



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
DEPARTAMENTO DE ELETRÔNICA QUÂNTICA**

JULIO ALBERTO PERES FERENCZ JUNIOR

**Preparação e caracterização de vidros teluritos
dopados com cloreto de cézio
para aplicações ópticas**

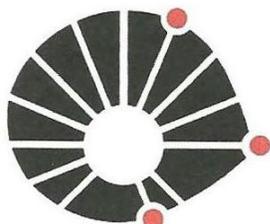
Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Coorientador: Prof. Dr. Cristiano Monteiro de Barros Cordeiro

CAMPINAS

2013

i



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
DEPARTAMENTO DE ELETRÔNICA QUÂNTICA**

JULIO ALBERTO PERES FERENCZ JUNIOR

**Preparação e caracterização de vidros teluritos dopados com cloreto de cério
para aplicações ópticas**

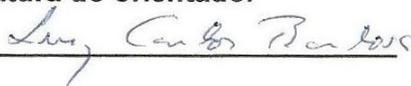
Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Coorientador: Prof. Dr. Cristiano Monteiro de Barros Cordeiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade de Campinas para obtenção do título de Mestre em Física.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO JULIO ALBERTO PERES FERENCZ JUNIOR
ORIENTADO PELO PROF. DR. LUIZ CARLOS BARBOSA
E COORIENTADO PELO PROF. DR. CRISTIANO MONTEIRO DE BARROS CORDEIRO

Assinatura do orientador



CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

F379p Ferencz Junior, Julio Alberto Peres, 1990-
Preparação e caracterização de vidros teluritos dopados com cloreto de célio para aplicações ópticas / Julio Alberto Peres Ferencz Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Luiz Carlos Barbosa.

Coorientador: Cristiano Monteiro de Barros Cordeiro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Vidros teluritos. 2. Cloreto de célio. 3. Ótica. I. Barbosa, Luiz Carlos, 1945-. II. Cordeiro, Cristiano Monteiro de Barros, 1973-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Preparation and characterization of tellurite glasses doped with cesium chloride for optical applications

Palavras-chave em inglês:

Tellurite glasses

Cesium chloride

Optics

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Luiz Carlos Barbosa [Orientador]

Fernando Aparecido Sigoli

Lázaro Aurélio Padilha Junior

Data de defesa: 13-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JULIO ALBERTO PERES FERENCZ JUNIOR – RA 134033 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13 / 12 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa - Orientador do Candidato
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli – IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Lázaro Aurélio Padilha Junior – DEQ/IFGW/UNICAMP

Resumo

Devido à crescente necessidade de troca de informações, cada vez mais é necessário o desenvolvimento e criação de meios para torna-la mais rápida e eficaz, e é necessário que esta tecnologia seja comercial. Uma alternativa seria utilizar fibras ópticas como um meio para a informação quântica. Para tal, vidros teluritos e nanocristais de diamante apresentam propriedades desejáveis. Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado um sistema de vidros teluritos frente algumas propriedades térmicas, ópticas e estruturais, em relação à dopagem por cloreto de cézio (CsCl). Após esta caracterização, foi adicionado nanocristais de diamante na composição vítrea mais adequada e verificado que o método utilizado foi eficaz. Observou-se uma maior estabilidade térmica do sistema, menor densidade, maior janela de transparência óptica e menor índice de refração linear com o incremento da concentração de CsCl na matriz vítrea. Além disso, verificamos por microscopia eletrônica de transmissão que os nanocristais de diamante estão presentes na estrutura do material, quando utilizamos nosso método.

Palavras-chave: Vidros teluritos, cloreto de cézio, óptica.

Abstract

Due to the growing need for exchange information it is necessary to develop and create ways being a technology faster, more effective and commercial. An alternative option is the use of fiber optics as a media for quantum information. In order to do it, tellurite glasses and diamond nanocrystals exhibit desirable properties. In this work, we synthesized and characterized a system of tellurite glasses forward some thermal, optical and structural properties towards doping cesium chloride (CsCl). After this characterization, we added diamond nanocrystals in glass composition more suitable and we verified if the method was effective. We showed a higher thermal stability, lower density, higher optical transparency window and lower linear refractive index with increasing concentration of CsCl in the vitreous system. Furthermore, by transmission electron microscopy was checked that diamond nanocrystals are present inside the structure of the material, when we use this method.

Keywords: Tellurite glasses, cesium chloride, optics.

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Introdução geral.....	1
1.2.	Objetivos.....	3
1.2.1	Geral.....	3
1.2.2	Específicos.....	3
2	Conceitos básicos.....	4
2.1	Vidros.....	4
2.2	Vidros teluritos.....	8
2.3	CsCl como dopante.....	10
2.4	Nanocristais de diamante.....	10
2.5	Diamantes em vidros teluritos: Um possível meio para informação quântica.....	13
3	Parte experimental.....	15
3.1	Preparação das amostras.....	15
3.1.1	Preparação das amostras sem a adição de nanocristais de diamante.....	15
3.1.2	Preparação da amostra com a adição de nanocristais de diamante.....	16
3.2	Caracterização das amostras.....	17
3.2.1	Difratometria de raios X.....	17
3.2.2	Análise térmica diferencial.....	20
3.2.3	Densidade de massa.....	23
3.2.4	Espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir.....	25
3.2.5	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	27
3.2.6	Índice de refração linear.....	27
3.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão.....	28
4	Resultados e discussões.....	29
4.1.	Difratometria de raios X (DRX).....	29
4.2.	Análise térmica diferencial (DTA).....	31
4.3.	Densidade de massa.....	33

4.4.	Espectroscopia de espalhamento Raman	36
4.5.	Índice de refração linear.....	37
4.6.	Espectroscopia de absorção	44
4.7.	Microscopia eletrônica de transmissão	47
5	Conclusões.....	53
6	Perspectivas.....	55
7	Referências bibliográficas.....	56
8	Anexo A – Trabalhos produzidos	61

Aos meus pais, a minha irmã e meus amores, amigos e irmãos de todas as horas!

*“Saber dar valor para as coisas mais simples,
Só o amor constrói pontes indestrutíveis.”*

Alexandre Magno Abrão

Agradecimentos

Primeiramente e mais intensamente, agradeço aos meus amados pais e irmã, que sempre estiveram comigo, mesmo tão distantes, encorajando, ajudando e apoiando sempre e sempre.

À minha nova família que esteve ao meu lado durante esta fase: Lucas, Raul, Diego, Sâmela, Martinha, Gi, Sil, Antônio, Maja, Graci, Thiago, Cajuru e Mónica.

A todos os meus amigos que direta ou indiretamente me ajudaram neste trabalho, seja com discussões sobre física ou sobre a vida; dividindo almoços e cervejas; momentos difíceis (ouvindo minhas reclamações), momentos felizes (rindo, brincando, musicando)... Impossível citar tudo e, principalmente, todos...

Ao meu estimado orientador, professor Barbosa, pela orientação e permissão para Eu fazer Minhas escolhas Sempre.

Ao meu coorientador, professor Cristiano, por participar deste projeto em sua reta final e mesmo assim se importar e contribuir tanto.

À Mónica, Raul e Jonas pelas leituras e críticas para me ajudar a melhorar este texto.

Ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Ótica Avançada - LMEOA - Processo FAPESP 2009/54066-7, e aos professores Dr. Ítalo Odone Mazali, Dr. Fernando Aparecido Sigoli, à técnica de laboratório Dr. Milene Heloisa Martins e ao Ms. Rafael Di Lazaro Gaspar, pelas discussões, ajudas e facilidades.

Ao Lamult/IFGW, por disponibilizar alguns equipamentos de medida.

Ao Dr. Marcos Paulo Belançon pelas discussões.

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Variação do volume específico em função da temperatura de um material hipotético.....	6
Figura 2 – À esquerda a definição visual de um sólido cristalino; À direita definição visual de um sólido amorfo. Adaptado de [3].....	6
Figura 3 - Tipos de estruturas em vidros teluritos com números de coordenação (a) 4, (b) 3+1 e (c) 3. (Adaptado de [5])......	8
Figura 4 – Uma das amostras colocada sobre a logo do IFGW para destacar o alto índice de refração.....	15
Figura 5 – Representação esquemática da difração por centros espalhadores.....	18
Figura 6 - Exemplificação de um gráfico obtido pela difração de raios X de uma estrutura cristalina.	19
Figura 7 – Exemplificação de um gráfico obtido pela difração de raios X de uma estrutura amorfa.	19
Figura 8 – Difratorômetro de Raios X D8 Advance – Bruker.	20
Figura 9 – Exemplificação do método das tangentes para determinação das temperaturas característica de um vidro.	22
Figura 10 – DTA-50 – Shimadzu.	23
Figura 11 – Exemplificação do método de Arquimedes e montagem experimental.	24
Figura 12 – Foto ilustrativa do espectrômetro Perkin-Elmer modelo λ -9.....	26
Figura 13 – Foto ilustrativa do espectrômetro por transformada de Fourier Jasco FT/IR6100.	26
Figura 14 – Foto das amostras dopadas com CsCl.	29
Figura 15 – Difratoograma de raios X para diferentes concentrações de CsCl.....	30
Figura 16 – Termograma para diferentes concentrações de CsCl.....	31
Figura 17 – T_g , T_x , T_p e T_x-T_g em função da concentração de CsCl.....	32
Figura 18 – Densidade de massa em função da concentração de CsCl. Os quadrados em preto apresentam os dados experimentais e as estrelas em vermelho representam	

os valores teóricos. Os valores escritos no gráfico fazem referência aos dados experimentais.....	34
Figura 19 – Intensidade de espalhamento normalizada por Deslocamento Raman.	36
Figura 20 – Dispersão do Índice de refração linear em função do comprimento de onda	37
Figura 21 – Índice de refração linear em função do inverso do quadrado do comprimento de onda.....	38
Figura 22 – Índice de refração linear em função da concentração de CsCl.	40
Figura 23 – Índice de refração linear em função da densidade.....	41
Figura 24 – Índice de refração linear em função do número de Abbe para diversas composições vítreas [52].....	43
Figura 25 – Coeficiente de absorção óptica na região do ultra-violeta e visível em função do comprimento de onda da luz incidente.	44
Figura 26 – Comprimento de onda de “Cut off” em função da concentração de CsCl. ...	45
Figura 27 – Transmitância óptica na região do infra-vermelho em função do comprimento de onda e número de onda.....	46
Figura 28 – Amostra dopada com nanocristais de diamante.....	48
Figura 29 – Micrografia de transmissão eletrônica.....	49
Figura 30 – Micrografia de transmissão eletrônica.....	50
Figura 31 – Micrografia de transmissão eletrônica.....	51
Figura 32 – Micrografia de transmissão eletrônica.....	52

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplo do papel de alguns óxidos na formação de sistemas vítreos.	7
Tabela 2 – Comparação de algumas propriedades entre vidros Teluritos, Sílica, Fluoreto e Calcogeneto (adaptado de [8]).	10
Tabela 3 – Dimensões das amostras.	16
Tabela 4 - Reagentes e suas especificações.	17
Tabela 5 – Relação quantitativa entre T_g , T_x , T_p e T_x-T_g e a concentração de CsCl	32
Tabela 6 – Comparativo entre a densidade de massa medida experimentalmente e a calculada teoricamente.	34
Tabela 7 – Regressão linear dos dados apresentados na Figura 18.	35
Tabela 8 – Índice de refração linear das amostras em função da concentração e comprimento de onda da luz incidente.	38
Tabela 9 – Regressão linear dos dados apresentados na Figura 21.	39
Tabela 10 – Regressão linear dos dados apresentados no gráfico da Figura 22.	40
Tabela 11 – Regressão linear dos dados apresentados na Figura 23.	41
Tabela 12 – Estimativa do número de Abbe para todas as composições.	42

1 Introdução

Organização dos capítulos

Este primeiro capítulo é dedicado a apresentar uma visão geral sobre a importância do estudo e desenvolvimento de materiais e ao término dele estão apresentados os objetivos deste trabalho. Os capítulos precedentes estão divididos da seguinte forma: No capítulo 2 estão apresentados os conceitos básicos, bem como a fundamentação teórica utilizada; no capítulo 3 está apresentada a metodologia adotada para a fabricação das amostras e as técnicas, equipamentos e parâmetros utilizados para as análises das mesmas; no capítulo 4 estão apresentados e discutidos os resultados obtidos; No capítulo 5 estão apresentadas as conclusões; no capítulo 6 as perspectivas provenientes deste trabalho; no capítulo 7 temos as valiosas referências utilizadas e, por fim, temos um anexo onde estão descritos os trabalhos frutos dessa dissertação de mestrado.

1.1 Introdução geral

Os materiais fazem parte da nossa cultura muito mais do que a maioria de nós pode se dar conta ou imaginar. Nossos meios de transporte, nossas habitações, roupas e acessórios, todos os meios de comunicação, a produção e armazenagem de alimentos, até mesmo nos nossos momentos de recreação e lazer, entre outros dependem diretamente dos materiais utilizados e como eles são combinados. Em outras palavras, todos os seguimentos da nossa vida são influenciados de alguma forma pelos materiais. Historicamente, o desenvolvimento e avanço das sociedades estiveram intimamente ligados às habilidades dos seus membros em produzir e manipular materiais para satisfazer as suas necessidades. De fato, as civilizações antigas foram designadas de acordo com o seu nível de desenvolvimento em relação aos materiais (Idade da pedra, Idade do bronze, Idade do ferro, etc).

Os primeiros seres humanos tiveram acesso a apenas um número limitado de materiais, aqueles encontrados na natureza: pedra, madeira, argila, peles, e assim por diante. Neste ponto, a utilização dos materiais era um processo totalmente seletivo,

que consistia em optar, dentre um conjunto relativamente limitado de materiais, por aquele que mais se adequava a uma dada aplicação em virtude de suas características. Com o tempo, foram descobertas técnicas para a produção de materiais de forma a maximizar as propriedades desses materiais encontrados na natureza. Esses novos materiais incluíam as cerâmicas e vários metais. Além disso, foi descoberto que as propriedades de um material podiam ser alteradas através de tratamentos térmicos e pela adição de outras substâncias, por exemplo. Entretanto, somente em tempos relativamente recentes que os cientistas começaram a compreender as relações entre os elementos estruturais dos materiais e as suas propriedades. Esse conhecimento, adquirido de forma mais intensa ao longo dos últimos 100 anos, deu-lhes as condições para moldar, até certo ponto, as características dos materiais, podendo desta forma desenvolver materiais que supram necessidades cada vez mais específicas. Nesse contexto, foram desenvolvidos dezenas de milhares de materiais diferentes, com características relativamente especializadas, os quais atendem as necessidades da nossa sociedade moderna e complexa. Esses materiais incluem os metais utilizados em cada parte de um carro, os diferentes tipos de plásticos utilizados em embalagens de alimentos e brinquedos, utensílios de cozinha, os vidros de janelas e lentes, entre outros exemplos.

O desenvolvimento de muitas das tecnologias que tornam a nossa vida mais afável está intimamente ligado à possibilidade de se obter os materiais mais adequados para a aplicação desejada. Um avanço na compreensão de um tipo de material com certeza é a base, é o precursor, para o progresso da tecnologia. Por exemplo, os automóveis não teriam sido possíveis senão existisse disponibilidade a baixo custo de aço ou de algum outro material substituto que pudesse desempenhar as mesmas funções.

Dentro do contexto de avanços tecnológicos é perceptível a necessidade cada vez maior de aumentar a velocidade e eficácia do processamento e, fundamentalmente também, da troca de informações. Em especial, para a troca de informações é desejável um material, um meio que possa comportar a transmissão de sinais que possam conter uma quantidade alta de informação e que isto ocorra de forma extremamente rápida e com o mínimo de perdas. Uma forma de fazer isso é

utilizar sinais luminosos que se propagam dentro de fibras fabricadas com, por exemplo, vidros aluminosilicatos ou borosilicatos. Essas fibras são conhecidas como Fibras ópticas. É importante notar que a qualidade de transmissão dessa informação está ligada diretamente com a forma com que esse feixe de luz é utilizado (frequência, intensidade e etc) e as propriedades do material do qual é feita a fibra (o quanto ele espalhará a luz, a atenuação do feixe luminoso e etc). Isto impulsiona estudos sobre materiais que possam trazer melhorias nessa forma de comunicação. Pontualmente, o estudo de vidros que possuam propriedades desejáveis para esta aplicação é fundamental e, muito mais do que isso, desenvolver um material vítreo o qual seja possível controlar e otimizar algumas propriedades pode ser de extrema importância para outras aplicações criando a possibilidade de novos dispositivos para utilizações de inovadoras tecnologias.

1.2. Objetivos

1.2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar vidros teluritos, de composição: $(100-x)(73,3\text{TeO}_2-19,6\text{ZnO}-4,9\text{Na}_2\text{O}-2,2\text{La}_2\text{O}_3)-(x\text{CsCl})$ (mol%) com $x = 0, 1, 5, 10$ e 15% e realizar a adição de nanocristais de diamante.

1.2.2 Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- I Estudar como são modificadas as propriedades ópticas, térmicas e estruturais do sistema vítreo em função da concentração de CsCl.
- II Selecionar a amostra de composição mais adequada para realizar a inclusão dos nanocristais de diamante e verificar se o método utilizado foi adequado.

2 Conceitos básicos

2.1 Vidros

O vidro é um material versátil e por muitas vezes uma substância um tanto quanto enigmática, podemos assim dizer. Dentre suas diversas aplicações temos, como mencionado anteriormente, a área de fibras ópticas, janelas, objetos de arte e até mesmo ferramentas para a exploração da ciência. Dependendo da sua composição, podemos obter diversos tipos de materiais, sendo que cada um pode ter uma característica muito específica e necessária para uma dada aplicação. São conhecidas composições que possuem coeficientes de expansão térmica negativo, zero ou positivo; coloridas, opacas e/ou sensíveis à variação de intensidade de luz a qual está sendo iluminada; propriedades elétricas e/ou magnéticas diversas. Esta grande possibilidade de aplicações é atribuída a vários fatores, como por exemplo, (1) a composição de um sistema vítreo poder ter grande variação na concentração de seus componentes e incluir cerca de 60 elementos químicos; (2) Em geral, as propriedades variam continuamente com a variação de um determinado componente desse sistema; (3) A energia interna de um vidro é quase sempre maior que a correspondente fase cristalina de um material de mesma composição; (4) Em geral, vidros são isotrópicos em suas propriedades, podendo ser extremamente puros e homogêneos e, ainda, serem fabricados em diversas formas e tamanhos [1].

Definição de vidros

Existem diversas definições para vidro. Resumidamente e em ordem cronológica podemos citar:

1. Vidro é um material amorfo, isto é, um sólido “desestruturado” (definição aceita em torno de 1920 com base no padrão difuso da difração de raios X de vidros).
2. “Um vidro é uma substância inorgânica que possui uma condição qual é continua e análoga ao estado líquido desta substância, mas que

teve uma mudança elevada na viscosidade tornando-se rígida, para propósitos práticos.”, (1938).

