade de ordem n,  $E_s$  e  $E_s'$  os gaps de Sellmeier para os orbitais sp e d para a ligação Ti-O e f é a correção do campo local. Entretanto, a não concordância dos dados experimentais com os dados deste trabalho de tese, deva-se principalmente aos dois elétrons "lone pair" dos átomos de Te e de Pb na estrutura deste vidro.

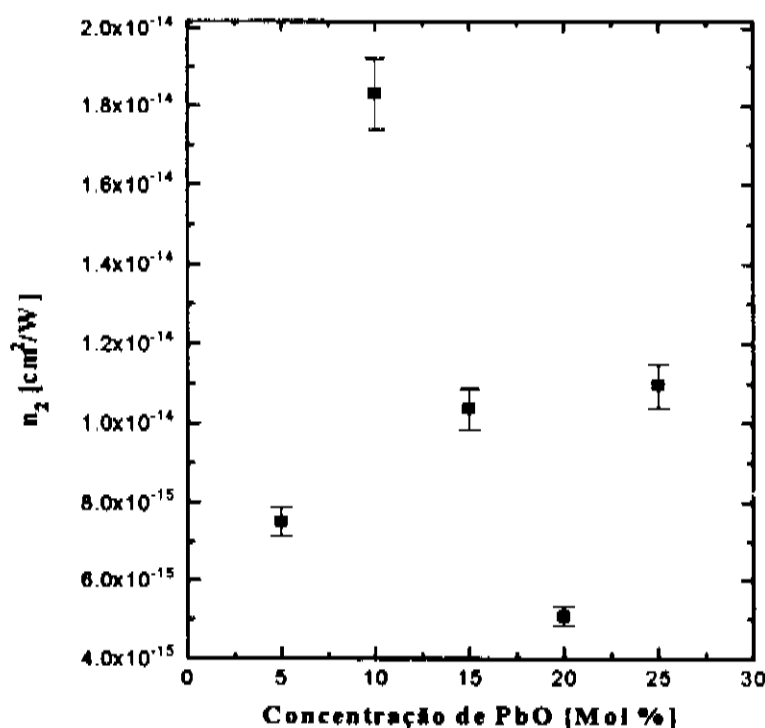


Figura 4.6.5 Índice de refração não linear em função da concentração de PbO para o sistema PTT, segundo modelo de Lines

A figura 4.6.6 ilustra os dados de  $n_2$  segundo modelo proposto por Boling et al<sup>6</sup>, pode-se notar que o mesmo cresce linearmente com o aumento da concentração do óxido modificador, entretanto seus valores sempre são menores do que os dados de Nasu et al<sup>4</sup>, os mesmos comentários dados para o sistema TLT para este modelo, servem aqui.

Por sua vez, o modelo de Shak-Bahae, ilustrado na figura 4.6.7, apresenta valores muito altos, maiores do que os dados experimentais dados na literatura, isto deve estar relacionado com o fato de que este modelo serve bem para sistema ressonantes, que não é o caso para este sistema de vidros.

