

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS DE ÓXIDOS DE METAIS PESADOS PARA ÓPTICA NÃO LINEAR

por

Víctor Ciro Solano Reynoso

Orientador: Prof. Dr. Luiz C. Barbosa

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDACÇÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO VÍCTOR CÍRO SOLANO REYNOSO E APROVADA
PELA COMISSÃO TUBARÃO

12/10/91

by Carlos Frederico

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

Julho de 1992

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa, por darme la posibilidad de trabajar en este campo tan interesante que son los materiales vitreos; por la valiosa e incansable orientación que hizo posible el desarrollo de este trabajo, compartiendo ideas y discusiones y sobre todo por la confianza depositada en mi labor.

Al Prof. Dr. Luis L. Alves por su interés en este trabajo, por los continuos consejos e orientación en la discusión de los resultados experimentales, intercambio de ideas y otros asuntos sobre los materiales vitreos.

A Prof. Dr. Bernardo Lacks por darme la oportunidad de estudiar en esta Universidad.

A Norberto Aranha, quien me inició en los aspectos experimentales de la fabricación de vidrios, por sus consejos y ayuda en la realización de las mediciones experimentales.

Al Prof. Dr. Hugo Fragnito por su ayuda en momentos decisivos.

A Simone Telles, por su preocupación y ayuda inestimable.

Al personal del grupo de Dispositivos Ópticos, Romano por la disposición en la preparación y pulimento de los vidrios para las mediciones; Bresil, Mauricio, Paulo, Waldemar siempre dispuestos a ayudar.

A Maria Inés, Cidinha, Armando, de la Secretaría de Posgraduación del Instituto, siempre preocupados por nuestro bienestar y dispuestos a ayudar.

A Jose, Emilia alumnos de Posgrado del Instituto de Química quienes me apoyaron en las mediciones de densidad de los vidrios.

A los compañeros de sala Marcos, Sergio, Leandro, Alexandre por la amistad y apoyo en momentos decisivos. a Telma, Adriana, y Susana por la amistad y disposición en el intercambio de ideas.

A Eugenia por su amor, desvelos y apoyo incansable.

A Héctor Opazo y Frida Uribe por su constante preocupación, cariño y apoyo.

A Rubén Romero por su amistad y apoyo incondicional en todo momento.

A mis hermanos de corazón: Walter, por su preocupación, incentivos y consejos; Martha, y Alberto, por su apoyo en todo momento.

A todas las personas que directa o indirectamente me ayudaron e incentivaron.

Resumo

Estudamos o sistema de vidros $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$, onde fixamos as composições do ZnO e do B_2O_3 , variando a razão TiO_2/BaO de 0,87 a 1,76. Fez-se uso de um forno super kanthal para fundir os componentes em um cadinho de alumina, à temperatura de 1200 °C, durante 10 minutos. Após a fusão, os vidros foram vazados em um molde na forma de uma chapa de aço inoxidável e esfriados rapidamente pelo "quenching".

Os vidros obtidos foram homogêneos, transparentes e livres de bolhas. Estes foram caracterizados pela difratometria de raio - X, espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção UV-Vis, dilatometria e medidas do índice de refração linear. As curvas de difração de todos os vidros apresentaram características típicas da formação de uma fase vítrea. O espectro infravermelho (IV) mostrou que a composição do vidro influencia tanto o "cut off" infravermelho como o UV-Vis. Da dilatometria foi verificado que tanto T_d como T_g apresentaram caráter anômalo. O coeficiente de expansão térmica linear α apresentou comportamento anômalo em relação as concentrações de TiO_2 . Tanto a densidade como o índice de refração aumentam e atingem um máximo com a razão TiO_2/BaO em torno de 1,5. Após este ponto, ambos decrescem. O soft point T_d aumenta e da mesma maneira decresce. Sugerimos, que Ti^{4+} joga um papel dual neste sistema de vidros, assumindo coordenação predominantemente tetraédrica nas regiões com baixas concentrações de TiO_2 e predominantemente octaédrica nas regiões com altas concentrações de TiO_2 . Tratamentos térmicos em temperaturas intermediárias fazem com que este sistema de vidros aumente seu índice de refração de maneira anômala.