3. “Vidro é um produto inorgânico de fusão que foi resfriado tornando-se rígido e sem cristalização.”, (1949).
4. “Vidro é um sólido não-cristalino.” (1960).

É interessante ressaltar que na evolução histórica da definição de vidro é refletido o crescimento e a evolução do entendimento no campo da ciência dos materiais e em áreas afins do conhecimento. Nota-se também que as definições #2 e #3, apresentadas anteriormente, possuem característica que são mais sobressalentes à visão comercial e de produção do material. Entretanto, hoje há diversas outras formas de fabricação de vidros. Podem-se fabricar vidros através de diversas técnicas para realizar o método de fusão-resfriamento, que há muito tempo é conhecido e estudado; métodos químicos, como o método Sol-Gel e Sol-Gel/Emulsão; deposição de vapor químico; entre outros, e cada vez mais esses métodos têm elevado a sua importância tecnológica e comercial [1]. Sendo assim, a definição #4 é uma das mais aceitas e utilizadas, já que consegue incluir mais satisfatoriamente este tipo de material, independentemente da sua composição e/ou método de fabricação. Entretanto, nenhuma dessas definições é a que será seguida neste trabalho. Esta é a definição que será considerada neste trabalho:

“Pode-se definir vidro como uma substância sólida e amorfa que apresenta temperatura de transição vítrea.” [2]

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica dos vidros, também conhecida como temperatura de relaxação molecular. Em outras palavras, a temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura que separa o comportamento sólido do comportamento líquido em um sólido amorfo.

Nos materiais cristalinos, ao resfriar, há uma diminuição descontínua no volume específico quando se atinge a temperatura de fusão T_f . Já no caso dos vidros, o volume específico diminui continuamente em função da redução da temperatura. Quando atinge a temperatura de transição vítrea ocorre uma pequena diminuição na inclinação da curva. Como exemplifica a Figura 1.

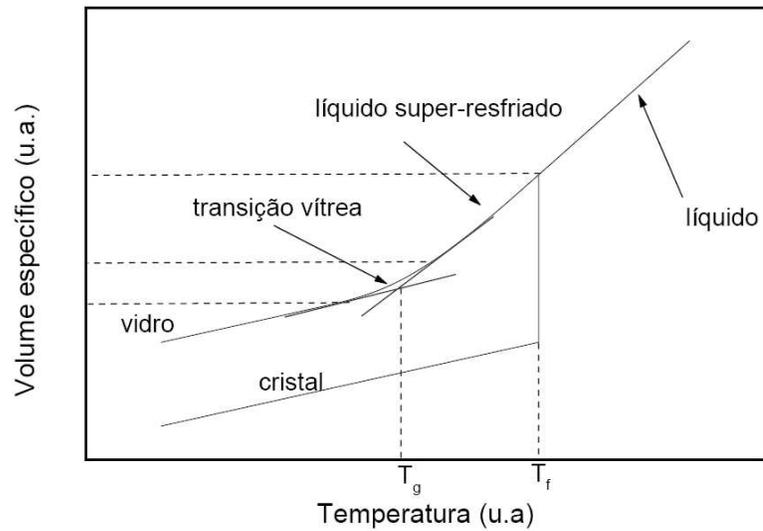


Figura 1 – Variação do volume específico em função da temperatura de um material hipotético.

Uma forma de enxergar a estrutura vítrea é conhecida como modelo de Zachariasen [3] e, de um modo simples, ilustra as importantes características das estruturas de vidros de óxido. O bloco de montagem do cristal (o triângulo AO_3^{3-}) é retido no vidro, ou seja, a ordem de curto alcance é redita, mas a ordem de longo alcance, ou seja, a cristalinidade é perdida em vidros. O modelo de Zachariasen é a definição visual da teoria da rede aleatória da estrutura do vidro, como podemos observar na Figura 2.

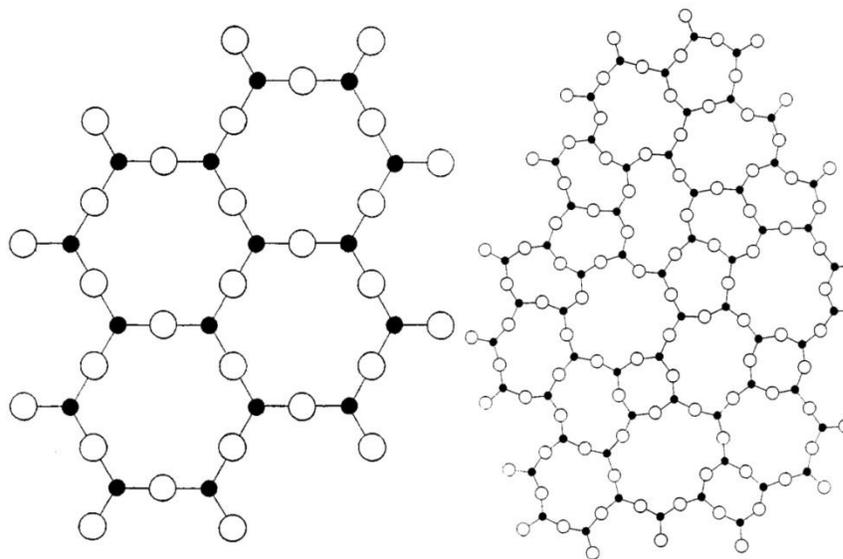


Figura 2 – À esquerda a definição visual de um sólido cristalino; À direita definição visual de um sólido amorfo. Adaptado de [3].

Tabela 1 – Exemplo do papel de alguns óxidos na formação de sistemas vítreos.

Formadores de rede	Intermediários	Modificadores de rede
SiO ₂	Al ₂ O ₃	<u>Na₂O</u>
B ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
GeO ₂	ZrO ₂	CaO
P ₂ O ₅		MgO
<u>TeO₂</u>		BaO
		PbO
		<u>ZnO</u>

O conceito de sólido não cristalino ou vidro foi discutido anteriormente. Conforme visto, os exemplos tradicionais desse tipo de material são os vidros de silicatos. Assim como os silicatos cristalinos, esses vidros geralmente tem custo moderado devido à abundância dos elementos Si e O. Para grande parte da manufatura rotineiro do vidro, o SiO₂ está prontamente disponível em depósitos de areia com pureza adequada. De fato, a manufatura de vários produtos de vidro representa um peso muito maior que aquele envolvido na produção de cerâmicas cristalinas. A Tabela 1 lista alguns dos óxidos mais comuns que desempenham a função de formadores de rede, modificadores de rede e intermediários.

Os formadores de rede incluem óxidos que formam poliedros, com baixos números de coordenação. Esses poliedros podem ser a rede de tetraedros SiO₄⁴⁻ associada ao SiO₂ vítreo. Óxidos de alcalinos terrosos, como Na₂O e CaO, não formam esses poliedros na estrutura do vidro, mas, em vez disso, tendem a romper a continuidade da rede. O rompimento da rede leva ao termo modificador de rede. Esses modificadores tornam o artigo de vidro mais fácil de conformar em determinada temperatura, mas aumentam sua reatividade química em ambientes de operação. Alguns óxidos, como Al₂O₃ ou ZrO₂, por si só, não são formadores de vidro, mas o cátion (Al³⁺ ou Zr⁴⁺) pode substituir o íon Si⁴⁺ em um tetraedro da rede, contribuindo, assim, para a estabilidade da rede. Esses óxidos, que não são formadores nem modificadores, são conhecidos como intermediários.

2.2 Vidros teluritos

Se compararmos os vidros teluritos com os vidros silicatos e fluoretos, observamos uma ampla região de transmissão e menor energia de fônon. Além disso, possuem também altos índices de refração linear e não linear [4].

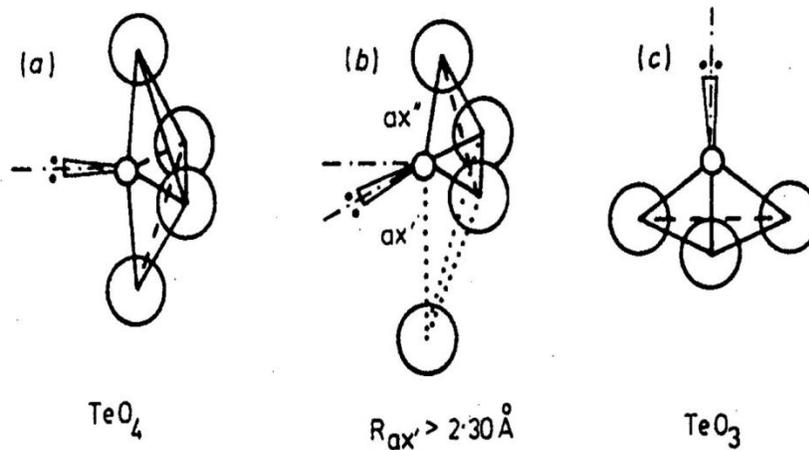


Figura 3 - Tipos de estruturas em vidros teluritos com números de coordenação (a) 4, (b) 3+1 e (c) 3. (Adaptado de [5]).

Seu alto índice de refração e a relativa pequena energia de fônon são desejáveis para transição radiativa de íons de terras raras (Er^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , etc) [6] que podem ser utilizados para aplicações em amplificadores ópticos e fibra a laser. A menor energia de fônon leva a menor taxa de transição não radiativa, ou seja, alta eficiência quântica da fluorescência entre os níveis de energia adjacentes dos íons terras raras.

Dentro de condições normais, o dióxido de telúrio (TeO_2) não apresenta habilidade de vitrificação sem a presença de modificadores de rede. Assim, a presença dos modificadores de rede e/ou formadores de vidro secundários é necessária para que seja possível obter um vidro telurito. Ao incorporar um componente secundário ao vidro telurito, espera-se estender a distância inter-atômica Te-O, que por sua vez aumenta a mobilidade dos poliedros presentes na estrutura do vidro telurito, favorecendo a condição de vitrificação deste material [5].

Foram encontrados em vidros teluritos, estruturas de baixa simetria como bipirâmide trigonal do tipo TeO_4 e pirâmide trigonal do tipo TeO_3 , como podemos observar na Figura 3. Elas diferem dos sistemas formadores de vidro convencionais, como silicatos e fosfatos, nos quais observamos tetraedros simétricos SiO_4 e PO_4 , que são suas unidades estruturais básicas. O estado de coordenação do átomo de telúrio muda da estrutura TeO_4 , através do poliedro TeO_{3+1} , até a unidade TeO_3 quando se aumenta a concentração de óxidos alcalinos (modificadores de rede). Na estrutura TeO_4 um sítio equatorial do orbital híbrido Te sp^3d é ocupado por um par de elétrons e os outros dois sítios equatorial e axial são ocupados por átomos de oxigênio. Por sua vez, na estrutura TeO_3 um orbital híbrido Te sp_3d é ocupado por um par de elétrons [5].

Algumas propriedades dos vidros teluritos são citadas a seguir [7]:

- Alto índice de refração linear (1,82~2,27).
- Alta susceptibilidade não linear de terceira ordem ($3,8\sim 7,5\times 10^{-21} \text{ V}^2/\text{m}^2$).
- Ampla faixa de transmissão (0,35~6,00 μm).
- Baixa temperatura de transição vítrea (250~400 °C) e baixa temperatura de fusão (450~800 °C).
- Boa estabilidade vítrea, resistência mecânica e resistência à corrosão.
- Baixa energia de fônons, para vidros óxidos (600~850 cm^{-1}).
- Alta condutividade elétrica.
- Alta resistência a desvitrificação e atmosfera.
- Boa durabilidade química.
- Alta homogeneidade.
- Muito boa solubilidade aos íons de terras raras, sendo capaz de incorporar grandes concentrações de íons de terras raras na matriz vítrea.
- E há a possibilidade de incorporação de nanocristais de diamantes na matriz vítrea.

Infelizmente vidros a base de telúrio não são excelentes para todas as aplicações. A Tabela 2 compara algumas propriedades de vidros teluritos com vidros à base de outros formadores de rede. Além das propriedades dos vidros, devem ser levadas em consideração também fatores experimentais na escolha do sistema a ser

utilizado. Isto é, vidros fluoretos possuem baixa máxima energia de fônon, entretanto são altamente solúveis em água; vidros calcogenetos possuem altos índices de refração linear, todavia possuem um coeficiente de absorção óptico muito elevado dentro do espectro visível e existem problemas com alta intensidade de luz, por exemplo.

Tabela 2 – Comparação de algumas propriedades entre vidros Teluritos, Sílica, Fluoreto e Calcogeneto (adaptado de [8]).

Propriedade	Teluritos	Sílicatos	Fluoretos	Calcogenetos
Índice de refração linear	1,8~2,3	~1,5	~1,5	~2,8
Faixa de transmissão (μm)	0,4~6,0	0,2~2,5	0,2~7,0	0,8~16
Máxima energia de fônon (cm^{-1})	~800	~1000	~500	~300
Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	~300	~1000	~300	~300
Densidade (g/cm^3)	~5,5	~2,2	~5,0	~4,5

2.3 CsCl como dopante

A ideia de utilizar cloreto de céσιο (CsCl) como dopante vem dos efeitos apresentados nos vidros calcogenetos. Um exemplo são os vidros a base de GeS_2 e Ga_2S_3 [9]. Isto abriu caminho para uma nova geração de vidros calcogenetos, mostrando que a inclusão de CsCl melhora as propriedades térmicas e aumenta a transparência do material [9] [10]. Após isto, trabalhos utilizando o CsCl como dopante em vidros teluritos mostraram efeitos similares [8] [11] aos efeitos produzidos em vidros calcogenetos.

2.4 Nanocristais de diamante

Para completar a “revolução quântica” que começou com transistores e circuitos integrados no século 20 é necessário o desenvolvimento de dispositivos que exploram “todas as propriedades da mecânica quântica”, o que é um grande desafio tecnológico e científico. Dentre esses vários desafios, temos em destaque a criação e desenvolvimento de dispositivos que trabalham dentro do regime quântico, ou seja, um

fóton, um átomo, ou alguns modos quantizados de oscilação. Apesar de que alguns dispositivos verdadeiramente quânticos já foram demonstrados em laboratório, existem muito poucos exemplos de dispositivos práticos comerciais. Este, então, pode ser considerado um grande desafio para a tecnologia do século 21: A construção de plataformas e arquiteturas para aproveitar o “poder da mecânica quântica” através do controle coerente para aplicações práticas. Para a implementação e o processamento de informação quântica em estado sólido, os desafios são essencialmente o desenvolvimento de materiais bases e o controle da informação conduzida por este material. Entre as muitas plataformas potenciais para aplicações práticas para dispositivos quânticos de estado sólido, o diamante está sendo mostrado cada vez mais um material de escolha [12]. Como dito anteriormente, cada material possui uma propriedade e, além disso, alguns materiais podem possuir uma propriedade elevada ao extremo, isto é, uma propriedade que é mais intensa nele do que em qualquer outro material conhecido. Por muitas vezes, esse material é o diamante. O diamante é o material mais duro, tem o maior módulo de Young¹, a maior condutividade térmica, a densidade mais alta de átomos e o mais amplo espectro de transmissão óptica [12]. Além disso, ele é biocompatível [13], quimicamente inerte e pode ser dopado para alterar as suas propriedades elétricas e ópticas. Por que, então, o diamante não é rotineiramente utilizado em computadores, janelas, células solares, lentes e etc? Na verdade, o diamante está sendo cada vez mais utilizado em tais aplicações. Existem boas razões para que o diamante não serem utilizados com maior frequência e intensidade. Estas razões incluem fatores como custo, qualidade, funcionalidade, dificuldades práticas e também os constantes avanços em materiais alternativos que possam suprir essas necessidades e ao mesmo tempo serem mais comerciais. No

¹ O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. É um parâmetro fundamental para a engenharia e aplicação de materiais pois está associado com a descrição de várias outras propriedades mecânicas, como por exemplo, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura, a variação de temperatura crítica para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico, etc. É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura e defeitos (poros e trincas), que pode ser obtida da razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material. Tensão corresponde a uma força ou carga, por unidade de área, aplicada sobre um material, e deformação é a mudança nas dimensões, por unidade da dimensão original.

entanto, pesquisadores do mundo inteiro continuam a pesquisar novas propriedades e aplicações para o diamante².

Centros de cor em diamante: O diamante é o material semicondutor de bandgap mais largo conhecido, com um bandgap de, cerca de, 5,5 eV que se estende desde o ultravioleta até o infravermelho distante [14]. Devido a isso, o diamante é transparente na região do visível, e quaisquer cores observadas surgem de defeitos, impurezas, luxações, vacâncias e complexos, o que cria os níveis de energia eletrônicos dentro do bandgap. Por causa de sua importância para gemologia³, muitos desses defeitos foram catalogados [15]. No entanto, apesar de tais estudos, existem muitos poucos trabalhos para caracterizar completamente as propriedades quânticas destes centros e trabalhos que se estendem para além do espectro visível. De fato esses centros de cor podem possuir grande importância e, sendo assim, espera-se que este estado da arte mude nos próximos anos. Um dos centros de cor mais estudados em diamante é o centro de cor de vacância de nitrogênio (NV). O nitrogênio é a impureza mais comum em diamantes [16]. O centro de cor NV mostra pelo menos três propriedades notáveis: é extremamente brilhante e um único centro pode ser visto, à temperatura ambiente, e pode ter seu spin polarizado pela incidência de um raio de luz branca e seu estado de spin pode ser percebido através da diferença na fluorescência entre o brilho do estado fundamental de spin zero e a relativa escuridão do estado fundamental de spin ± 1 [14]. O centro de cor NV compreende um nitrogênio substitutivo ao lado de uma vacância na rede. Ela ocorre em pelo menos duas formas, neutros e com carga negativa. De fato, existem também outros centros de cores [17], [18], [19], [20], [21] [22], [23], [24], [25]. Aqui vamos apenas fazer referência ao NV⁻, pois esta é a forma mais útil para fins de informação quântica [26], que é uma motivação para

² De fato, existem revisas específicas para tal, como por exemplo a “Diamond and Related Materials”.

³ Gemologia é uma especialidade da geologia que estuda o caráter físico e químico dos materiais de valores gemológicos, sejam esses de origem inorgânica ou origem orgânica e que se prestam a adorno pessoal ou decoração de ambiente. Para que algo seja consagrado como material gemológico, é preciso que apresentem simultaneamente beleza, raridade e durabilidade.

Alguns exemplos de materiais gemológicos: Reino mineral: turmalina, quartzo, esmeralda, rubi, diamante; Reino animal: marfim, pérola; Reino vegetal: âmbar. As gemas são substâncias que apresentam valores estéticos como cor e forma, além de durabilidade, devido às suas propriedades químicas e físicas. As substâncias consideradas gemas podem ser minerais, na grande maioria, ou materiais de origem orgânica, sintética ou artificial. Uma boa e fácil referência é: <http://www.cigem.ca/>

estudarmos as propriedades de um material vítreo dopado com nanocristais de diamante.