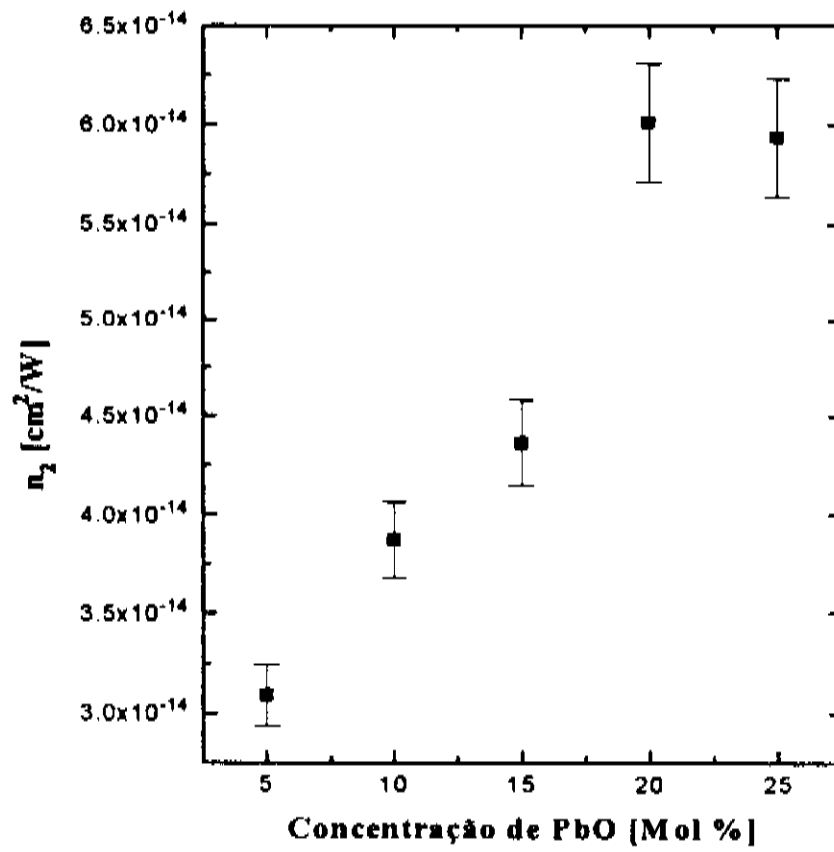


Figura 4.6.6 Índice de refração não linear para o sistema PTT em função da concentração de PbO segundo modelo de Boling

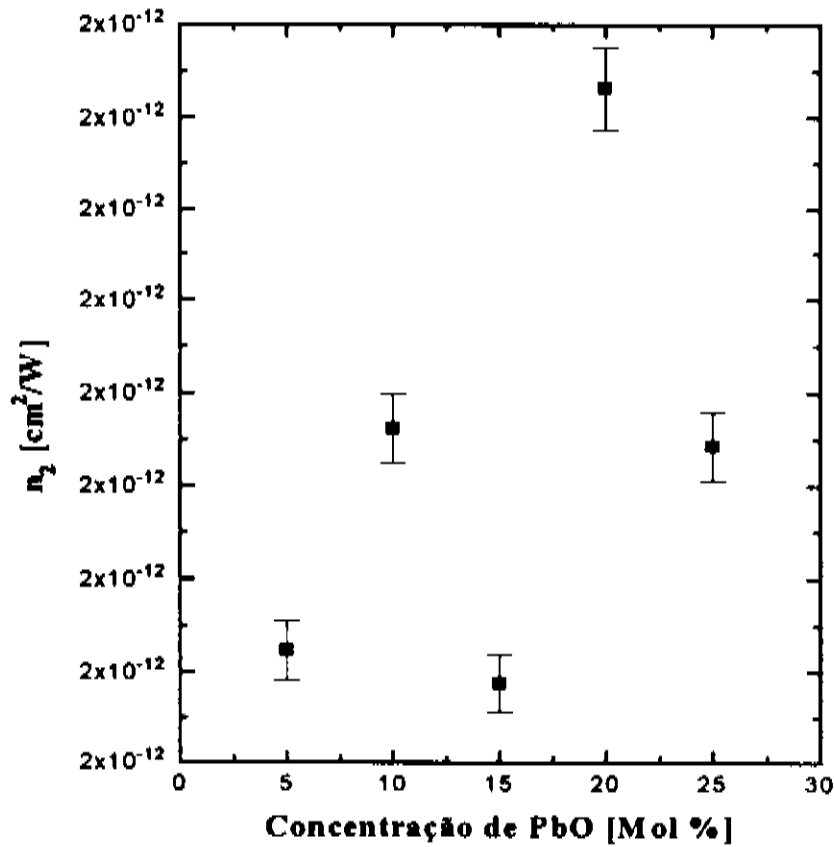


Figura 4.6.7 Índice de Refração Não Linear para o Sistema PTT segundo modelo proposto por Sheik-Bahae

#### 4.5.4 Discussões

O modelo de Lines se adaptou muito bem acompanhando com boa precisão os dados experimentais de Nasu et al<sup>3</sup> para o sistema TLT, os modelos de Boling et al<sup>6</sup> e o de Sheik-Bahae<sup>9</sup> não se adaptaram com os dados experimentais, não sendo muito bons para serem aplicados para o sistema de vidro TLT.