Por outro lado, também estudamos a influência do Bi_2O_3 nas propriedades estruturais do sistema de vidros $Bi_2O_3 - B_2O_3 - PbO - GeO_2$, onde fixamos as composições de dois constituintes do mesmo e variamos outras duas. Utilizamos o forno super kanthal para fundir os compostos na forma de pó internamente em um cadinho de alumina à temperatura de 1000 °C, durante 30 minutos. Após a fusão, os vidros foram vazados em moldes de aço e receberam tratamento térmico de recocimento à temperatura de 350 °C durante 5 horas.

Os vidros obtidos foram caracterizados pela difratometria de raio - X, espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-Vis, dilatometria, densidade e medidas do índice de refração. O espectro infravermelho,

o coeficiente de expansão térmica linear α , T_d e T_d mostraram dependências com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . O índice de refração linear apresentou valores muito altos. Estas características foram produzidas pela influência das propriedades estruturais do Bi_2O_3 neste sistema de vidros. Determinou-se o gap óptico de uma série de composições deste sistema de vidros, os valores da cauda de Urbach e com estes dados encontrou-se os valores do índice de refração não linear n_2 .

Abstract

We studied the system $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$, where we fixed the ZnO and B_2O_3 compositions, vaying the ratio TiO_2/BaO from 0.87 a 1.76. A super-Kanthal resistance furnace was used to melt the compounds inside alumina crucibles, at about 1200 °C, during 10 minutes. After melting, the glasses were poured out in steel moldes and rapidly cooled by quenching.

The glasses obtained were homogeneous, transparent and bubble free. Tely were characterized by X - ray diffratometry, Fourier transform infrared (FTIR), UV-Vis, dilatometry, density and refractive index. The diffraction curves of all glasses presented typical character of vitreous phase formation. The IR spectra show that the compositions influence both infrared "cut off" and UV-Vis "cut off". From dilatometry was verified that the T_d and T_g values are anomalous. The linear dilatation coefficient α presented an anomalous behavior in relation to TiO_2 concentrations. The density and refractive index increase with the ratio concentration TiO_2/BaO around 1.5. After this point the density and refractive index decreases. The soft point T_d increase and the same manner decrease. It is suggested that Ti^{4+} plays a dual part in the system, assuming a predominantly tetrahedral co-ordination in the low titania region and a predominantly octahedral co-ordination in the high titania region.

By the way, we studied composition influence in structural properties of Bi_2O_3 in $Bi_2O_3 - B_2O_3 - PbO - GeO_2$ glass system, where we fixed two compositions, varying another two. A super-Kanthal resistance furnace was used to melt the powder compound inside alumina crucible, at about 1000 °C, during 30 minutes. After melting, the glasses were poured out in steels moldes.

The obtained glasses were characterized by X - ray diffratometry, infrared spectroscopy, dilatometry and linear refractive index. The infrared spectra, coefficient of linear thermal expansion, T_d and T_g , show a dependency with increasing of Bi_2O_3 composition. The linear refractive index was very high. These features were produced by the composition influence of structural properties of Bi_2O_3 in this glass system.

Conteúdo

I PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE VIDROS	1
1 Introdução	3
1.1 O que é óptica não linear ?	3
1.1.1 Definições	3
1.2 Descrição macroscópica da não linearidade não ressonante	5
1.2.1 Funções com resposta no tempo	5
1.3 Susceptibilidades	6
1.4 Oscilador anarmônico	10
1.5 Não Linearidades não Ressonantes de Vidros	15
1.5.1 Origens microscópicas da não linearidade	15
1.6 Não Linearidade Ressonante	19
1.7 Figura de Mérito de Vidros para Óptica Não Linear	22
1.8 Estratégia - I - Aumento de n_2	25
1.8.1 Restrições	27

1.9	Elementos da Tabela Periódica	29
1.10	Estratégia - 2 - Diminuição do Coeficiente de Absorção (α)	31
1.11	Estimativas teóricas de α	34
1.11.1	Metais de transição com bandas d vazias	34
1.11.2	Vidros de Telúrio	35
1.11.3	Vidros dopados com óxidos de metais pesados	35
1.12	Componentes dos Sistemas de Vidros Óxidos Estudados	36
1.12.1	Óxido de Germânio GeO_2	36
1.12.2	Óxido de Boro B_2O_3	38
1.12.3	Óxidos de Chumbo e de Bismuto	39
1.12.4	Óxido de Titânio	41
1.13	Interação da radiação com vidros	42
1.14	Absorção da Radiação no Ultravioleta-Visível	42
1.15	Absorção e Densidade de Estados em Vidros	43