O espectro publicado pela primeira vez da NV⁻ centro foi em 1971 [27] e somente em 1976 foi identificado como sendo esta transição provavelmente devido a um complexo NV [28]. Notavelmente, a estrutura eletrônica do centro ainda não foi definitivamente determinado, embora o progresso considerável tem sido feito nesse sentido. Este centro de cor pode ser excitado utilizando um laser de 514 nm e irá luminescer emitindo um photon de 637 nm, sendo esta a luminescência de interesse para fins em comunicação quântica [26].

2.5 Diamantes em vidros teluritos: Um possível meio para informação quântica

Como já mencionado anteriormente e ainda mais enfatizado agora, pode-se dizer que a mecânica quântica definiu a tecnologia do século 20 e que a ciência da informação quântica é identificada como uma das tecnologias mais promissoras do século 21 [29]. Um dos maiores desafios para o desenvolvimento deste campo é a necessidade de criar uma interface clássico-quântica para permitir eficientemente que a informação quântica seja integrada com um “backbone” fotônico. Para tal, necessita-se desenvolver componentes que posicionem emissores quânticos em meios materiais. Recentemente, centros de cores de diamante tornaram-se uma das mais importantes plataformas para exibir efeitos quânticos à temperatura ambiente [26]. Uma forma de trabalhar isto seria adicionar nanocristais de diamante no interior de estruturas vítreas. Os vidros teluritos são materiais básicos promissores para estruturas quânticas, que estavam esquecidos até o presente momento, para aplicações com diamante já que este tipo de vidro apresenta uma ampla janela de transparência e baixa perda por transmissão no comprimento de onda de emissão dos centros de cores do diamante ($\sim 1\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$ em 550~900 nm) [30].

Para o caso de vidros teluritos, já existem técnicas consolidadas para transformá-los em fibras ópticas. Um método é chamado “stack-and-draw” [8] e apresenta grande flexibilidade na escolha do material e da estrutura. Existem outras técnicas também, por exemplo, a técnica de extrusão [31]. Sendo assim, há a

possibilidade de fabricar fibras ópticas a base de vidros de telúrio com nanocristais de diamante (NDs) embebidos em sua estrutura.

A propriedade fundamental que o vidro deve apresentar é de estar líquido a temperatura de 700 °C, objetivando dispersar os NDs em seu interior, pois a esta temperatura não ocorre significativa oxidação e nem dissolução destes nanocristais [32].

Guias de onda ópticos são os melhores meios conhecidos até o momento para a comunicação a grandes distâncias, pois as plataformas necessárias devem ser robustas, idealmente no estado sólido e compatível com a temperatura ambiente [29].

Os centros de cores em diamante e, em particular, os centros de cores de vacâncias de nitrogênio negativamente carregados (NV^-), foram mostrados serem capazes de preencher todas estas necessidades [12], bem como os vidros teluritos [30].

Infelizmente, a fabricação de dispositivos compostos de nanocristais de diamante é ainda imatura comparada com os dispositivos ópticos mais tradicionais e está longe de alcançar o estado da arte como, por exemplo, a de dispositivos fotônicos de silício dopados com íons terras raras [6].

Tendo em vista todas essas propriedades e características apresentadas até o momento, estão justificados os objetivos deste trabalho.

3 Parte experimental

3.1 Preparação das amostras

Nesta seção descreverei o método de preparação das amostras, bem como os materiais utilizados. Primeiramente apresentarei o método de preparação das amostras sem a adição de nanocristais de diamante e posteriormente com a adição.



Figura 4 – Uma das amostras colocada sobre a logo do IFGW para destacar o alto índice de refração.

3.1.1 Preparação das amostras sem a adição de nanocristais de diamante

Os vidros teluritos foram fabricados pelo método de fusão em um forno de indução, Norax, modelo INP50-20⁴, utilizando cadinho de ouro sob uma atmosfera controlada de alta pureza de nitrogênio seco no interior de uma câmara glove-box, PureLab HE 2GB Glovebox System⁵. O sistema vítreo: $(100-x)(73,3\text{TeO}_2-19,6\text{ZnO}-4,9\text{Na}_2\text{O}-2,2\text{La}_2\text{O}_3)-(x\text{CsCl})$ em mol% onde $x = 0, 1, 5, 10$ e 15% , foi preparado utilizando as matérias primas precursoras TeO_2 , ZnO , Na_2CO_3 , La_2O_3 e CsCl , dando origem à cinco amostras. As matérias primas foram pesadas em balança de precisão⁶ e, após isto, misturadas e homogeneizadas em almofariz de ágata. A seguir, os reagentes homogeneizados foram colocados no cadinho, levados ao forno, a temperatura elevada até 650°C e então a fusão foi realizada durante 30

⁴ <http://noraxcanada.com/products.php?p=mp-series>

⁵ <http://www.gloveboxes.com/he/2gb-glovebox.php>

⁶ Precisão de 1×10^{-4} g.

Tabela 3 – Dimensões das amostras.

Concentração de CsCl (mol%)	Espessura ($\pm 0,01$ mm)	X ($\pm 0,01$ mm)	Y ($\pm 0,01$ mm)
0	4,83	11,32	15,15
1	4,76	12,59	25,01
5	3,46	13,44	21,61
10	5,42	23,38	13,55
15	13,16	11,00	27,92

minutos, objetivando produzir um vidro telurito fundido bem homogeneizado e livre de defeitos.

As amostras obtidas são opticamente homogêneas e livre de defeitos, como objetivado. A Tabela 3 exibe a dimensão das amostras, onde x e y são as maiores direções perpendiculares.

A Tabela 4 mostra a especificação dos reagentes utilizados na síntese. Após a fusão, o material foi vertido em moldes de latão e posteriormente as amostras foram polidas⁷ em uma politriz manual, para a realização das medidas ópticas.

3.1.2 Preparação da amostra com a adição de nanocristais de diamante

A preparação da amostra com a adição dos nanocristais de diamante foi similar às amostras sem nanocristais. Após a fusão o cadinho contendo a amostra fundida foi retirado do forno e então foram adicionados os nanocristais de diamante. Depois foi agitado mecanicamente o cadinho e retornado ao forno até atingir à temperatura de 650 °C novamente. Após isto, foi vertido em moldes de latão.

⁷ O polimento foi realizado com diversas graduações de lixas, sempre polindo a amostra primeiramente com uma lixa mais áspera até a utilização de pasta para polimento composta por partículas de 1-2 μ m de diâmetro. Foi tomado o cuidado especial de ter as duas faces perfeitamente polidas e paralelas. Para ter certeza que as faces estavam paralelas foi utilizado um paquímetro digital de precisão 0,01 mm para medir a espessura da amostra em diferentes pontos. Desta forma, se a amostra tem a mesma espessura em todos os pontos, temos uma amostra com faces paralelas. As faces estarem perfeitamente paralelas é de extrema importância para medidas de absorvância e transmitância óptica, uma vez que se o feixe de luz não incidir perpendicularmente às faces, ele pode sofrer refração e não chegar em sua totalidade ao detector.

Tabela 4 - Reagentes e suas especificações.

Reagente	Pureza	Fabricante
TeO ₂	99,999%	Cerac
ZnO	99,999%	Cerac
Na ₂ CO ₃	99,999%	Cerac
La ₂ O ₃	99,99%	Cerac
CsCl	99,999%	Cerac

A especificação dos nanocristais de diamante (ND) é: NaBond nanodiamante obtido pelo processo de não detonação⁸, com pureza > 99,95% (grau A) com tamanho das nanopartículas entre 40~50 nm [33].

Foram utilizados $5,2 \times 10^{-3}$ gramas de diamante, o que representa, aproximadamente, 0,026% de concentração em massa da amostra.

3.2 Caracterização das amostras

Nesta seção, estão descritas as técnicas de análises utilizadas para caracterização das amostras, bem como os equipamentos e parâmetros utilizados. Caracterizei as amostras por: Difratomia de raios X (DRX), Análise térmica diferencial (DTA), Densidade de massa por princípio de Arquimedes, Espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir, Espectroscopia de deslocamento Raman, Índice de refração linear por acoplamento de prisma e Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

3.2.1 Difratomia de raios X

A difratometria de raios X é uma das técnicas mais fundamentais para o estudo da estrutura de materiais sólidos. A difração é o resultado da radiação espalhada por um conjunto de centros de difusão, cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. Partículas (moléculas, átomos e íons), formando uma estrutura sólida, atuam como redes de difração, cujos espaçamentos entre estes elementos da rede são da ordem de angstroms, como ilustra a Figura 5. São definidos como raios X as emissões

⁸ Existem diversas técnicas para a produção de nanocristais de diamante [12], entretanto há muito pouco na literatura sobre nanocristais de diamante obtidos pelo processo de não-detonação.

eletromagnéticas com comprimentos de onda desta ordem⁹. Utilizando estas propriedades, podemos caracterizar a estrutura de material através da difração de raios X, pois ele atua como uma grade de difração tridimensional. Conhecendo o ângulo de espalhamento e o comprimento da onda da radiação incidente, podemos calcular, utilizando a lei de difração de Bragg, as distâncias interplanares e assim obtemos informações sobre o material em estudo. Para o caso de materiais cristalinos, teremos espalhamento para determinados ângulos¹⁰ o que será refletido em um gráfico de intensidade difratada pela amostra¹¹ por ângulo de espalhamento, sendo observados vários “picos de difração”, como ilustra a Figura 6.

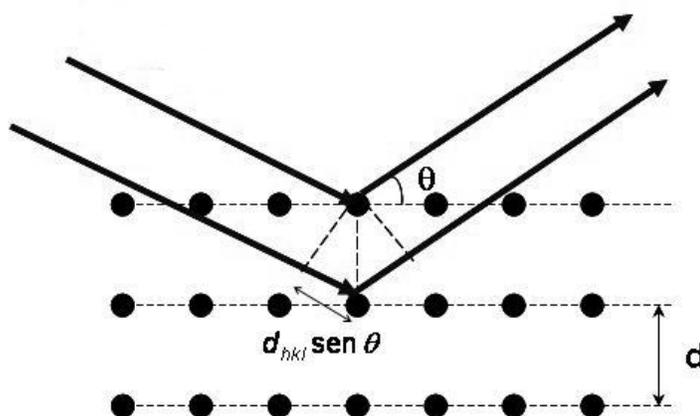


Figura 5 – Representação esquemática da difração por centros espalhadores.

⁹ De 0,05 ângström (5 pm) até dezenas de ângströms (1 nm).

¹⁰ Conhecido como ângulos de Bragg.

¹¹ Este é o sinal que chega ao detector do equipamento de medida.

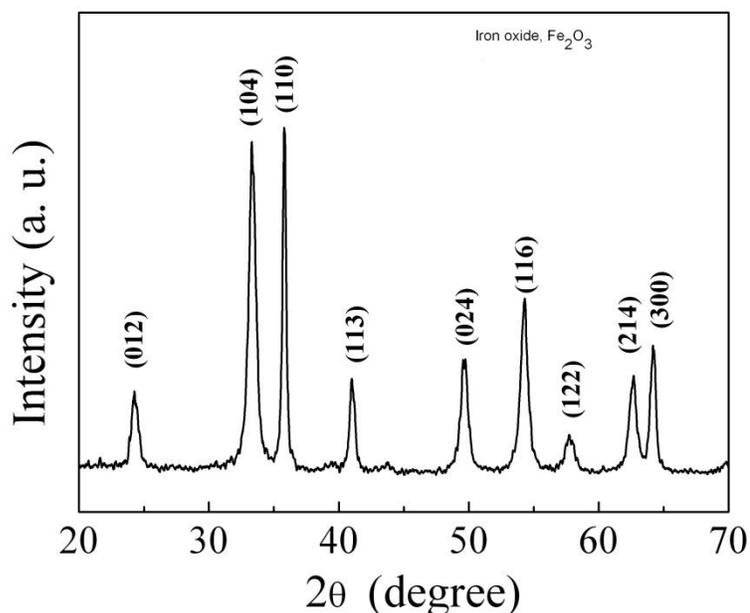


Figura 6 - Exemplificação de um gráfico obtido pela difração de raios X de uma estrutura cristalina.

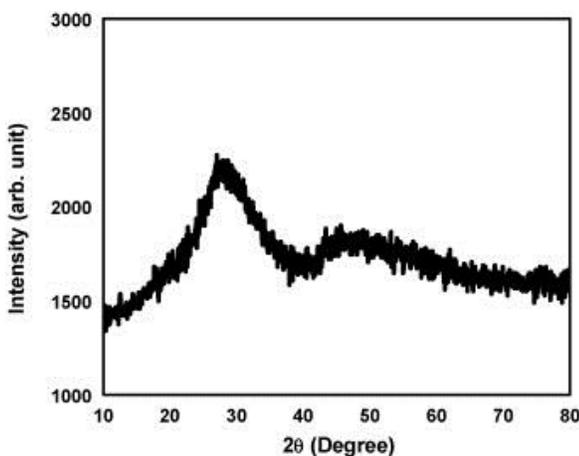


Figura 7 – Exemplificação de um gráfico obtido pela difração de raios X de uma estrutura amorfa.

No caso de materiais amorfos, teremos halos ao invés de picos bem definidos, demonstrando que não há planos cristalinos bem definidos, como ilustra a Figura 7.

Por difratometria de raios X, método de pó, foram determinadas as fases cristalinas e amorfas utilizando um equipamento D8 Advance – Bruker, com radiação CuK , operando a 40 kV e 40 mA. A análise foi feita com as amostras na forma de pó de granulometria menor que $64 \mu\text{m}$ na faixa de 2θ entre 20 e 80° com 3 segundos de aquisição a cada passo de $0,02^\circ$.

A Figura 8 traz uma foto ilustrativa do equipamento utilizado para esta medida.



Figura 8 – Difratorômetro de Raios X D8 Advance – Bruker.

3.2.2 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de análise térmica em que se mede a diferença de temperatura entre uma amostra de referência e a amostra em estudo, enquanto ambas são submetidas a um programa de temperatura. A amostra de referência deve ser escolhida de tal forma que não haja reações térmicas dentro do programa de temperatura escolhido, utilizando-se geralmente um cadinho vazio como referência.

Os termogramas mostram proporcionalmente a diferença de temperatura entre o cadinho que contém a amostra e o cadinho de referência em função do programa de aquecimento¹².

Quando ocorre uma reação térmica na amostra em estudo, temos uma diferença de temperatura entre as amostras, o que será computado em um espectro por um pico endotérmico ou exotérmico em função do programa de temperatura. Essas mudanças de temperatura da amostra são devidas às mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, ou outras reações químicas. Geralmente transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Assim, a partir destes termogramas é possível obter as temperaturas características do material em estudo. É importante citar que as temperaturas características são sempre determinadas em relação ao programa de aquecimento.

No caso dos vidros, as temperaturas características são a temperatura de transição vítrea (T_g), de início de cristalização (T_x), de pico de cristalização (T_p), de início de fusão (T_f) e final de fusão (temperatura “liquidus”) (T_l).

Uma forma de obtermos a temperatura de transição vítrea é através da análise da curva DTA do material estudado com o auxílio do método das tangentes. Como as transformações são termicamente ativadas e possuem caráter probabilístico, a curva que caracteriza a transformação afasta-se da linha de base assintoticamente, impossibilitando uma determinação absoluta do ponto de afastamento. Por isso, é utilizado o método das tangentes. Existem outros métodos que podem ser utilizados para a determinação destas temperaturas, porém, este é o mais usual. Este método consiste, basicamente em traçar duas retas tangente, uma em cada ponto determinado e o valor da abcissa na qual as duas retas se cruzam é tomada como o valor característico correspondente. Para o caso da T_g , se traça uma linha tangente à linha de base e outra no ponto de inflexão da curva logo após o início da declividade. Para o

¹² O programa de aquecimento pode ser exibido em unidade de tempo ou temperatura, sendo a segunda unidade mais utilizada na área de estudos de materiais vítreos.

caso da T_x , se traça uma linha tangente à linha de base e outra após o início da atividade. Para o caso da T_p , se traça uma linha tangente no ponto de inflexão antes do pico e outra ao ponto de inflexão logo após o pico. Para o caso da T_f , se traça uma linha tangente à linha de base e outra ao ponto de inflexão do próximo decaimento mais pronunciado. E, finalmente, para o caso da T_i , se traça apenas uma linha vertical ao último ponto de inflexão do termograma, antes que o valor da ordenada se mantenha constante. Tudo isso é exemplificado na Figura 9.

Na direção de descrever tanto a habilidade de formação vítrea quanto a estabilidade térmica frente à cristalização de modo a comparar, de forma menos subjetiva, vidros de espécies diferentes, parâmetros de estabilidade térmica são definidos. Tais parâmetros são grandezas mensuráveis de forma indireta (através das temperaturas características dos vidros). Em geral, os parâmetros de estabilidade térmica são definidos em termos de intervalos entre as temperaturas características. Entretanto, muitos vidros apresentam mais de um valor para as temperaturas características. Nestes casos, o julgamento de quais temperaturas utilizar é normalmente empírico.

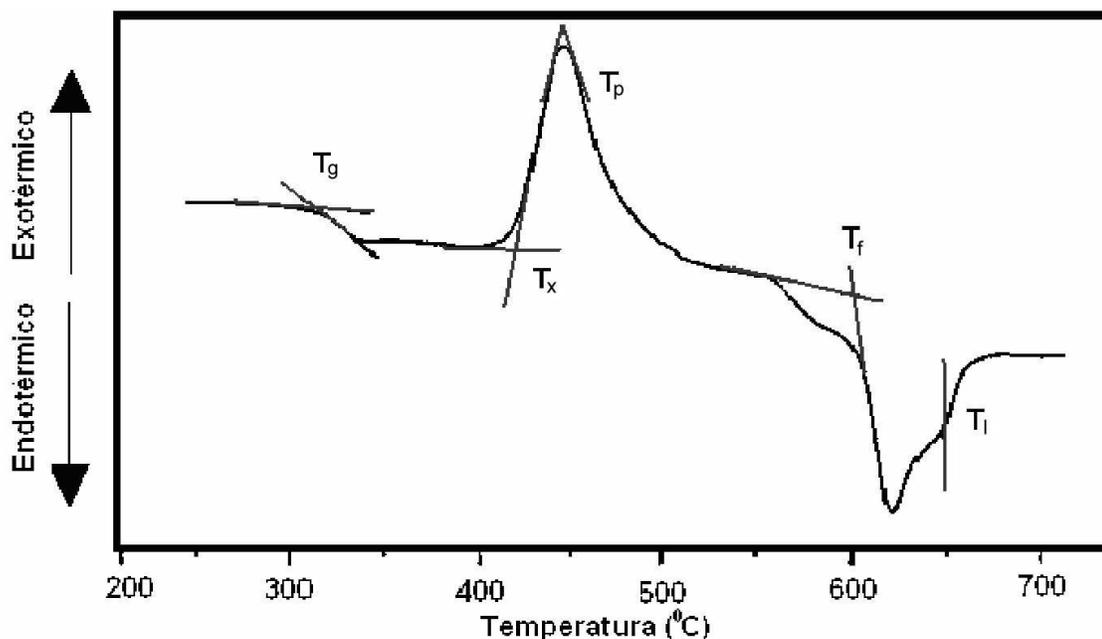


Figura 9 – Exemplificação do método das tangentes para determinação das temperaturas característica de um vidro.