Para o sistema PTT, nenhum dos modelos foram válidos, o que implica em dizer que deve-se utilizar um modelo teórico que leve em conta o fato de que ao se apresentar em um sistema vítreo dois íons com eletrons "lone pair" com a complicação da presença de outro íon de óxido de metal de transição com orbital d vazio como o Ti, as teorias apresentadas na literatura não são ainda bem compreendidas.

Nota-se que o índice de refração não linear de vidros à base de óxido de telúrio, situam-se entre os vidros óxidos e os vidros chalcogênicos. Por sua vez Nasu et al<sup>4</sup>, observou de seus dados que vidros do sistema PTT são semelhante aos vidros chalcogênicos, com relação as propriedades ópticas não lineares.

Do ponto de vista dos estados eletrônicos, a maior diferença dos vidros chalcogênicos com os vidros silicatos e germanatos é com relação a existência do par de eletrons livres ou "lone pair" induzindo uma banda no meio do gap, entre a banda de valência e a de condução, cuja energia é maior do que a dos eletrons ligados. Portanto, de maneira análoga, vidros à base de óxido de telúrio, conforme foi mencionado no capítulo 2, apresentam o mesmo par de eletrons livres ou "lone pair" nos átomos de Te com uma banda no meio do gap, cujo nível de energia é maior do que a dos eletrons ligados.

Como a polarização não linear é proporcional a quarta potência da polarização linear, conforme informa a regra de Miller, as altas deformações ou polarizabilidade dos dois eletrons livres ou "lone pair", que é maior do que a dos eletrons ligados, poderá resultar em uma susceptibilidade de terceira ordem maior, assim podemos de maneira empírica explicar o porque dos altos valores da susceptibilidade de terceira ordem destes vidros serem maiores do que a de outros sistemas vítreos óxidos. Esta explicação serve muito bem para vidros do sistema TLT.

Para o caso do sistema vítreo com PbO, pode-se inferir que este elemento que também apresenta alta polarizabilidade, influencia de maneira ainda desconhecida o estado eletrônico do par de eletrons livres ou "lone pair" dos átomos de Te, aumentando drasticamente os valores de  $n_2$ , conforme encontraram Nasu et al<sup>4</sup>. Esta é também uma das causas do porque da não concordância das avaliações de  $n_2$ , segundo os modelos teóricos discutidos neste trabalho de tese.

#### 4.5.5 Bibliografia

- (1) Hall, D. W., Newhouse, M. A., Borrelli, N. F., Dumbaugh, W. H. and Weidman, D. L., Appl. Phys. Lett., 54, 1293(1989).
- (2) Vogel, E. M., Weber, M. J. and Krol, D. M., Phys. Chem. Glass. 32(6), 231(1991)
- (3) Nasu, H., Matsushita, O., Kamiya, H. and Kubodera, K., J. Non-Cryst. Sol., 124, 275(1990)
- (4) Nasu, H., Uchigaki, T., Kamiya, T., Kambara, H., and Kubodera, K., Jpn. Appl. Phys. 31, 3899(1992)

- (5) Vogel, E. M., Farrow, L. A., Aitchison, J. S., Jackel, J. L., Staehle, S. S. and Nestorowicz, A. M., *Ceram. Trans.* 20, 131(1990).
- (6) Boling, N. L., Glass, A. J. and Owyong, A. *IEEE J. Quant. Electron.* QE-14, 601(1978)
- (7) Lines, M. E., *Phys. Rev.* B41, 3372(1990).
- (8) Lines, M. E., *Phys. Rev. B* 43, 11978(1991)
- (9) Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J. and Stryland, E. W., *IEEE J. Quant. Electron.* 26, 260(1990).
- (10) Canioni, L. Sarger, L., Segonds, P., Ducasse, A., and Duchesne, C., Fargin, R., Olazcuaga, R. and le Flem, G., *Solid State Communications*, 84(11), 1065(1992).
- (11) Sugimoto, O., Nasu, H., Matsuoka, J. and Kamiya, K., *J. Non-Cryst. Sol.* 161, 118(1993).