II EXPERIMENTAL 51

2 EXPERIMENTAL 53

2.1	Composição dos Vidros	53
2.2	Impurezas nos Óxidos Componentes	54
2.3	Preparação dos Vidros	54

CONTEÚDO	9
2.4 Caracterizações Físicas	57
2.5 Cálculo da Refração Parcial de um Óxido M_xO_y	57
2.6 Cálculo da Refração Iônica para um Óxido M_xO_y	58
2.7 Cálculo das Distâncias Interiônicas	59
2.8 Cálculo do Coeficiente de Absorção α e da Espessura das Amostras .	60
2.9 Equação de Dispersão do Índice de Refração	64
2.9.1 Tratamento dos Dados Experimentais do Espectro de Trans- missão do Filme Fino	65
2.9.2 Correção do Espessura do Filme Fino e o Índice de Refração .	65
2.9.3 Cálculo do Gap Sellmeier E_g	67
2.10 Cálculo do Índice de Refração Não Linear	68
 III RESULTADOS E DISCUSSÕES	 73
 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 75
3.1 Sistema de Vidros $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$	75
3.1.1 Observações Gerais sobre os Vidros	76
3.1.2 Difratometria de Raios-X	76
3.1.3 Espectros de Absorção.	76
3.1.4 Espectros Infravermelhos	76
3.1.5 Densidade e Índices de Refração	82
3.1.6 Dilatometria	82

3.1.7	Volume e Refração Molar	85
3.1.8	Comportamento Térmico do índice de refração	88
3.2	Sistema de Vidros $Bi_2O_3 - PbO - GeO_2 - B_2O_3$	88
3.2.1	Observações Gerais dos vidros	90
3.2.2	Difratogramas de raios-X	90
3.2.3	Dilatometria	95
3.2.4	Densidade	95
3.2.5	Índice de refração linear	108
3.2.6	Espectro infravermelho	108
3.2.7	Espectros de Absorção UV-Vis e "Cutt off"	117
3.2.8	Volume e Refração Molar	122
3.2.9	Refração Parcial Molar do Bi_2O_3 e Distâncias de Ligação $Bi - O$	131
3.2.10	Cauda de Urbach, Gap Óptico e Índice de Refração não linear	133

IV CONCLUSÕES 143

4 CONCLUSÕES 145

4.1	Sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$	145
4.2	Sistema $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$	146

Lista de Figuras

1.1	<i>Atenuação teórica de maneira esquemática em função do recíproco do comprimento de onda em um gráfico linear logarítmico, enfatizando as contribuições da absorção⁸</i>	28
1.2	<i>Comparação entre os espectros de GeO_2 vítreo e cristalino²</i>	37
1.3	<i>Esquema da estrutura cristalina do PbO e em vidros silicatos de chumbo⁸</i>	39
1.4	<i>Várias unidades estruturais e a maneira de ligação nos vidros $\text{PbO}_2.\text{SiO}_2$. A - cadeia de pirâmides de PbO_3; B - cadeias de pirâmides PbO; C - cadeia de tetraedros de SiO_4^{33}</i>	40
1.5	<i>Parte da estrutura de um cristal $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ projetada ao longo do eixo z, ilustrando a rede poliedros e os tneis paralelos ao eixo z¹⁹</i>	41
1.6	<i>Diagramas de densidade de estado para tres sistemas diferentes. Em (a) cristalino, em (b) filme fino de um vidro de TeO_2 assoprado e em (c) filme fino evaporado¹⁵</i>	44
1.7	<i>Densidades de estados $N(E)$ e mobilidade μ em função da energia de um material semiconductor¹⁵</i>	45
1.8	<i>Coefficiente de absorção em função da energia de um material semiconductor¹⁴</i>	46
2.1	<i>Espectro de Absorção do vidro BPGB-18, para um filme com $1,29 \mu\text{m}$</i>	61