Figura 10 – DTA-50 – Shimadzu.

Um desses parâmetros é a diferença $\Delta T = T_x - T_g$, que é um indicador de estabilidade térmica para vidros, comumente utilizado [10]. Quanto maior o valor deste parâmetro, mais estável é o sistema frente à cristalização. Como exemplo, para o caso do puxamento de uma fibra óptica, esta diferença deve ser de, pelo menos, cerca de 100 °C, para que não haja cristalização da matriz vítrea durante o processo [7].

Os termogramas da análise térmica diferencial (DTA), deste trabalho, foram obtidos com o equipamento modelo DTA-50 - Shimadzu, que é ilustrado na Figura 10. Os termogramas foram obtidos com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sendo utilizada atmosfera dinâmica de 50 mL/min de N₂. Utilizamos amostras de vidro na forma de “bulk”¹³, cadinhos de ouro e taxa de aquisição de dados de 0,3 segundos.

3.2.3 Densidade de massa

Medi a densidade de massa de todas as amostras pelo método de Arquimedes fazendo uso de um sistema especial que foi construído em nosso laboratório, uma balança analítica com precisão de 0,0001 g e água como líquido de referência.

Primeiramente é medida a massa da amostra (m_0), como exemplifica a Figura 11 (a). Um suporte de vidro é apoiado sobre a plataforma da balança e na parte

¹³ Foram utilizadas amostras em forma de bulk, pois assim obtemos uma resolução melhor do termograma. Isto é mais bem explicado por [8].

superior do suporte é pendurado um recipiente de vidro. Este recipiente é imerso em um líquido de referência que se encontra num recipiente que está apoiado numa plataforma externa que não está em contato com a balança. Nesta posição a balança é zerada e então a amostra vítrea é imersa dentro do recipiente que já estava imerso. Assim é medida a massa aparente da amostra (m_A), como exemplifica a Figura 11 (b). Após alguns simples cálculos, temos: $\text{densidade}_a = (m_o / (m_o - m_a)) \cdot \text{densidade}_o$, e assim é obtida a densidade de massa da amostra.

Para utilizar água como líquido de referência é necessário que ela seja destilada, deionizada e tenha sido recentemente fervida¹⁴. A água utilizada estava a 25 °C e, portanto, a densidade do líquido de referência utilizado nos cálculos foi de 997,7735 kg/m³ [34].

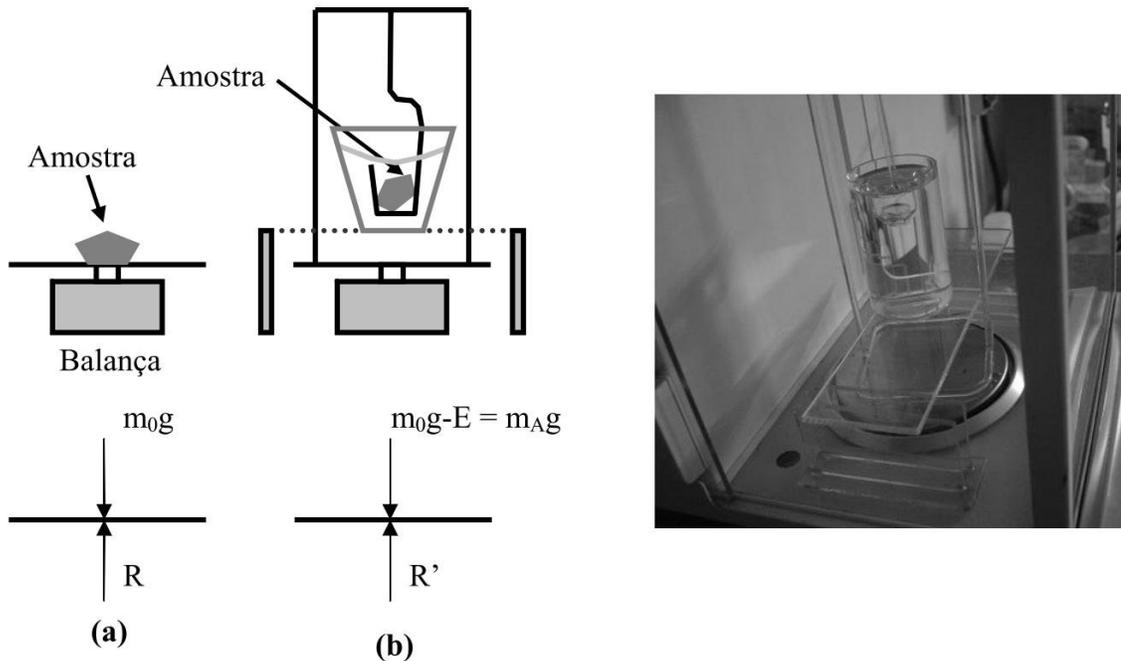


Figura 11 – Exemplificação do método de Arquimedes e montagem experimental.

¹⁴ Isto é importante para a eliminação de bolhas.

3.2.4 Espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir

A técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir visa medir a intensidade de luz absorvida/transmitida pela amostra em estudo dentro das faixas do espectro eletromagnético denominadas ultra-violeta, visível e infravermelho que possuem, respectivamente, as faixas em comprimento de onda de 15 nm até 400 nm, de 400 nm até 750 nm e de 750 nm até 1 m, aproximadamente.

Em geral, os equipamentos utilizados para este tipo de espectroscopia possuem uma ou mais lâmpadas como fonte de luz, conjuntos de monocromadores e fendas que têm a função de selecionar o comprimento de onda que será incidido sob a amostra e à referência e fotomultiplicadoras¹⁵ que captam a intensidade luminosa transmitida através da amostra e da referência. Através da razão entre a intensidade transmitida pela amostra e pela intensidade transmitida pela referência podemos obter informações sobre as características de absorção óptica da amostra, isto é, janela de transmissão óptica e picos específicos de absorção.

Uma outra forma para obtermos espectros de transmitância é incidir luz com todos os comprimentos de onda desejados ao mesmo tempo sob a amostra e então calcular a transformada de Fourier do sinal captado e, assim, trazer a medida feita no domínio do tempo para o domínio da frequência.

Os espectros de absorbância no UV-Vis de 250 nm até 2000 nm foram obtidos com um espectrômetro Perkin-Elmer modelo λ -9 que possui precisão de 1 nm. Os espectros de transmitância no IR foram obtidos com um espectrômetro por transformada de Fourier Jasco modelo FT/IR-6100 com precisão de 4 cm^{-1} , com 100 médias e com N_2 como gás de purga, onde foi medido o espectro na faixa compreendida entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Todos os espectros foram obtidos a partir das amostras em bulk.

¹⁵ Um fotomultiplicador é um dispositivo eletrônico que converte a luz (fótons) em corrente elétrica de maneira que se pode saber que quantidade que chega ao aparelho, sendo assim como “multiplicador do sinal luminoso”.



Figura 12 – Foto ilustrativa do espectrômetro Perkin-Elmer modelo λ-9.



Figura 13 – Foto ilustrativa do espectrômetro por transformada de Fourier Jasco FT/IR6100.

3.2.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta técnica espectroscópica visa, a partir da medida de energia dos fótons espalhados inelasticamente pela amostra em estudo, obter informações estruturais do material.

Este espalhamento pode ser de dois tipos: espalhamento Raman/Stokes e espalhamento Raman/Anti-Stokes. O espalhamento Stokes ocorre quando o fóton transfere energia para uma dada estrutura levando-a a um nível energético maior, sendo assim espalhado com uma energia menor do que a do incidente. O espalhamento anti-Stokes ocorre quando o fóton interage com uma estrutura que não está em seu nível fundamental e decai transferindo energia para este fóton que é espalhado com uma energia maior do que a do incidente. Como a probabilidade de termos mais estruturas no estado fundamental é maior do que a probabilidade de termos em um estado excitado, a intensidade do espalhamento Stokes é sempre maior do que a intensidade do espalhamento Anti-Stokes. Desta forma, é comum serem exibidos espectrogramas de espalhamento Raman apenas da faixa de espalhamento Stokes, principalmente no caso do estudo de materiais vítreos.

A partir das posições, largura e forma dos picos do espectrograma, podemos obter informações sobre o caráter estrutural da amostra em estudo.

Os espectros de espalhamento Raman das amostras foram obtidos através do equipamento: Espectrômetro triplo confocal modelo T64000 - Jobin Yvon, com grades holográficas de 1800 linhas/mm, lente objetiva de 100x (longa distância), fenda do espectrômetro em 300 μm (resolução 9,37 cm^{-1}) e como fonte de excitação foi usada a linha 514 nm de um laser de íon de argônio com potência de 4,9 mW.

3.2.6 Índice de refração linear

Para medir os índices de refração das amostras, eu utilizei o equipamento Metricon Prism Coupler Model 2010, que me permitiu fazer medidas nos comprimentos de onda de 632,8 nm, 1305,4 nm e 1536,0 nm. Este equipamento utiliza o método de acoplamento por prisma e é totalmente informatizado, o que nos fornece diretamente o índice de refração das amostras. As amostras usadas foram de formato aproximadamente retangular com duas faces paralelas polidas, por onde se fez o

acoplamento por prisma de forma apropriada. Com este equipamento se obtém medidas do índice de refração com erro experimental na quarta casa decimal.

3.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) é um microscópio no qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultra-fina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD [35]. Tal característica permite ao usuário examinar detalhes, até mesmo uma simples coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares de vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio ótico. O MET é um dos principais métodos de análise em uma vasta gama de campos científicos, tanto em ciências físicas quanto biológicas. Para o nosso caso, esta técnica é fundamental para a observação direta dos nanocristais de diamantes embebidos na estrutura vítrea, uma vez que a concentração e as dimensões deles são extremamente reduzidas, justificando assim a escolha desta técnica.

Para a realização destas medidas foi utilizado um TEM-FEG (JEM 2100F)¹⁶ com aceleração de 160 kV.

¹⁶ Este TEM está localizado no CNPEM. Veja <http://lnnano.cnpem.br/>. Para mais detalhes sobre o equipamento: <http://www.jeolusa.com/Default.aspx?tabid=208>

4 Resultados e discussões



Figura 14 – Foto das amostras dopadas com CsCl.

No presente capítulo encontram-se os resultados obtidos das técnicas experimentais de análise, bem como a discussão destes. As primeiras seis seções versam sobre as características e diferenças entre os vidros dopados com diversas concentrações de CsCl somente. A sétima e última seção trata sobre a amostra dopada com os nanocristais de diamante.

Todos os valores das legendas dos gráficos fazem referência ao valor de x da seguinte equação $(100-x)(73,3\text{TeO}_2-19,6\text{ZnO}-4,9\text{Na}_2\text{O}-2,2\text{La}_2\text{O}_3)-(xCsCl)$. A última seção é dedicada basicamente a checar a existência de nanocristais de diamante no interior da matriz vítrea, ou seja, se o método de adição dos nanocristais foi eficaz.

4.1. Difratometria de raios X (DRX)

Primeiramente, o sólido obtido após o resfriamento do material, foi caracterizado frente à ordem de longas distâncias por DRX, como exibido na Figura 15. O sólido obtido é translúcido, homogêneo e sem bolhas ou cristalização aparente por inspeção visual.

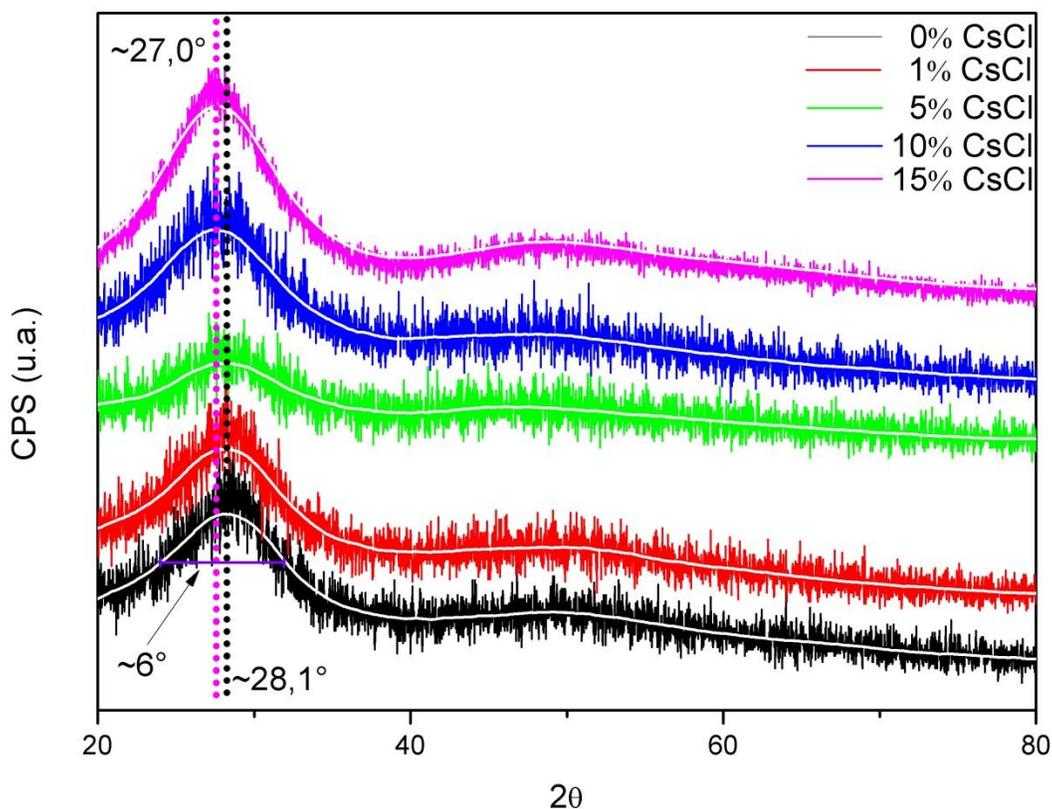


Figura 15 – Difratoograma de raios X para diferentes concentrações de CsCl.

Todas as composições apresentaram estruturas sem periodicidade, o que é evidenciado pela ausência de picos associados às reflexões de planos cristalinos, ou seja, os sólidos obtidos são amorfos. Com o aumento da concentração de CsCl é observado um deslocamento do centro do halo para ângulos menores, de $28,1^\circ$ sem a adição de CsCl para $27,0^\circ$ para 15% de CsCl, o que caracteriza que temos uma estrutura vítrea menos densa. Estes valores determinados para o centro dos halos são similares ao encontrados na literatura [8]. Além disso, a largura do halo a meia-altura se manteve constante, $6,0^\circ$.

4.2. Análise térmica diferencial (DTA)

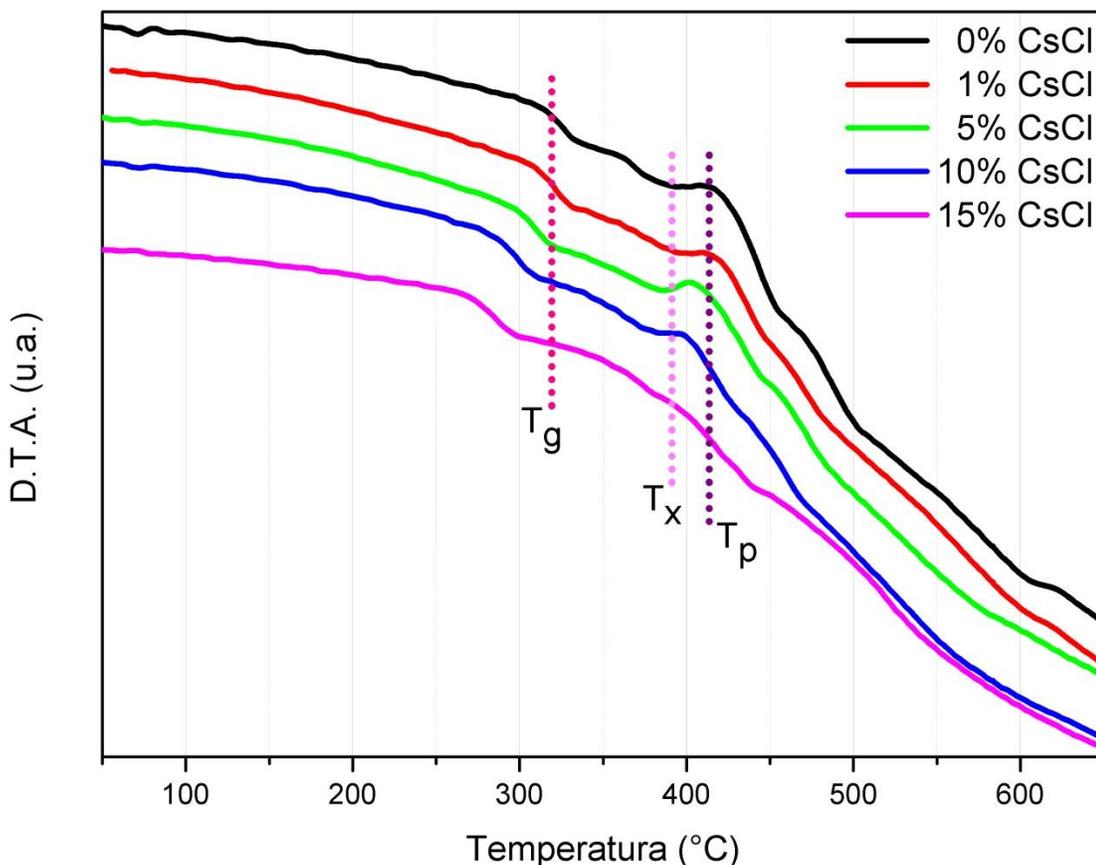


Figura 16 – Termograma para diferentes concentrações de CsCl.

A Figura 16 apresenta o termograma de todas as amostras. Através do método das tangentes foi possível obter as temperaturas características do material. Observamos diminuição em todas as temperaturas características, o que já era esperado, uma vez que já foi demonstrado efeitos similares pela adição de CsCl à sistemas de vidros teluritos [11]. Isto pode ser mais facilmente observado na Figura 17. Em especial, a diminuição da T_g é levemente maior do que as demais. É notado que as T_g 's estão próximas a 300 °C, o que é uma temperatura baixa, quando comparado ao T_g de vidros compostos por sílica pura, que é aproximadamente de 1200 °C [36].

A Figura 17 apresenta as temperaturas características e o parâmetro de estabilidade térmica em função da concentração de CsCl. Este gráfico ilustra claramente que o aumento da concentração de CsCl aumenta a estabilidade térmica da matriz vítrea. Na Tabela 5 temos as mesmas informações da Figura 17, mas desta vez de forma puramente quantitativa. De fato, a estabilidade térmica deste sistema vítreo é pequena quando comparado com a de vidros a base de sílica, que possuem uma estabilidade térmica “ótima”.