## **5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

**5.1 Sistema  $\text{TeO}_2$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{TiO}_2$**

**5.2 Sistema  $\text{TeO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{PbO}$**

**5.3 Perspectivas Futuras**

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1 Sistema $\text{TeO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$

As propriedades estudadas neste sistema foram sensíveis à composição e revelaram a existência de uma mudança na composição com 15 mol% do óxido modificador.

A medida do coeficiente de expansão térmica mostra que este parâmetro não muda significativamente na faixa entre 5-15 mol %  $\text{LiO}$  indicando-nos que a ligação  $\text{Te-O}$  não é afetada pela adição do óxido modificador nesta faixa; porém, a partir desta última composição o coeficiente de expansão aumenta rapidamente o que provavelmente deve-se ao enfraquecimento das ligações  $\text{Te-O}$  e a formação de oxigênios não ligados, este fato parece concordar com a diminuição da temperatura de transição vítrea quando aumenta a concentração do óxido modificador.

O fato de que a ligação  $\text{Te-O}$  não seja afetada na faixa entre 5-15 mol %  $\text{Li}_2\text{O}$  provavelmente deva-se a que nesta região os íons de  $\text{Li}^+$  ocupam posições intersticiais e enfraquecem as ligações  $\text{Ti-O}$ ; com o aumento de  $\text{Li}_2\text{O}$ , os íons de  $\text{Li}^+$  penetram na rede enfraquecendo a ligação  $\text{Te-O}$  e estimulando a formação de oxigênios não ligados.

A maior simetria da banda principal no espectro infravermelho do vidro com 15 mol % do  $\text{Li}_2\text{O}$ , como na sua posição em relação aos espectros dos outros vidros desta família provavelmente é uma consequência da presença de unidades  $\text{TeO}_3$  simétricas nesta composição entanto que nas outras composições há maior quantidade de unidades  $\text{TeO}_3$  deformadas ou  $\text{TeO}_{3+1}$ . Então podemos propor para a estrutura deste vidro, como constituído de cadeias de unidades  $\text{TeO}_3$  entrelaçadas com  $\text{Li}_2\text{O}$  de maneira substitucional para altas concentrações deste íon modificador de rede, com os íons de  $\text{Ti}$  situados em sítios intersticiais; quando a concentração do óxido modificador for baixa, este situam-se intersticialmente na rede, juntamente com os íons de  $\text{Ti}$ , que sempre estão funcionando para este sistema como estabilizador de rede, não deixando para estas baixas concentrações de óxido modificador que os mesmos ataquem as ligações  $\text{Te-O}$ .

A análise da tendência formadora de vidro através do coeficiente de Hruby revela que estes vidros são relativamente fáceis de se sintetizar, e a estabilidade térmica ( $T_x - T_g$ ) dos vidros diminui quando aumenta a concentração do óxido modificador, porém, a concentração com 25 mol % do  $\text{Li}_2\text{O}$  curiosamente aumenta sua estabilidade.

Os resultados do cálculo do gap óptico mostram que quando se relaciona este parâmetro com a concentração do  $\text{Li}_2\text{O}$ , não muda a tendência observada nas outras propriedades estudadas neste trabalho; por sua vez, o cálculo do índice de refração linear seguindo o modelo de Sellmeier, mostra que estes vidros apresentam valores altos para o índice de refração linear como é característico nos vidros a base de óxido de telúrio.

Os cálculos dos índices de refração não linear deste sistema são comparáveis com os dados experimentais de outros autores e o modelo de Lines explica com boa precisão o comportamento desta medida enquanto que os modelos de Boring e o de Sheik Bahae não se adaptaram com os dados experimentais.

### 5.2 $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{PbO}$

Neste sistema a densidade aumenta linearmente com o aumento da concentração de  $\text{PbO}$ , mas a partir da composição com 20 mol % percebe-se uma mudança na tendência, que provavelmente indique que a matriz atingiu seu ponto de saturação em relação ao  $\text{PbO}$ . Isto

indica que a baixas concentrações o PbO se comporta como modificador e a altas concentrações se comporta como formador de rede.