2.2	<i>Sistema de um filme fino absorvente sobre um substrato transparente .</i>	62
2.3	<i>Gráfico de $1/2$ em função de n/λ para o cálculo da espessura d do filme</i>	67
2.4	<i>Gráfico da equação de Wemple para a determinação dos parâmetros de Sellmeier</i>	69
3.1	<i>Difratogramas de raios-X dos vidros do sistema TiO_2-BaO-ZnO-B_2O_3, nas quais o (1) representa 5 composições e o (6) a fase cristalizada deste sistema.</i>	77
3.2	<i>Curvas dos "cutt off" UV-Vis e Infravermelho dos vidros do sistema TiO_2-BaO-ZnO-B_2O_3, em função da razão Mol%TiO_2/Mol%BaO . .</i>	78
3.3	<i>Espectros de absorção dos vidros do sistema TiO_2-BaO-ZnO-B_2O_3, onde, mostra - se o deslocamento do "cutt off" desses vidros</i>	79
3.4	<i>Espectros Infravermelhos de lâminas dos vidros do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3</i>	80
3.5	<i>Espectros Infravermelhos de pó dos vidros do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3</i>	81
3.6	<i>Índice de refração em função da razão TiO_2/BaO dos vidros do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3</i>	83
3.7	<i>Temperatura de Amolecimento ("soft point"), Transição Vítrea e Coeficiente de expansão Térmica em função da razão TiO_2/BaO dos vidros do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3</i>	84
3.8	<i>Volume e Refração Molar em função da razão TiO_2/BaO dos vidros do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3</i>	86
3.9	<i>Dependência da Refração Molar em função da razão TiO_2/BaO para o sistema de vidros TBZB</i>	87
3.10	<i>Dependência do Índice de Refração com a temperatura e o tempo de Tratamento térmico dos vidros do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3</i>	89

3.11	<i>Difratometria de raios-X do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2</i>	91
3.12	<i>Difratometria de raios-X do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3</i>	92
3.13	<i>Difratometria de raios-X do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos PbO e GeO_2</i>	93
3.14	<i>Difratometria de raios-X do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e PbO</i>	94
3.15	<i>Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2</i>	96
3.16	<i>Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3</i>	97
3.17	<i>Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos PbO e GeO_2</i>	98
3.18	<i>Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e PbO</i>	99
3.19	<i>Coefficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2</i>	100
3.20	<i>Coefficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3</i>	101
3.21	<i>Coefficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2 mantendo fixos GeO_2 e PbO</i>	102

- 3.22 *Coeficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO * 103
- 3.23 *Densidade em gr/cm^3 em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2 * 104
- 3.24 *Densidade em gr/cm^3 em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3 * 105
- 3.25 *Densidade em gr/cm^3 em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2 * 106
- 3.26 *Densidade em gr/cm^3 em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO * 107
- 3.27 *Variação do índice de refração em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2 * 109
- 3.28 *Variação do índice de refração em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3 * 110
- 3.29 *Variação do índice de refração em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos GeO_2 e PbO * 111
- 3.30 *Variação do índice de refração em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO * 112
- 3.31 *Espectros infravermelho variando - se Bi_2O_3 e PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2 . . .* 113

- 3.32 *Espectros infravermelho variando - se GeO_2 e PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3 * 114
- 3.33 *Espectros infravermelho variando - se Bi_2O_3 e B_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2 . . .* 115
- 3.34 *Espectros infravermelho variando - se Bi_2O_3 e GeO_2 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO . . .* 116
- 3.35 *Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou Bi_2O_3 e PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2 * 118
- 3.36 *Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou GeO_2 e PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3 * 119
- 3.37 *Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou Bi_2O_3 e B_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2 * 120
- 3.38 *Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou Bi_2O_3 e GeO_2 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO * 121
- 3.39 *Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2 * 123
- 3.40 *Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3 * 124
- 3.41 *Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2 * 125

- 3.42 *Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO * 126
- 3.43 *Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigenio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2 * 127
- 3.44 *Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigenio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3 * 128
- 3.45 *Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigenio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2 * 129
- 3.46 *Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigenio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO * 130
- 3.47 *Variação do Número de Moles com a Refração Molar Total do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$, aumentando Bi_2O_3 , diminuindo GeO_2 ; fixos B_2O_3 e PbO * 132
- 3.48 *Gráfico de $(\alpha E)^{-1/2}$ em função da Energia, aumentando a concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros BPGB-18 ao BPGB-22.* 134
- 3.49 *Gráfico do Gap óptico em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidro BPGB-18 ao BPGB-22* 135
- 3.50 *Gráfico da Energia da cauda de Urbach ΔE em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidro BPGB-18 ao BPGB-22* 136
- 3.51 *Gráfico do Índice de Refração não linear em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidro BPGB-18 ao BPGB-22* 139

LISTA DE FIGURAS

[7

- 3.52 *Gráfico dos Índices de Refração não linear em função do linear do sistema de vidro BPGb-18 ao BPGb-22 140*