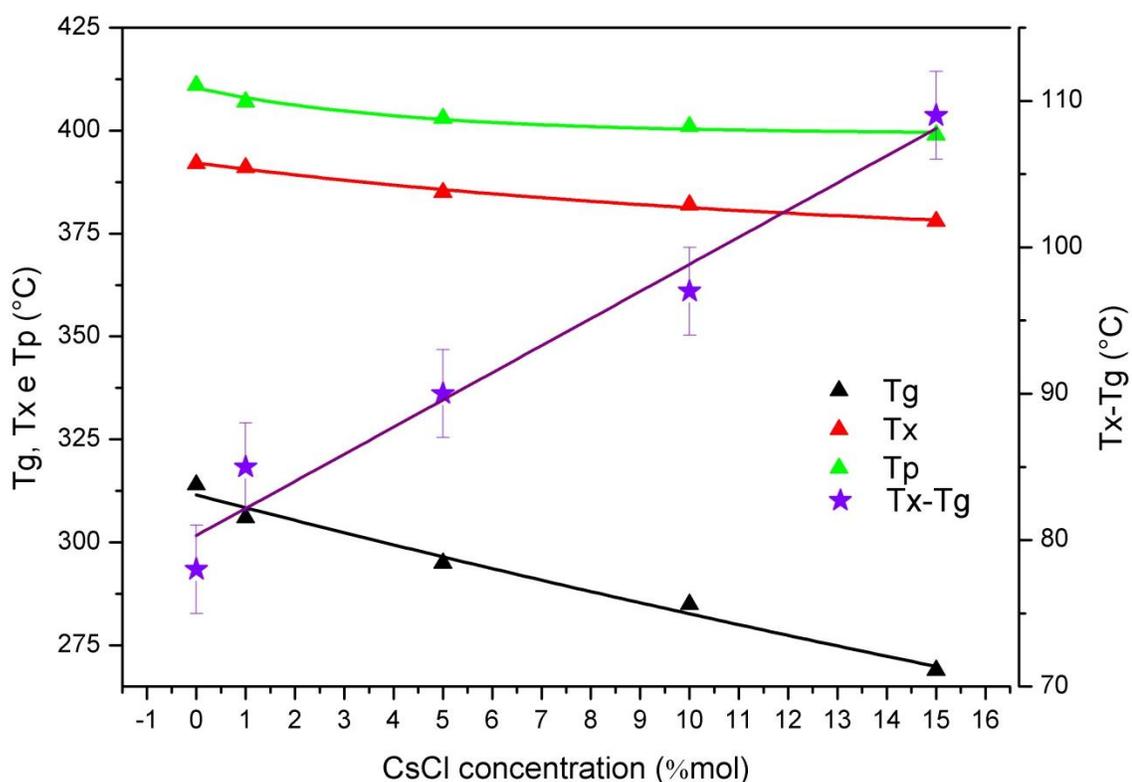


Figura 17 – T_g , T_x , T_p e T_x-T_g em função da concentração de CsCl.

Tabela 5 – Relação quantitativa entre T_g , T_x , T_p e T_x-T_g e a concentração de CsCl

CsCl (%mol)	T_g (± 1 °C)	T_x (± 1 °C)	T_p (± 1 °C)	$T_x - T_g$ (± 2 °C)
0	314	392	411	78
1	306	391	407	85
5	295	385	403	90
10	285	382	401	97
15	265	378	399	109

A temperatura de transição vítrea diminui com o aumento da concentração de CsCl, este decréscimo da T_g geralmente está associado a uma rede mais aberta e pode ser um indício de que ligações Te-O foram rompidas. Isto seria traduzido por um aumento das estruturas do tipo TeO_3 e TeO_{3+1} [8]. Como observado nos difratogramas de raios X, o aumento de CsCl de fato torna a estrutura amorfa menos densa entretanto, como será visto nos espectros Raman, não há um forte favorecimento de nenhuma das três estruturas esperadas para o vidro telurito.

Uma possibilidade é que a eletronegatividade do cloro no CsCl é bastante forte para trocar o oxigênio ligado da bipirâmide trigonal TeO_4 por TeCl, enquanto que o Cs mais pesado do que o átomo de oxigênio, mantém os outros átomos separados evitando a cristalização.

Outro indício vem da observação da diminuição da viscosidade do material fundido¹⁷. A adição de CsCl deve produzir ligações Te-Cl, as quais são mais fracas que as ligações Te-O, implicando na diminuição da viscosidade e aumento do coeficiente de expansão térmica [8]. Isto é similar ao que ocorre nos vidros de óxidos de metais pesados¹⁸ [37] [38].

4.3. Densidade de massa

A Figura 18 traz as densidades das amostras em função da concentração de CsCl. Além de modificar a estabilidade térmica do vidro, a concentração de CsCl influencia na densidade do material, diminuindo-a. Isto já era esperado pelo o que foi apresentado anteriormente nos difratogramas de raios X e pela discussão dos termogramas de DTA. Além disto, como também é apresentada na figura a seguir, a densidade teórica calculada também é menor quanto maior a concentração de CsCl.

¹⁷ Claramente, deve ser feita a medida de viscosidade do material para comprovar o mesmo.

¹⁸ Temos como exemplo os sistemas: Bi_2O_3 -PbO- B_2O_3 - GeO_2 ; Bi_2O_3 - GeO_2 ou PbO- GeO_2

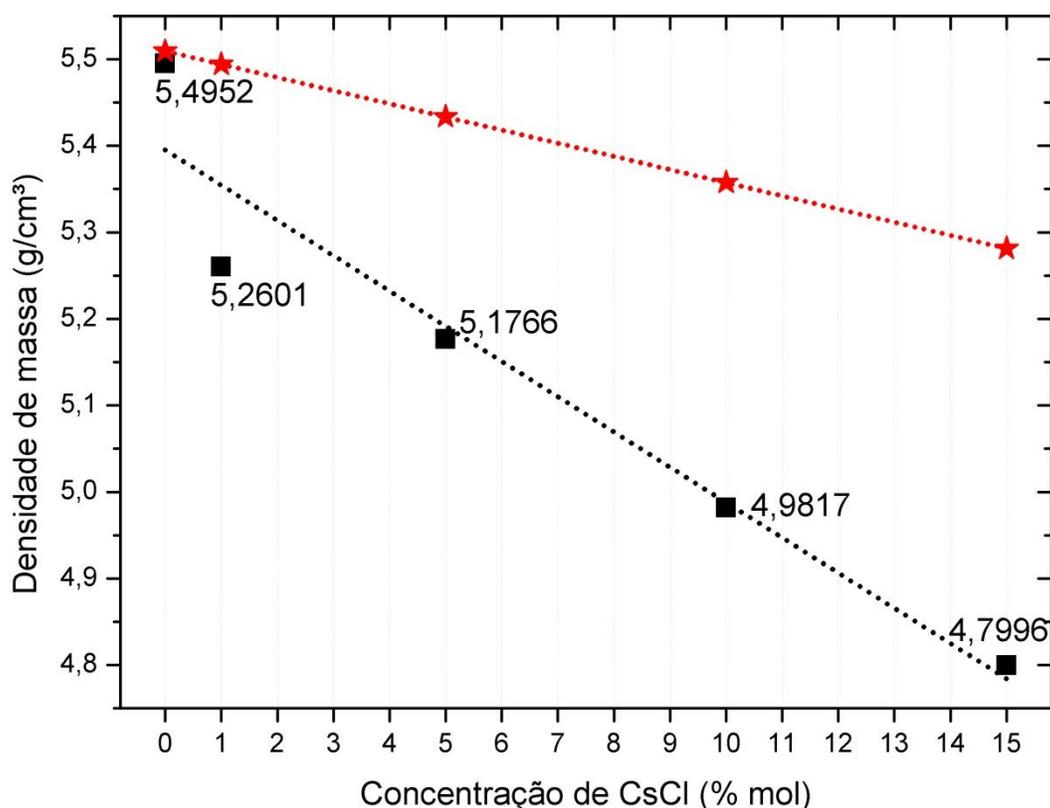


Figura 18 – Densidade de massa em função da concentração de CsCl. Os quadrados em preto apresentam os dados experimentais e as estrelas em vermelho representam os valores teóricos. Os valores escritos no gráfico fazem referência aos dados experimentais.

Tabela 6 – Comparativo entre a densidade de massa medida experimentalmente e a calculada teoricamente.

%CsCl	Densidade Experimental (g/cm³) ($\pm 3 \times 10^{-4}$)	Densidade Teórica (g/cm³)
0	5,4952	5,5093
1	5,2601	5,4941
5	5,1766	5,4334
10	4,9817	5,3574
15	4,7996	5,2814

A Tabela 6 traz as mesmas informações do gráfico anterior, mas de forma totalmente quantitativa. Para o gráfico da Figura 18 foi realizada a regressão linear (retas em preto e em vermelho). Esta regressão é apresentada na Tabela 7. Os valores teóricos são sempre maiores do que os experimentais. Isto era esperado, uma vez que para o cálculo teórico foi utilizada a densidade de massa dos precursores molares que

estão na forma cristalina. Após a fusão dos reagentes temos o desaparecimento da fase TeO_2 que dará origem a estrutura vítrea discutida anteriormente e apresentada na Figura 3. De fato, a estrutura TeO_2 é mais compacta que as estruturas encontradas em vidros de telúrio [7]¹⁹.

A diminuição da densidade de massa de um material vítreo em geral é acompanhada da diminuição do índice de refração também [7]. Esta hipótese é confirmada neste trabalho em breve, na seção 4.5.

Tabela 7 – Regressão linear dos dados apresentados na Figura 18.

Coefficiente	Valor Experimental	Valor teórico
Linear (g/cm³)	5,40±0,05	5,5093
Angular (g/%mol.cm³)	-0,04±0,01	-0,0152

¹⁹ Veja página 43.

4.4. Espectroscopia de espalhamento Raman

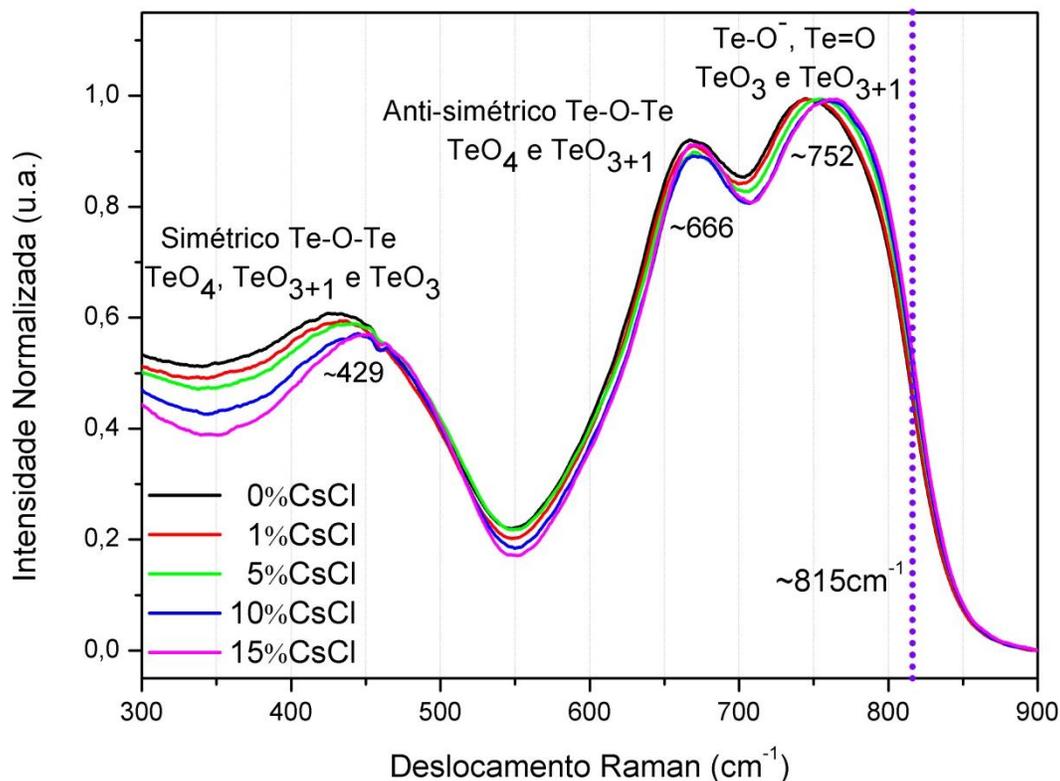


Figura 19 – Intensidade de espalhamento normalizada por Deslocamento Raman.

A Figura 19 mostra o espectrograma de espalhamento Raman, onde as três bandas são a “assinatura” de um vidro à base de óxido de telúrio. A banda em $\sim 429 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada com as vibrações simétricas das ligações Te-O-Te, que são formadas ao compartilhar os vértices das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 . A banda ao redor de $\sim 666 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada com as vibrações anti-simétricas das ligações Te-O-Te, das unidades estruturais TeO_4 e TeO_{3+1} [39], [40], [41].

É definida a máxima energia de fônon através do valor da abscissa onde está a meia altura da última banda (banda correspondente à maior energia). A máxima energia de fônon situa-se em torno de 815 cm^{-1} que é menor que a da sílica, que está em torno de 1000 cm^{-1} [42], [43], [44]. Isto é importante ser levado em consideração quando se pensa em dopar a matriz com íons terras raras, pois a relaxação devido a

processos de multi-fônons dos íons terras raras num vidro depende da máxima energia de fônon da matriz hospedeira [45].

4.5. Índice de refração linear

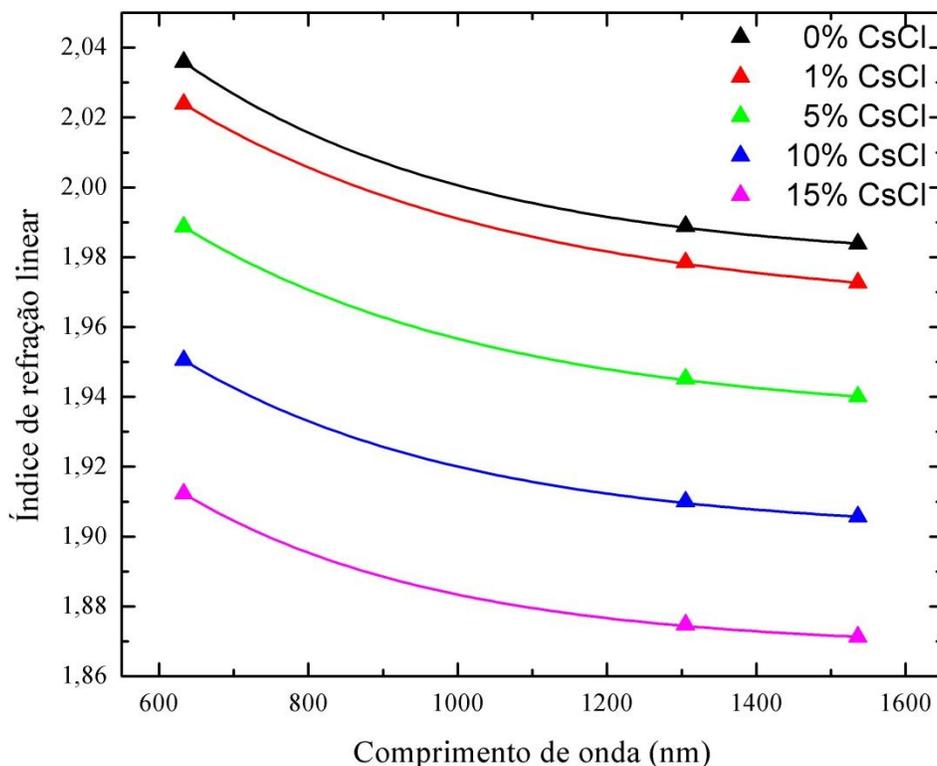


Figura 20 – Dispersão do Índice de refração linear em função do comprimento de onda

O gráfico da Figura 20 e a Tabela 8, exibem a variação do índice de refração linear em função do comprimento de onda para diversas concentrações de CsCl. Vemos que o índice de refração linear diminui tanto com o aumento da concentração do dopante quando com o aumento do comprimento de onda. Isto já era esperado, pois na literatura já existem trabalhos mostrando a influência da adição de CsCl em matrizes vítreas de vidros teluritos [8], [9]. Além disto, como visto anteriormente, a densidade de massa do nosso sistema vítreo diminui com o aumento da concentração do dopante. Interessante ressaltar que o índice de refração não linear do material também deve sofrer um decréscimo, já que isto ocorre com o índice linear [7].

Tabela 8 – Índice de refração linear das amostras em função da concentração e comprimento de onda da luz incidente.

Comprimento de onda	n para 0% ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	n para 1% ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	n para 5% ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	n para 10% ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	n para 15% ($\pm 1 \times 10^{-4}$)
632,8	2,0359	2,0239	1,9887	1,9505	1,9123
1305,4	1,9889	1,9785	1,9452	1,9100	1,8748
1536,0	1,9839	1,9727	1,9401	1,9057	1,8713

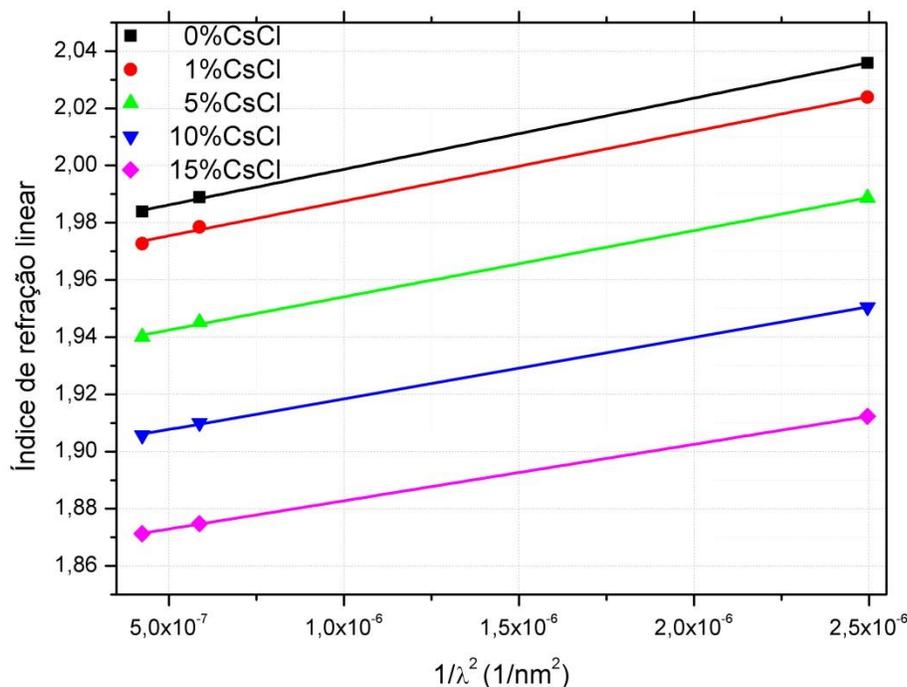


Figura 21 – Índice de refração linear em função do inverso do quadrado do comprimento de onda.