O coeficiente de expansão térmica aumenta linearmente com o aumento da concentração de PbO, devido ao à presença cada vez maior de ligações Pb - O que enfraquecem a estrutura e facilitam o aumento do coeficiente de expansão. O papel modificador do PbO faz com que a estrutura vítrea seja cada vez mais aberta e isto se reflete na temperatura de transição vítrea que diminui linearmente quando aumenta a concentração de PbO.

A descontinuidade da temperatura de cristalização observada na composição com 10 mol % provavelmente deva-se a uma mudança estrutural na identidade das fases cristalinas responsáveis pelos picos de cristalização que aparecem nesta região das composições.

A análise térmica diferencial revelou a existência de duas fases na composição com 15 mol % de PbO e duas temperaturas de transição vítrea nas composições com 20 e 25 mol % de PbO, o que é indicativo da presença de separação de fases na estrutura. A este respeito, o estudo do processo de cristalização destes vidros torna-se importante para a identificação das diferentes fases envolvidas nas composições mencionadas.

A tendência formadora de vidros deste sistema avaliada através do coeficiente de Hruby indicou a formação de complexos poliméricos nas composição com 10 mol % de PbO ( $H_r > 1$ ); por outro lado, os baixos valores deste coeficiente ( $H_r < 0.5$ ), revelaram a dificuldade na preparação destes vidros.

O gap óptico neste sistema diminui em relação ao aumento da concentração de PbO. Outras propriedades como a cauda de Urbach, cut-off UV-Vis e o índice de refração linear refletem o fato de que na troca de PbO pelo  $TeO_2$  a alta polarizabilidade de um com uma atividade do par de elétrons livres relativamente baixa com outro com baixa polarizabilidade e alta atividade do par de elétrons livres, não influenciaram as mesmas quando aumenta-se a concentração do PbO.

Da análise do espectro infravermelho o deslocamento da banda principal, além de estar relacionado com o aumento dos ions mais pesados dentro da matriz, pode ser indicativo também do duplo papel dos ions de  $Pb^{2+}$  que a baixas concentrações parece ocupar posições intersticiais, enquanto que a altas concentrações o seu papel parece ser o de um formador de rede.

Seguindo dados de espectroscopia Raman Khatir et al para o vidro binário  $TeO_2$ -PbO, e de nossos dados, podemos propor que a rede vítrea deste sistema com altas concentrações de PbO poderia ser constituída de cadeias dos grupos  $TeO_3$  e  $TeO_4$  entrelaçadas com cadeias de unidades estruturais de  $PbO_6$  octaedral, devido principalmente aos altos valores de  $n_2$  destes vidros, onde temos que introduzir nesta rede as unidades  $TiO_6$  de maneira substitucional. Para o caso de baixas concentrações de PbO, estes situam-se nas posições intersticiais.

Nenhum dos diferentes modelos para calcular o índice de refração não linear concordou com os dados experimentais, com relação as teorias apresentadas na literatura, ainda não são muito bem compreendidas, quando tentam explicar as propriedades ópticas não lineares em sistemas de vidros óxidos com a presença de um par de elétrons livres.

### 5.3 Perspectivas Futuras

Uma maior compreensão da estrutura destes vidros seria possível através do estudo de outras composições do mesmo sistema nos quais se fixaria o óxido de lítio, óxido de telúrio e o óxido de chumbo.

A aplicação de outras técnicas de caracterização como espectroscopia Raman, medidas da condutividade elétrica, SAXS e EXAFS, entre outras são necessárias para fazer conclusões sobre os detalhes da estrutura destes vidros.

O estudo e a fabricação deste vidros adicionando óxido de terras raras seria muito importante para a fabricação de dispositivos ópticos.

Finalmente, o estudo da cristalização destes vidros, seria de grande importância para se conhecer a existência ou não de novas fases e também de grande ajuda para se entender a estrutura destes vidros.