Lista de Tabelas

1.1	<i>Lista dos 21 elementos não nulos de χ_3 de um vidro</i>	10
1.2	<i>Figuras de Mérito para alguns Materiais</i>	24
2.1	<i>Composição dos vidros do sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$, em função da composição</i>	54
2.2	<i>Composição dos vidros do sistema $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$, nas quais, variou - se os mol % de dois óxidos mantendo-se fixos outros dois</i>	55
2.3	<i>Impurezas dos óxidos componentes dos vidros</i>	56
2.4	<i>Pontos Máximos e Mínimos do Espectro de Transmissão do vidro $10Bi_2O_3 - 60PbO - 22GeO_2 - 8B_2O_3$</i>	66
2.5	<i>Dados para recalcular a Espessura do filme e o Índice de Refração do vidro $10Bi_2O_3 - 60PbO - 22GeO_2 - 8B_2O_3$</i>	70
3.1	<i>Refração Molar Parcial do Bi_2O_3, raios iônicos e distâncias de ligação $d(Bi - O)$ calculadas da família de vidros BPGB18 ao BPGB22</i>	131
3.2	<i>Gap Óptico, Cauda de Urbach e Gap de Sellmeier em função da composição de Bi_2O_3 dos vidros da família BPGB - 18 a BPGB - 22</i>	137

- 3.3 *Índices de Refração, distâncias de ligação, Gap de Sellmeier e Índices de Refração não linear em função da composição de Bi_2O_3 dos vidros da família BPGB-18 a BPGB-22 137*

Parte I

PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE VIDROS

Capítulo 1

Introdução

1.1 O que é óptica não linear ?

1.1.1 Definições

Em sua definição mais geral, a óptica não linear é o estudo da interação da luz com a matéria na qual a propagação de uma onda eletromagnética é modificada por algum campo, onde o grau de modificação depende da intensidade deste campo. As características da onda que pode ser modificada por um campo, são sua direção, frequência, polarização, distribuição espacial, potência total e duração temporal; em outras palavras, todos os parâmetros necessários para descrever a onda de luz. Exemplos de campos modificadores, incluem elétricos, magnéticos, térmicos e acústicos. Cada um destes campos dá razão a um grande número de efeitos específicos, que podem ser classificados como eletroópticos, magnetoóptico, termoóptico ou acustoópticos, respectivamente. Uma classe de interação não linear de grande interesse ocorre quando um feixe de luz é modificado pela frequência óptica do campo elétrico de outro feixe de luz: o campo elétrico modificado pode ser aquele do feixe original, obscurecendo a distinção entre a onda em propagação e o campo controlador. Estes efeitos são denominados na literatura de efeitos totalmente ópticos.

As interações de um campo elétrico com materiais podem ser divididas em duas

categorias: não ressonantes e ressonantes. Em uma não linearidade não ressonante, o material serve para acoplar o campo de controle à propagação do feixe de luz durante a interação mas, após a interação, o material surge em seu estado de energia original. Neste sentido o material atua como um catalisador: É necessário sua presença para ocorrer a reação entre a luz e o campo, mas não é variado pela reação. A não linearidade não ressonante ocorre quando a frequência da luz cai dentro da faixa de transparência do vidro. Efeitos não ressonantes são pequenos e tendem a serem observados somente com largos campos elétricos; isto implica experimentos envolvendo pulsos de lasers com altas potências.

A resposta não ressonante não linear de um campo elétrico é quantificada pela susceptibilidade não linear. Estes parâmetros são análogos a susceptibilidade de primeira ordem (ou linear) χ_1 , que depende tanto da função dielétrica do material, ϵ como do índice de refração linear n_0 . Por intermédio de uma formulação muito simples, a susceptibilidade pode ser pensada como um coeficiente em uma expansão de uma série de potência que relaciona o campo elétrico e a polarização P , que induz o campo (momento de dipolo por unidade de volume criado pelo campo). Esta relação, frequentemente é esquematicamente escrita como:

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E E + \chi_3 E E E + \dots \quad (1.1)$$

Esta série de potências é apropriada para pequenos efeitos de não linearidades não ressonantes. Os efeitos não lineares são dominados pela susceptibilidade não linear diferente de zero de menor ordem. Como discutido abaixo, o coeficiente de susceptibilidade de segunda ordem χ_2 , é sempre igual a zero para materiais que apresentam centro de simetria (isto é, com inversão do sistema de coordenada, não sofrem variação), assim, a susceptibilidade de terceira ordem χ_3 , mede a resposta não linear de um vidro.