É notável que, o menor índice de refração é muito superior ao da sílica, que é próximo a 1,5 em 1500 nm [46]. Podemos comparar as medidas experimentais ao modelo de Cauchy [47].

A Figura 21 mostra o índice de refração linear em função do inverso do comprimento de onda elevado ao quadrado. Utilizando a equação (1), conhecida como equação de Cauchy²⁰, com apenas dois termos. Vê-se uma boa concordância com os

²⁰ A equação de Cauchy é uma relação empírica entre o índice de refração de um material transparente e do comprimento de onda da luz incidida. Esta equação é nomeada para o matemático Augustin-Louis Cauchy, que definiu esta equação em 1836. Em particular, a equação é válida apenas para as regiões de dispersão normal, na região de comprimento de onda visível. No infravermelho, a equação torna-se cada vez mais imprecisa. Apesar disso, a sua simplicidade matemática torna útil em algumas aplicações.

resultados experimentais²¹. Como pode ser verificado na Tabela 9, onde estão exibidos os coeficientes lineares e angulares para o ajuste de cada curva com seu respectivo erro.

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (1)$$

Tabela 9 – Regressão linear dos dados apresentados na Figura 21.

Concentração de CsCl (mol%)	Coeficiente	Valores da regressão linear
0	Linear	1,9740±0,0006
	Angular (nm ²)	(2,49±0,04)×10 ⁴
1	Linear	1,9630±0,0001
	Angular (nm ²)	(2,43±0,08)×10 ⁴
5	Linear	1,9310±0,0009
	Angular (nm ²)	(2,32±0,06)×10 ⁴
10	Linear	1,8970±0,0005
	Angular (nm ²)	(2,15±0,04)×10 ⁴
15	Linear	1,8630±0,0002
	Angular (nm ²)	(1,97±0,01)×10 ⁴

A Figura 22 e a Tabela 9 exibem, respectivamente, a variação do índice de refração linear em função da concentração de CsCl e a regressão linear do mesmo, mostrando uma forma de “ajustar” o índice de refração linear para o desejado pela adição do dopante.

A equação Sellmeier é um desenvolvimento posterior do trabalho de Cauchy, que manipula anormalmente regiões dispersivas, e com mais precisão os modelos de índice de refração de um material desde o ultravioleta, visível e infravermelho do espectro.

²¹ De fato, temos apenas três pontos, o que é insuficiente para utilizarmos a equação de Sellmeier e para afirmar que a equação de Cauchy descreverá satisfatoriamente este caso.

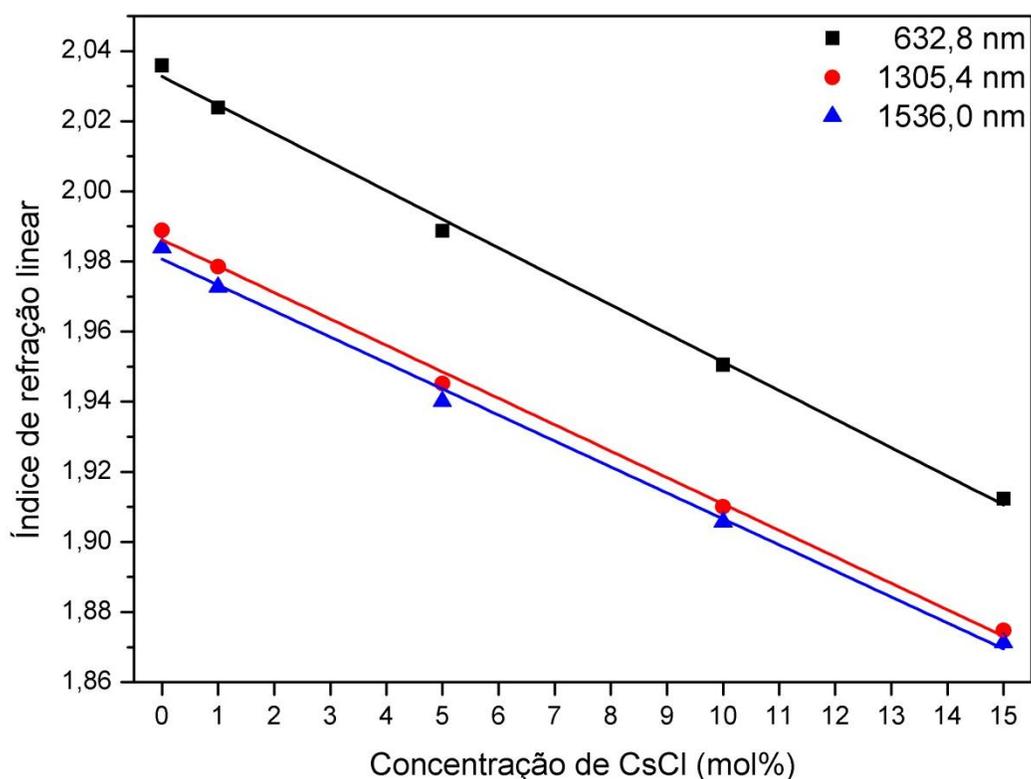


Figura 22 – Índice de refração linear em função da concentração de CsCl.

Tabela 10 – Regressão linear dos dados apresentados no gráfico da Figura 22.

Comprimento de onda (nm)	Coefficiente	Valores da regressão linear
632,8	Linear	2,033±0,002
	Angular (1/mol%)	-0,0081±0,0002
1305,4	Linear	1,986±0,002
	Angular (1/mol%)	-0,0075±0,0002
1536,0	Linear	1,981±0,002
	Angular (1/mol%)	-0,0074±0,0002

A Figura 23 exibe os valores de índice de refração linear em função da densidade e a Tabela 11 traz a regressão linear do mesmo. O índice de refração linear diminui de acordo com a diminuição da densidade do material, como era esperado e como foi citado anteriormente [8], [48], [49].

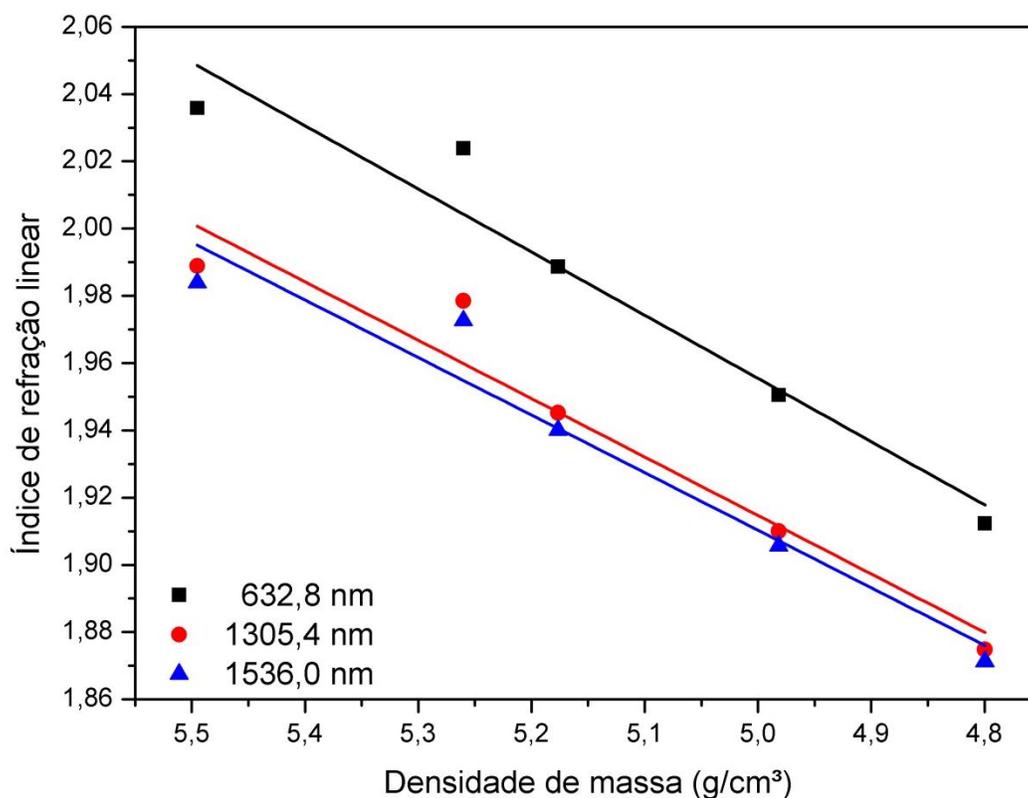


Figura 23 – Índice de refração linear em função da densidade.

Tabela 11 – Regressão linear dos dados apresentados na Figura 23.

Comprimento de onda (nm)	Coefficiente	Valores da regressão linear
632,8	Linear	1,02±0,13
	Angular (cm³/g)	0,19±0,03
1305,5	Linear	1,05±0,13
	Angular (cm³/g)	0,17±0,03
1536,0	Linear	1,05±0,12
	Angular (cm³/g)	0,17±0,02

Para aplicações ópticas, outro ponto importante é ter informações sobre a dispersão de um material. A dispersão descreve a mudança do índice de refração em relação ao comprimento de onda. Este efeito de dispersão causa a aberração cromática em lentes, o que pode ser indesejável, pois degradam a qualidade da imagem. Por outro lado, a dispersão fornece a separação de cores em prismas, o que pode ser utilizado para construir espectrômetros e outros dispositivos ópticos. Geralmente a

dispersão é medida por um "parâmetro padrão" conhecido como número de Abbe. Basicamente, quanto menor o valor do número de Abbe maior é a dispersão do material dentro do espectro visível.

A partir dos dados apresentados anteriormente podemos estimar o número de Abbe [50] para cada composição estudada. Utilizando os dados da Tabela 9 e a equação (2), estimei os valores apresentados na Tabela 12.

Na equação (2) temos que V_D é o número de Abbe²², n_D , n_F e n_C é o índice de refração do material para 589,3 nm, 486,1 nm e 656,3 nm²³, respectivamente.

$$V_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (2)$$

Nota-se que o número de Abbe aumenta levemente com a concentração de CsCl, entretando o valor se mantém próximo à 20, o que é característico de vidros densos [50]. Além disso, possui valores próximos, mas acima, do comumente encontrados para vidros de teluritos, que está entre 17 e 21 [48], [49].

Os números de Abbe são utilizados para classificar o vidro e outros materiais opticamente transparentes. Para "flint glass" $V_D < 50$ e para "crown glass" $V_D > 50$. Os valores típicos para V_D são, cerca de: 20 para vidros muito densos, 30 para plásticos de policarbonato, superior a 65 para vidros pouco densos, e até 85 para vidros fluoretos. A Figura 24 traz diversos exemplos do número de Abbe para materiais vítreos.

É interessante comparar com vidros mais comumente utilizados. O número de Abbe para Sílica fundida UV é de 67,80 e para o BK7²⁴ é 64,17 [51].

Tabela 12 – Estimativa do número de Abbe para todas as composições.

Concentração de CsCl (mol%)	Número de Abbe
0	21,98
1	22,24
5	22,53
10	23,39
15	24,40

²² Ele também é conhecido como: "número V (V-number)" ou "Constrigência (Constrigence)".

²³ Existem outras definições para o número de Abbe, nas quais ou invés de utilizar n_D são utilizados n_d ou n_e , que correspondem ao índice de refração linear do material em 587,6 nm e 589,3 nm, respectivamente. Eu escolhi a definição que faz uso de n_D pois ela é a mais comercialmente utilizada.

²⁴ É um vidro de borossilicato muito comum.

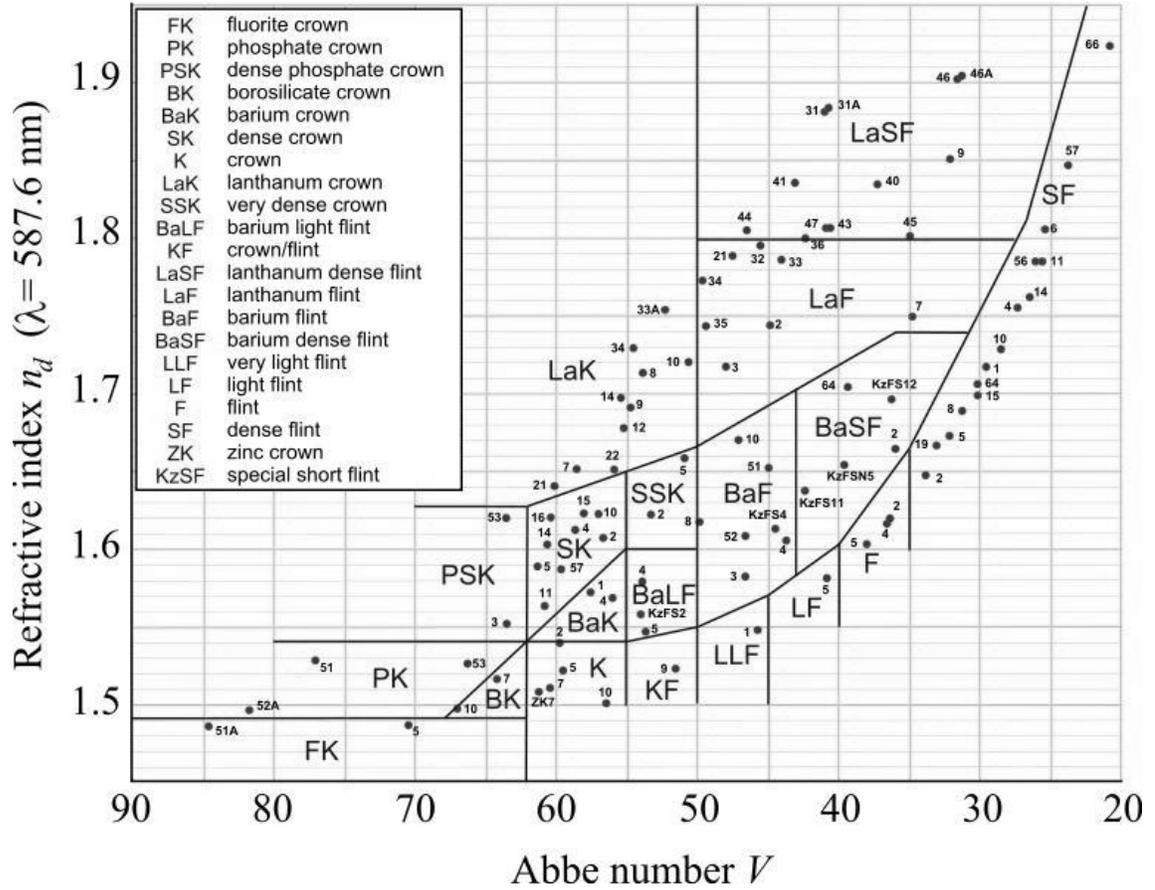


Figura 24 – Índice de refração linear em função do número de Abbe para diversas composições vítreas [52].

4.6. Espectroscopia de absorção

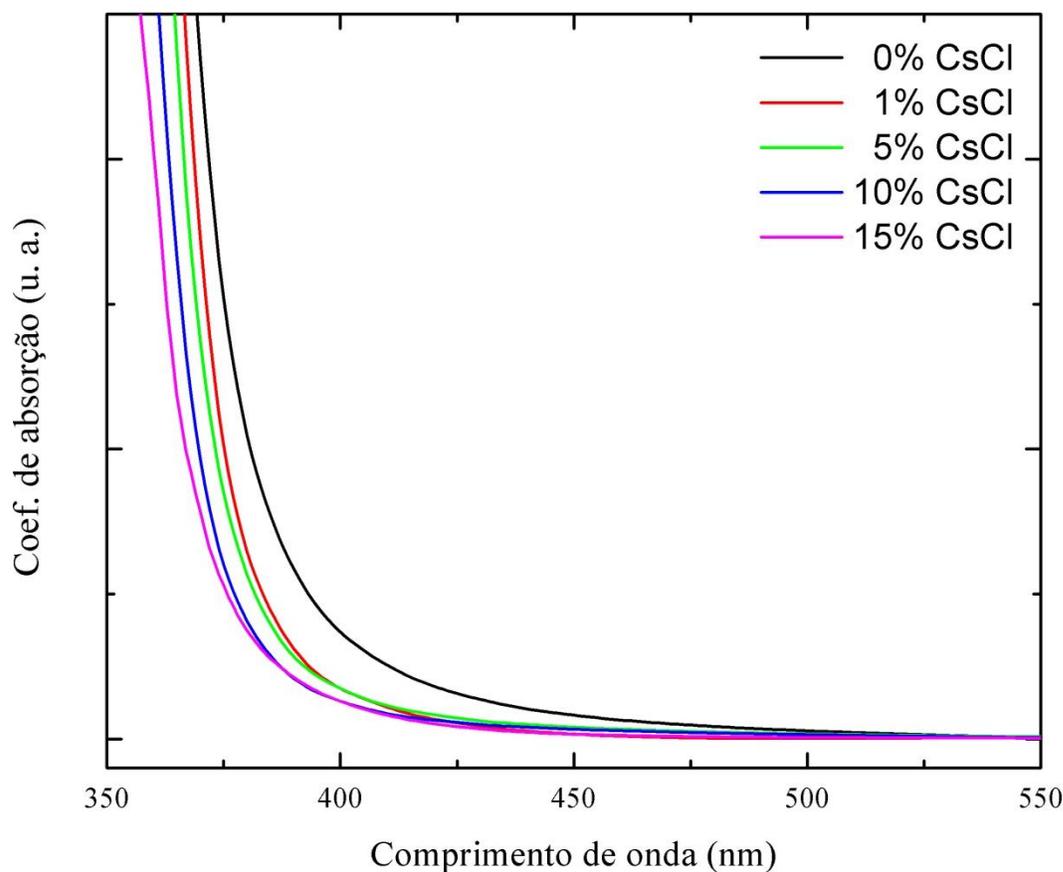


Figura 25 – Coeficiente de absorção óptica na região do ultra-violeta e visível em função do comprimento de onda da luz incidente.

A Figura 25 exibe a curva do coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda incidido. Vemos claramente que a faixa de transparência do vidro aumenta, isto é, o “cut off” de absorção óptica é deslocado para comprimentos de onda menores. O comprimento de onda onde está localizado o “cut off” é exibido em função da concentração de CsCl no gráfico da Figura 26.

Como esperado, a curva do coeficiente de absorção óptica se mantém constante para os comprimentos de onda dentro do espectro visível.

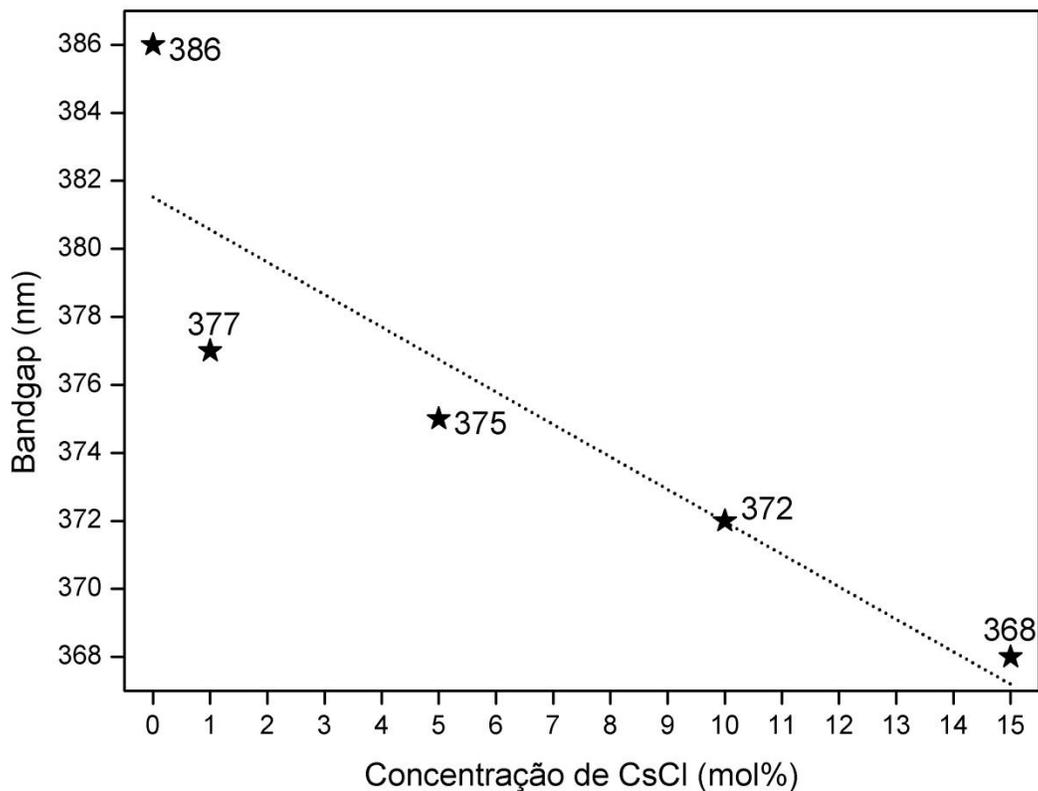


Figura 26 – Comprimento de onda de “Cut off” em função da concentração de CsCl.

A Figura 26 deixa mais clara o quanto à posição do “cut off” deste material varia em relação à concentração de dopante. Vemos que o deslocamento do “cut off”, do vidro obtido pela composição original e o vidro com 15% de CsCl, é de aproximadamente 20 nm.

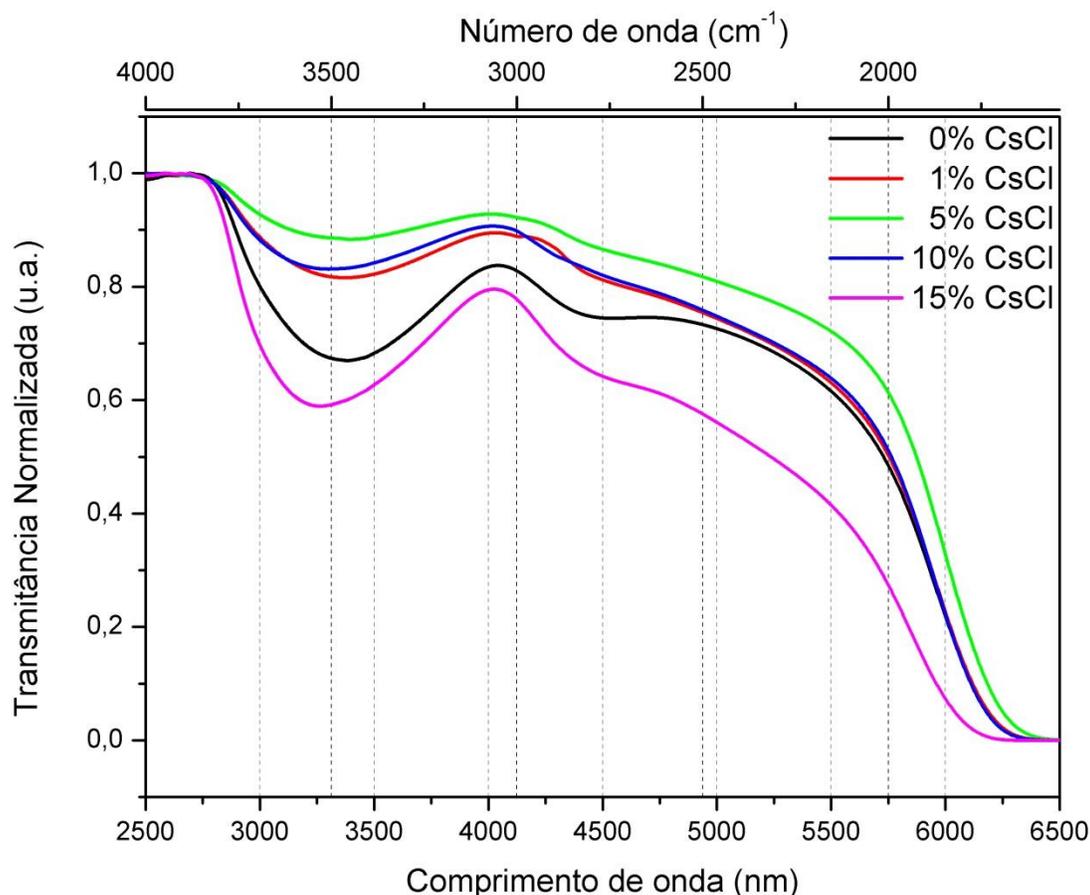


Figura 27 – Transmitância óptica na região do infravermelho em função do comprimento de onda e número de onda.

A Figura 27 traz o espectro de transmitância na região do infravermelho. Vemos que a transmitância se mantém constante até 2750 nm. A banda de absorção ao redor de 3500 cm^{-1} é atribuída aos estados vibracionais da molécula de água [53], [54]. A não linearidade da variação da absorção atribuída aos estados vibracionais da molécula de água deve estar relacionada com a não homogeneidade da espessura das amostras.

Mais uma vez podemos comparar estes resultados com as propriedades da Sílica fundida UV e BK7. A janela de transparência óptica destes dois vidros é de 195 até 2100 nm e de 380 até 2100 nm, respectivamente.

É notável que, como mencionado anteriormente, o material apresenta transmitância até, cerca de 6 μm para todas as amostras. De 6,5 até 25 μm a

transmitância é nula e, por conveniência, foi omitida esta faixa do espectro no gráfico apresentado.

4.7. Microscopia eletrônica de transmissão

As próximas 4 figuras mostram as micrografias de transmissão eletrônica das amostras dopadas com 15% de CsCl e co-dopadas com nanocristais de diamante. Escolhi a amostra dopada por 15% de CsCl, pois esta amostra mostrou ser mais transparente na região do ultra-violeta e, principalmente, por possuir uma estabilidade térmica mais elevada.

Estas micrografias foram realizadas com o intuito de verificar se há nanocristais dentro da estrutura vítrea. Vemos pequenas regiões aproximadamente circulares com menos do que 20 nm de diâmetro que em seu interior apresentam linhas compostas por pontos igualmente espaçados, o que representa estruturas com periodicidade definida. Uma região como exemplo está circulada na Figura 29. Vemos ao redor destas pequenas regiões, áreas sem a mesma condição, o que representa estruturas sem periodicidade, estrutura vítrea. Mais ao extremo das micrografias, observamos regiões sem periodicidade e mais claras, que são provenientes do porta amostra.

Desta forma, através das micrografias pudemos checar que o método empregado foi eficaz para a inclusão dos nanocristais.



Figura 28 – Amostra dopada com nanocristais de diamante.

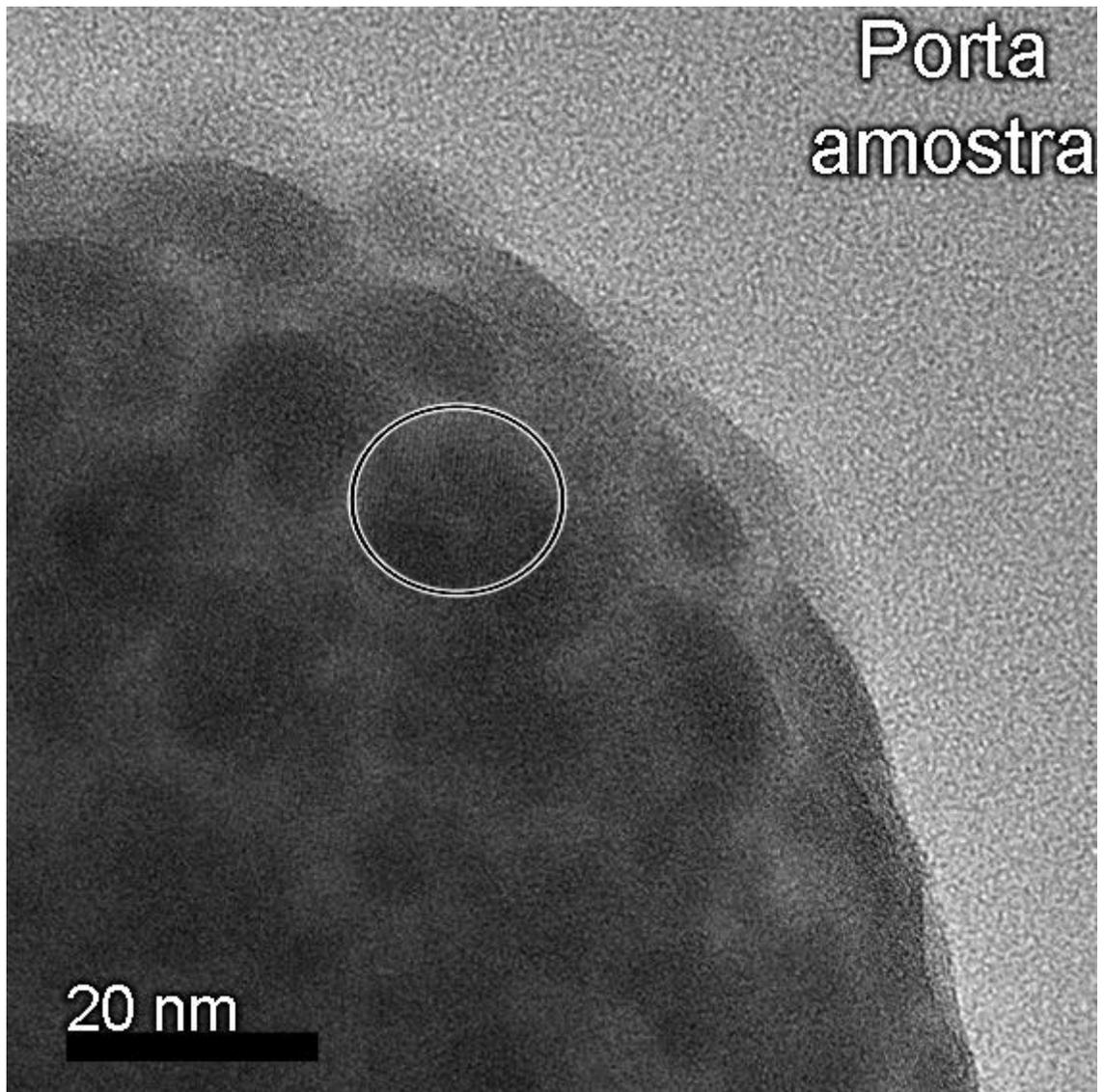


Figura 29 – Micrografia de transmissão eletrônica.

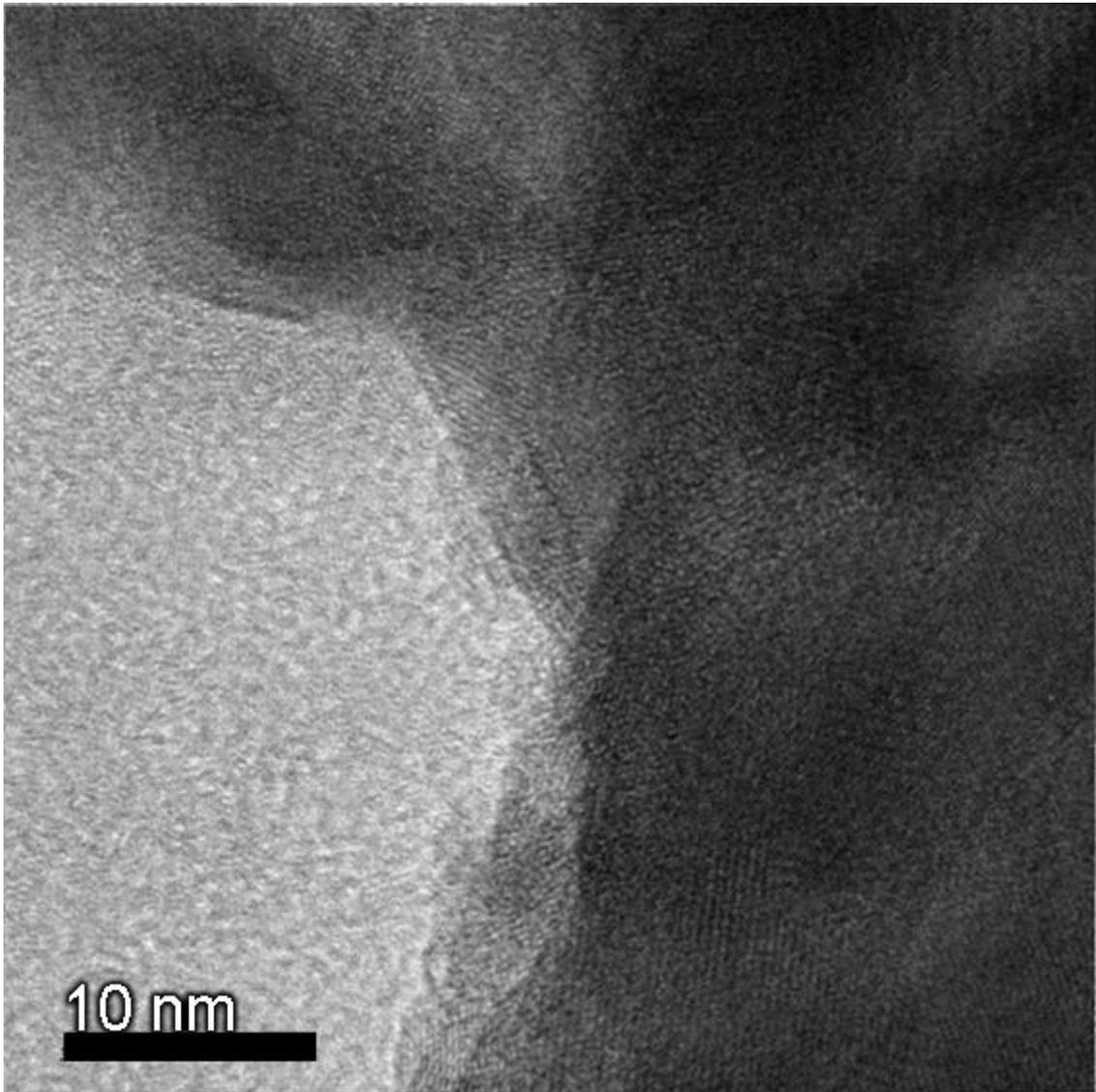


Figura 30 – Micrografia de transmissão eletrônica.

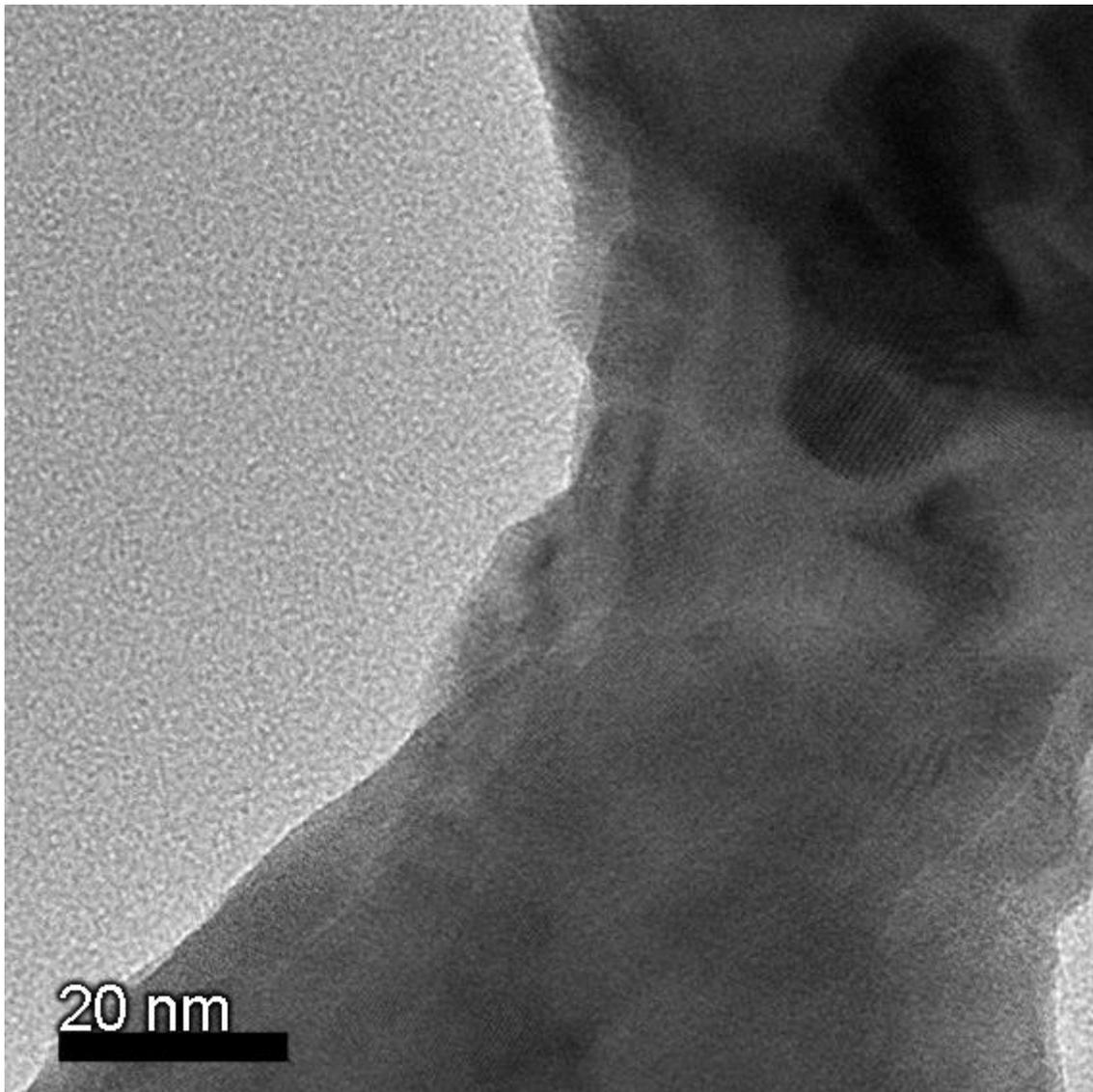


Figura 31 – Micrografia de transmissão eletrônica.