Na não linearidade não ressonante, o campo aplicado induz transições reais no material que por sua vez varia suas propriedades ópticas. Após a interação, o material permanece em um diferente estado de energia. A não linearidade não ressonante ocorre quando a frequência das ondas de luz está próxima de uma forte absorção. A absorção deve ser provocada ou pelo próprio vidro ou por algum dopante para o qual o vidro é simplesmente um "host" passivo. Efeitos ressonantes podem ser grandes quando comparados aos efeitos não ressonantes e por isto, seus efeitos na intensidade

1.2. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA DA NÃO LINEARIDADE NÃO RESSONANTE⁵

do campo são várias ordens de grandeza menores do que os efeitos não ressonantes. As experiências frequentemente são realizadas com lasers CW contínuos com baixas potências.

1.2 Descrição macroscópica da não linearidade não ressonante

1.2.1 Funções com resposta no tempo

As equações de Maxwell são o ponto inicial para a descrição matemática da interação da luz com a matéria. Para um meio homogêneo, não magnético, não condutor e livre de carga elétrica, as quatro equações de Maxwell podem ser reduzidas a uma simples equação para o campo elétrico da onda de luz $E(\mathbf{r},t)$

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (1.2)$$

onde $P(\mathbf{r},t)$ é o campo de polarização elétrica do meio e c é a velocidade da luz no vácuo. Levando em conta a aproximação do dipolo, P representa o momento de dipolo por unidade de volume que o campo elétrico induz no meio. Esta aproximação é geralmente válida quando o comprimento de onda da luz for grande quando comparada com a estrutura microscópica do meio. A equação (1.2) estabelece que variações no campo elétrico no espaço e no tempo dependem da variação temporal do campo de polarização.

Entretanto, o campo de polarização surge como resultado do deslocamento de cargas pelo campo elétrico. Portanto, existe uma situação onde um campo, P , determina o comportamento de outro campo, E , o qual, por sua vez, afeta o comportamento do campo original.

É necessário termos uma relação entre P e E , para conhecermos a solução da equação (1.2). Esta relação é denominada de constitutiva. Para um pequeno efeito típico de não linearidade não ressonante, é razoável expressar a polarização como um tipo de série de potência do campo elétrico como:

$$P(r, t) = P_1(r, t) + P_2(r, t) + \dots \quad (1.3)$$

onde, cada termo depende de E de acordo com os subíndices das potências. Para ser estritamente correto, devemos utilizar os métodos da teoria das respostas. Esta teoria descreve a polarização em um dado tempo t , que depende do campo presente no meio para todos os tempos precedentes, τ . Se assumirmos que a polarização de uma localização r depende somente da história do campo em r e não em outra localização (aproximação local), então as componentes espaciais dos termos da equação (1.3) devem ser expressas como:

$$P_1^i(t) = \int_{-\infty}^{\tau < t} R_1^i(t - \tau) E_j(\tau) d\tau \quad (1.4)$$

$$P_2^i(t) = \int_{-\infty}^{\tau_2 < t} \int_{-\infty}^{\tau_1 < t} R_2^{ijk}(t - \tau_1, t - \tau_2) E_j(\tau_1) E_k(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.5)$$

$$P_3^i(t) = \int_{-\infty}^{\tau_3 < t} \int_{-\infty}^{\tau_2 < t} \int_{-\infty}^{\tau_1 < t} R_3^{ijkl}(t - \tau_1, t - \tau_2, t - \tau_3) E_j(\tau_1) E_k(\tau_2) E_l(\tau_3) d(\tau_3) d(\tau_2) d(\tau_1) \quad (1.6)$$

onde R_n é a função resposta de ordem n e o subíndice i, j, k e l são índices que variam de 1 a 3 e denotam as três componentes cartesianas espaciais dos campos elétrico e de polarização. Isto implica a somatória sobre todos os índices repetidos. Se limitarmos a intensidade do campo elétrico onde somente a equação (1.4) for significativa, seremos capazes de expressar a equação de onda (equação (1.2)), como uma equação linear do campo elétrico e descrever toda a física da óptica linear.

Estes fenômenos dependem dos termos de maiores ordens das relações da óptica não linear.