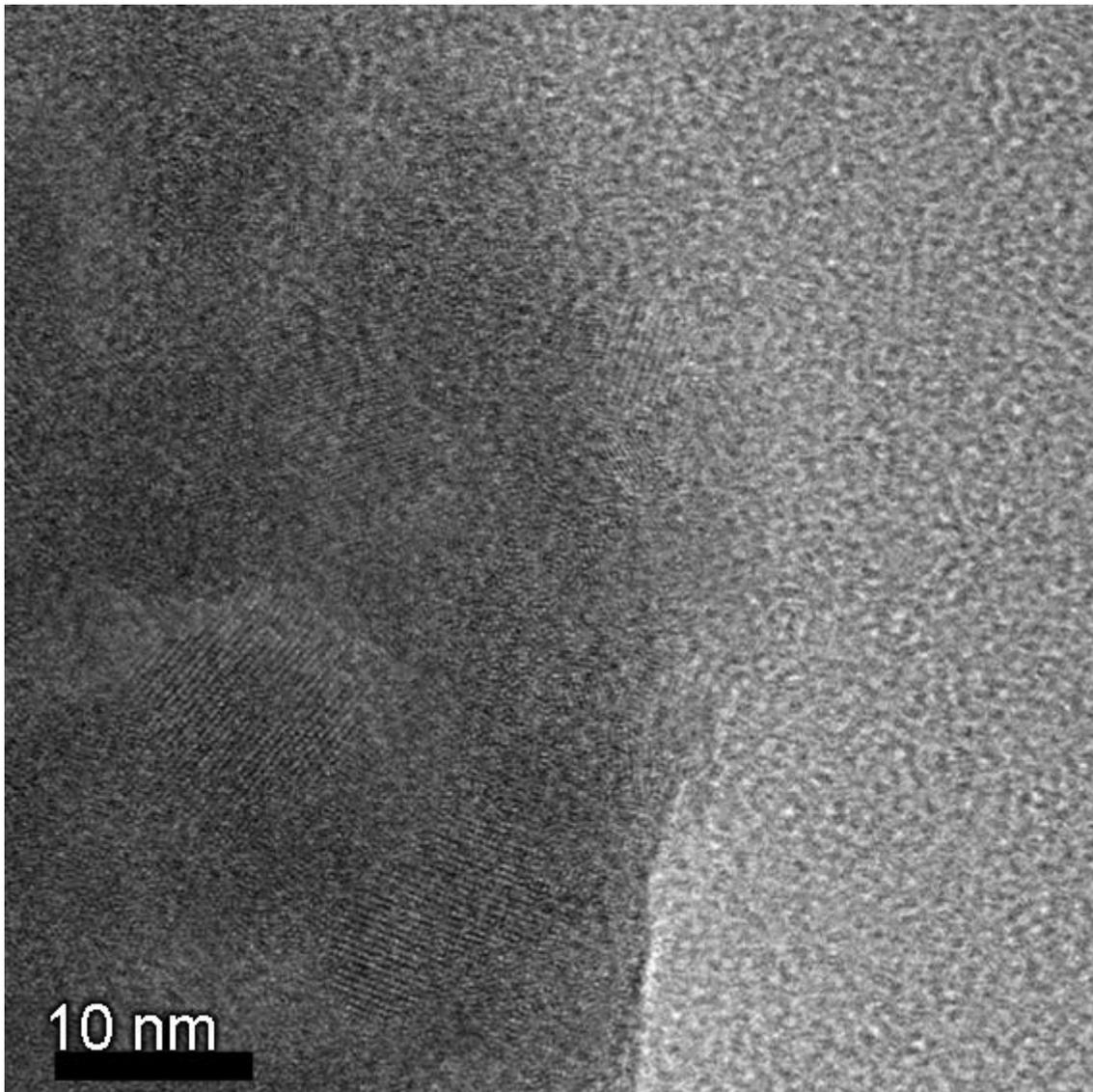


Figura 32 – Micrografia de transmissão eletrônica.

5 Conclusões

A análise e discussão dos dados obtidos sobre o sistema vítreo estudado nos permite apresentar as seguintes conclusões:

Sobre o estudo do sistema vítreo

Vimos que a adição de cloreto de céσιο ao sistema vítreo manteve o sistema com seu caráter amorfo, sem sinais de cristalização e menos denso, através dos difratogramas de raios X. A diminuição da densidade de massa do material foi verificada posteriormente pelo método de Arquimedes para medida de densidade, portanto o aumento da concentração de CsCl diminui a densidade do material, o que era esperado pelo cálculo teórico.

Além disto, a adição do dopante aumenta a estabilidade térmica e diminuí as temperaturas características do sistema, tornando-o mais propício para a fabricação de dispositivos. Sedimentando ainda mais a ideia de que o CsCl aumenta a estabilidade térmica em vidros teluritos.

Pudemos quantificar as relações entre o índice de refração linear, a concentração de CsCl, densidade de massa e comprimento de onda, podendo desta forma ajustar o índice de refração do material de acordo com a necessidade.

A estrutura molecular do material não apresentou mudança significativa frente à adição de CsCl, isto é, não se observou favorecimento de um estado vibracional molecular específico, bem como mudança no valor da energia máxima de fônons.

Vimos uma diminuição do comprimento de onda de “cut off” pela adição de CsCl e verificamos que o material apresenta transparência para o espectro visível e para o infravermelho próximo, até cerca de 6000 nm. Em especial, na faixa do espectro visível, onde estão as emissões dos nanocristais de diamante e no infravermelho próximo, onde encontram-se as janelas de comunicação óptica (1260 nm até 1675 nm). Isto é interessante para o caso das comunicações ópticas, uma vez que pode se desejar dopar o vidro com altas concentrações de íons terras raras a fim de construir

um amplificador óptico de alta eficiência. A adição de CsCl também implicou na diminuição do índice de refração linear e no número de Abbe, entretanto ainda possuímos valores elevados e graças a essa diminuição, espera-se uma diminuição no índice de refração não linear do material também.

Sobre a adição de nanocristais de diamante

As micrografias de transmissão eletrônica mostram que o método proposto para a adição dos nanocristais foi eficaz. Este resultado apresenta uma nova opção para a fabricação de materiais para dispositivos ópticos dopados com nanocristais de diamante.

Comentário final

Apresentei no decorrer desta dissertação a caracterização de um sistema vítreo frente a várias técnicas, o que possibilitou um contato inicial com diversas técnicas e entendimento das propriedades dos materiais. Além disso, foi discutido brevemente conceitos, características e aplicações em relação ao sistema em estudo, o que possibilitou um grande aprendizado que, com certeza, será aproveitado em estudos futuros. É importante ressaltar que este trabalho foi apresentado em congressos (veja Anexo A), o que também trouxe um aprendizado e significativo amadurecimento frente a isto.

6 Perspectivas

Tendo em vista uma matriz vítrea menos densa, mais estável termicamente e com menor absorção óptica, torna-se imediata a aplicação para dispositivos ópticos dopados por íons de terras raras. Para tal podemos citar diretamente o Érbio que é amplamente utilizado em amplificadores ópticos na janela C de telecomunicação e outros íons terras raras que possuem luminescência nas demais janelas.

Também é interessante, graças à diminuição do comprimento de onda de “cut off”, o estudo do comportamento das transições ópticas que envolvam comprimentos de ondas mais próximas ao ultra-violeta, como o caso que ocorre com o elemento Praseodímio [6].

Outras aplicações interessantes seriam a fabricação de fibras ópticas especiais para sensoriamento [55] e outros tipos de sensores ópticos [56], [57], dado o alto índice de refração e “controle” sobre ele.

Temos que a adição de óxido de bismuto tende a aumentar o índice de refração do material [11] e, sendo assim, pode-se adicionar mais este dopante ao sistema vítreo a fim de aumentar o índice de refração sem alterar significativamente as demais propriedades.

7 Referências bibliográficas

1. *Introduction to glass science*. Alfred : Plenum press, 1972.
2. *Amorphous Solids: An Introduction*. In: Catlow, C. R. A. (eds.), "Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids", . Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1994. ISBN 0792326105.
3. Glass, A. A. I. N. (1932). drous to no of, 196(1), 3841–3851.
4. **Eckestein, R. Reisfeld and Y.** Intensities of electronic transitions and Quantum efficiencies of the green luminescence of Er³⁺ in Tellurite glasses. *Solid State Communications*. 7, 1973, Vol. 13.
5. **S Neov, V. Kozhukharov, I. Gerasimova, K. Krezhov and B. Sidzhimov.** A model for structural recombination in tellurite glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 13, 1979, Vol. 12.
6. **Kenyon, a.** Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*. 4-5, 2002, Vol. 26.
7. **El-Mallawany, Raouf A. H.** *Tellurite Glasses Handbook, 1 ed.* Printed in the States of America : CRC PRESS.
8. **Gorvenia, C. R. E.** Fibras ópticas de vidros teluritos dopados com Érbio e Túlio para amplificadores ópticos de grande largura de banda. *Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp*. 2004.
9. **Ledemi, Y., Calvez, L., Zhang, X. H., Bureau, B., Poulain, M., & Messaddeq, Y.** Totally visible transparent chloro – sulphide glasses based on Ga₂S₃–GeS₂-CsCl. *Journal of optoeletronics and advanced materials*. 12, 2007, Vol. 9.
10. **Masselin, P., Coq, D., Calvez, L., Petracovschi, E., Lépine, E., Bychkov, E., and Zhang, X.** CsCl effect on the optical properties of the 80GeS₂–20Ga₂S₃ base glass. *Applied Physics A*. 3, 2011, Vol. 106.
11. **Eyzaguerre, C. R. et al.** Use of CsCl to Enhance the Glass Stability Range of Tellurite Glasses for Er³⁺ -Doped Optical Fiber Drawing. *Journal of the American Ceramic Society*. 90, 2007, Vol. 6.

12. **Aharonovich, I., Greentree, A. D., & Prawer, S.** Diamond photonics. *Nature Photonics*. 7, 2011, Vol. 5.
13. **Popov, C., et al.** Bioproperties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Diamond and Related Materials*. 4-7, 2007, Vol. 16.
14. **Awschalom, D. D., Epstein, R. & Hanson, R.** The diamond age of spintronics. *Scientific American*. 297, 84–91, 2007.
15. **Zaitsev, A. M.** *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Berlin : Springer, 2012.
16. **W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher.** Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond. 6, 1959, Vol. 115.
17. **Wang, C. L., Kurtsiefer, C., Weinfurter, H. and Burchard, B.** Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 1, 2006, Vol. 39.
18. **Neu, E. et al.** Single photon emission from silicon-vacancy centres in CVD-nano-diamonds on iridium. *New Journal of Physics*. 2011, Vol. 13.
19. **Gaebel, T. et al.** Stable single-photon source in the near infrared. *New J. Phys.* 6, 98–104, 2004.
20. **Rabeau, J. R. et al.** Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition . *Applied Physics Letters*. 13, 2005, Vol. 86.
21. **Aharonovich, I. et al.** Two-level ultrabright single photon emission from diamond nanocrystals. *Nano Letters*. 9, 2009, Vol. 9.
22. **Aharonovich, I. et al.** Chromium single-photon emitters in diamond fabricated by ion implantation. *Physical Review B*. 12, 2010, Vol. 81.
23. **Naydenov, B. et al.** Engineering single photon emitters by ion implantation in diamond. *Applied Physics Letters*. 18, 2009, Vol. 95.
24. **Aharonovich, I. et al.** Formation of color centers in nanodiamonds by plasma assisted diffusion of impurities from the growth substrate. *Applied Physics Letters*. 24, 2008, Vol. 93.
25. **Simpson, D. A. et al.** A highly efficient two level diamond based single photon source. *Applied Physics Letters*. 20, 2009, Vol. 94.

26. **Greentree, A. D., Fairchild, B. A., Hossain, F. M., & Prawer, S.** Diamond integrated quantum photonics Review. *MaterialsToday*. 9, 2008, Vol. 11.
27. **Clark, C. D., and Norris, C. A., J.** Photoluminescence associated with the 1.673, 1.944 and 2.498 eV centres in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 14, 1971, Vol. 4.
28. **Davies, G., and Hamer, M. F.** Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1653, 1976, Vol. 348.
29. **Science, Q. I., & Panel, E.** *A Quantum Information Science and Technology Roadmap*. 2004.
30. **Oermann, M. R., Ebendorff-Heidepriem, H., Li, Y., Foo, T.-C., & Monroe, T. M.** Index matching between passive and active tellurite glasses for use in microstructured fiber lasers: erbium doped lanthanum-tellurite glass. *Optics express*. 18, 2009, Vol. 17.
31. **Ebendorff-Heidepriem, H., and Monroe, T. M.** Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers. *Optics express*. 23, 2007, Vol. 15.
32. **Pu, J.-C., Wang, S.-F., & Sung, J. C.** High-temperature oxidation behaviors of CVD diamond films. *Applied Surface Science*. 3, 2009, Vol. 256.
33. Nanodiamond. *Nabond*. [Online] Nabond. [Citado em: 20 de 02 de 2013.] <http://www.nabond.com/Nanodiamond.html>.
34. **Lide, D. R. (Ed.)**. CRC Handbook of Chemistry and Physics (70th Edn.). Boca Raton (FL) : CRC Press, 1990.
35. [Online] [Citado em: 25 de 02 de 2013.] <http://www.soest.hawaii.edu/HIGP/Faculty/zinin/images/lectures/GG711/GG711Lec15TEM.pdf>.
36. **Ojovan, M. I.** Glass formation in amorphous SiO₂ as a percolation phase transition in a system of network defects. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 79, 2004, Vol. 12, 632-634.
37. **Reynoso, V. C. S., Barbosa, L. C., Alves, O. L., Aranha, N., and Cesar, C. L.** Preparation and Characterization of Heavy-metal Oxide Glasses: Bi₂O₃-PbO-B₂O₃-GeO₂ system. *Journal of Materials Chemistry*. 4, 1994, Vol. 4.

38. **J. E. Canale, R. A. Condrate Sr., K. Nassau and B. C. Cornilsen.** Characterization of various glasses in the binary PbO-GeO₂ and Bi₂O₃GeO₂ systems. *J. Can. Cer. Soc.* 50, 1986, Vol. 55.
39. **T Sekiya, N. Mochida and S. Ogawa.** Structural study of WO₃-TeO₂ glasses. *J Non- Cryst. Solids.* 176, 1994, Vol. 105.
40. **Sekiya, T., Mochida, N., and Ohtsuka, A.** Raman spectra of MO□TeO₂ (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1-2, 1994, Vol. 168.
41. **Of, L.** Raman spectra of MO_{1/2}-TeO₂ (M = Li , Na , K , Rb , Cs and Ti) glasses. *Journal of Non-crystalline solids.* 1992, Vol. 144.
42. **Shimodaira, N., Saito, K., & Ikushima, a. J.** Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperatures. *Journal of Applied Physics.* 6, 2002, Vol. 91.
43. **Noons, R. E., Devonshire, R., Clapp, T. V., Ojha, S. M., & McCarthy, O.** Analysis of waveguide silica glasses using Raman microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 26, 2008, Vol. 354.
44. **Manolescu, G., & Poumellec, B.** Raman extra wide band silica based glasses for amplification in telecommunications. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A.* 3, 2009, Vol. 50.
45. **Rivera, V. A. G.** Fabricação e caracterização de guias de onda para amplificadores ópticos curtos com vidros germano-teluritos. *Dissertação de mestrado.* s.l. : IFGW/Unicamp, 2005.
46. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *JOSA.* 10, 1965, Vol. 55.
47. **White, F.A. Jenkins and H.E.** *Fundamentals of Optics, 4th ed., McGraw-Hill, Inc.* 1981.
48. **W. Vogel, H. Burger, B. Muller, G. Zerge, W. Muller, and K. Forkel,** *Silikattechne.* 25, 6, 1974.
49. **Chebotarev, A. Yakhkind and S.** *Fiz. I. Kjim. Stekla.* 6, 485, 1980.
50. **Hovestadt, H.** *Jena Glass and Its Scientific and Industrial Applications.* London: Macmillan and Co. 1902.
51. *NewPort.* [Online] [Citado em: 11 de outubro de 2013.] <http://www.newport.com/Optical-Materials/144943/1033/content.aspx>.

52. *Wikipedia*. [Online] 28 de maio de 2010. [Citado em: 11 de outubro de 2013.] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Abbe-diagram_2.svg.
53. **Maréchal, Y.** The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data. *Journal of Molecular Structure. Journal of molecular structure*. 1-3, 2011, Vol. 1004.
54. **Mare, Y.** Observing the water molecule in macromolecules and aqueous media using infrared spectrometry. *Journal of molecular structure*. 27–47, 2003, Vol. 648.
55. **Lian, Z., Horak, P., Feng, X., Xiao, L., Frampton, K., White, N. and Loh, W. H.** Nanomechanical optical fiber. *Optics express*. 28, 2012, Vol. 20.
56. **Lu, T., Lee, H., Chen, T., Herchak, S., Kim, J.-H., Fraser, S. E. and Vahala, K.** High sensitivity nanoparticle detection using optical microcavities. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 15, 2011, Vol. 108.
57. **Vollmer, F., and Arnold, S.** Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules. *Nature Methods*. 7, 2008, Vol. 5.
58. **Kennedy, T. A., et al.** Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*. 20, 4190, 2003, Vol. 83.

8 Anexo A – Trabalhos produzidos

Apresentações de trabalhos

- Ferencz Jr., J.A.P.; Ramos, R.; Meruva, S.; Barbosa, L.C. *Up-conversion in Erbium doped tellurite glasses*. XII Encontro da sociedade brasileira de pesquisa em materiais – 2013 – Apresentação de pôster.
- Ferencz Jr., J.A.P.; Belançon, M.P.; Barbosa, L.C. *CsCl concentration effect in thermal and optical properties of $(100-x)(2.2\text{La}_2\text{O}_3-4.9\text{Na}_2\text{O}-19.6\text{ZnO}-73.3\text{TeO}_2)+x\text{CsCl}$* . 23rd International congress on glass - 2013 - Apresentação oral.
- Ferencz Jr., J.A.P.; Belançon, M.P.; Barbosa, L.C. *Vidros teluritos dopados com CsCl: Um estudo das propriedades térmicas e ópticas para posterior adição de nanocristais de diamante*. II Simpósio de nanomateriais do centro-oeste – 2013 - Apresentação oral.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- Belançon, Marcos P.; Ferencz, Julio; Chillcce, Enver; Barbosa, Luis Carlos; Hendow, Sami T. *Sm³⁺ effects in the Tm³⁺ doped tellurite glass for S-band amplification*. Spie Lase - 2013, San Francisco. v. 8601. p. 86012D.