1.3 Susceptibilidades

Enquanto as equações (1.4) a (1.6) são úteis de um ponto de vista conceitual, na prática suas relações para a maioria das experiências, são difíceis de serem estabe-

elecidas. Frequentemente, as experiências com luz envolve fontes que emitem em frequências bem definidas com largura de onda de frequência bem estreitas. Como resultado disto, é melhor examinar a resposta óptica dos materiais no domínio das frequências do que no domínio do tempo. Matematicamente, isto é equivalente em transformar a resposta no domínio do tempo por uma transformada de Fourier da expansão da polarização.

A transformação da equação (1.4) produz:

$$P_1^w = \chi_1^{ij}(w)E_j(w) \quad (1.7)$$

onde $P_1(w)$ e $E(w)$ são as transformadas da polarização linear e do campo elétrico, respectivamente. χ_1^{ij} é um elemento de tensor de χ_1 , a susceptibilidade de primeira ordem. Simplesmente é a transformada de Fourier da função resposta de primeira ordem, multiplicada por 2π . Relaciona a função dielétrica do material $\epsilon(w)$, pela relação:

$$\epsilon^{ij}(w) = 1 + 4\pi\chi_1^{ij}(w) \quad (1.8)$$

ao índice de refração n_o , pois $\epsilon = n_o^2$.

A transformada de Fourier da transformada da função reposta de segunda ordem R_2 , sobre seu argumento temporal, produz a susceptibilidade de segunda ordem χ_2 . Para um material como o vidro, que apresenta um centro de inversão, todo elemento de tensor de R_2 (e portanto χ_2) deve ser nulo como resultado da simetria espacial do material. Isto pode ser visto da análise da equação (1.5). Para um material com simetria de inversão, uma inversão do sistema de coordenadas deve produzir o mesmo resultado físico, a polarização induzida também deve ser invertida. Após a inversão do sistema de coordenadas, todos os componentes do campo mudam de sinal. Na equação (1.5) o aparecimento do negativo do campo elétrico multiplicado por si mesmo, resulta na mesma expressão como se o sistema de coordenadas não fosse invertido. A única maneira que a matemática e nosso conhecimento da simetria dos vidros possa ser consistente é se R_2 for nulo.

Um grande número de fenômenos não lineares foram observados em cristais sem a inversão de simetria dos vidros o que permitiu a resposta de segunda ordem ser nula;

estes fenômenos incluem o efeito eletroóptico de Pockels, geração de frequência de segundo harmônico e retificação óptica. Nenhum destes fenômenos foram observados em vidros, indicando que χ_2 necessariamente é nulo para vidros.

O tensor de susceptibilidade de terceira ordem, χ_3 , é proporcional ao triplo da transformada de Fourier da função resposta de terceira ordem ilustrada na equação (1.6). A i -ésima componente espacial da polarização de terceira ordem pode ser escrita como:

$$(P_{3,w})_i = D\chi_3^{ijkl}(-w, w_1, w_2, w_3)(Ew_1)_j(Ew_2)_k(Ew_3)_l \quad (1.9)$$

Nas unidades eletrostáticas escolhidas aqui, as dimensões da susceptibilidade são $\text{cm}^3\text{-erg}$.

Uma grande quantidade de informação e um grande número de convenções estão embutidas nesta equação. Infelizmente, estas convenções não são universalmente seguidas e provocam erros mesmo entre pesquisadores neste campo. Três pontos que provocam esta confusão necessitam ser discutidos:

1. A equação (1.5) assume um campo elétrico com componentes de frequência bem definidos. As quantidades de polarização e elétricas que aparecem na equação (1.9) são amplitudes complexas de campos com diferentes componentes de frequências; as relações entre as amplitudes complexas dos campos e uma componente de frequência do campo elétrico variável com o tempo e os campos de polarização são dadas por:

$$E_w(t) = \frac{E_w e^{-i\omega t}}{2} + \frac{E_w^* e^{i\omega t}}{2} \quad (1.10)$$

$$P_{3,w}(t) = \frac{P_{3,w} e^{-i\omega t}}{2} + \frac{P_{3,w}^* e^{i\omega t}}{2} \quad (1.11)$$

respectivamente.

2. A polarização com duas ou mais componentes de frequência sempre resulta da não linearidade de terceira ordem, mesmo quando o campo elétrico consiste de somente uma frequência. As frequências surgem como subíndices dos argumentos de

χ_3 na equação (1.7) (isto é, w_1, w_2, w_3) e devem representar distintas componentes do campo ou devem representar a mesma componente inserida mais do que uma vez.

As frequências nas exponenciais das equações (1.9) e (1.11) que multiplicam amplitudes conjugadas complexas são consideradas como negativas e distintas de suas contrapartidas positivas. A frequência de polarização gerada é dada por $w = w_1 + w_2 + w_3$. A maioria destas combinações são possíveis para um campo com duas ou mais componentes de frequência. A equação (1.9) descreve a polarização induzida em somente uma de tais frequências, $w = w_1 + w_2 + w_3$. Por convenção, o negativo da frequência gerada, $-w$, é incluída como o primeiro argumento de χ_3 ; esta convenção requer que a soma de todos os argumentos de χ_3 sejam nulos. Somente a polarização com muitas componentes de frequência é gerada, tipicamente, somente uma ou duas componentes de frequência resulta como um efeito mensurável e necessita ser considerada.

3. O D que aparece na equação (9) é denominado de fator de degenerescência e é igual a 1, 3 ou 6, dependendo se o número de distintas amplitudes dos campos elétricos complexos for uma, duas ou tres. O nome fator de degenerescência é infeliz, no sentido de que geralmente se considera que as componentes de frequência são "degeneradas" quando são iguais. Podemos considerar duas componentes do campo elétrico serem distintas quando são de mesma frequência se forem distinguidas por algum outro meio. Por exemplo, se o campo elétrico em um material for derivado da interação de dois feixes de lasers de frequências idênticas, as porções do campo total devido a cada feixe podem ser tratadas como distintas.

Até o momento, os aspectos do tensor χ_3 foram ignorados. Os quatro subíndices espaciais identificam um elemento do tensor sobre x, y e z os quais, pela convenção comum, são frequentemente tabelados como 1, 2 e 3, respectivamente. Assim, há $3^4 = 81$ elementos do tensor. Felizmente, para muitos materiais, muitos destes elementos podem ser reduzidos a zero pelos argumentos de simetria espacial. Para um vidro, há somente 21 elementos diferentes de zero e destes 21 em geral somente 3 são independentes. Os elementos não nulos de um vidro, representados pelos subíndices espaciais, são mostrados na tabela 1. Note que o elemento diagonal do tensor χ_3^{1111} pode ser expresso como a soma de tres elementos independentes diferentes de zero. O elemento da diagonal é importante, pois descreve a polarização induzida não linear por um simples feixe de luz linearmente polarizada.

Quando existem envolvidas frequências degeneradas, existe outra simetria que reduz o número de elementos independentes do tensor de tres a dois ou um.

1122	=	1133	=	2211	=	2233	=	3311	=	3322
1212	=	1313	=	2121	=	2323	=	3131	=	3232
1221	=	1331	=	2112	=	2332	=	3113	=	3223
1111	=	2222	=	3333	=	1122	+	1212	+	1221

Tabela 1.1: Lista dos 21 elementos não nulos de χ_3 de um vidro

Este é o resultado do que se denomina de simetria de permutação simétrica. Levando em conta a equação (1.4) observamos que os argumentos temporais do campo ($t - \tau_1, t - \tau_2, t - \tau_3$) e seus argumentos espaciais (j, k e l) não resultariam na variação da polarização induzida. Como χ_3 é simplesmente relacionado à transformada de Fourier de R_3 , a mesma invariância sob argumentos da frequência do campo elétrico chaveador além das componentes espaciais devem ser válidas.

Como exemplo específico, considere os elementos dos tres tensores independentes de um vidro que descreve a polarização não linear induzida por um feixe com uma componente com uma única frequência com a mesma frequência que a deste feixe. A simetria de permutação intrínseca permite escrever:

$$\chi_3^{1122}(-w, w, w, -w) = \chi_3^{1212}(-w, w, w, -w) \neq \chi_3^{1221}(-w, w, w, -w) \quad (1.12)$$

Assim, a componente w da frequência de polarização não linear é independente somente de χ_3^{1122} e χ_3^{1221} ; pois χ_3^{1111} é relacionada a soma de tres termos, o que nos permite considerar χ_3^{1111} e χ_3^{1221} serem elementos independentes.

1.4 Oscilador anarmônico

Uma expressão explícita para a susceptibilidade não linear pode ser obtida para um modelo muito simples: o oscilador anarmônico. O modelo frequentemente é utilizado para descrever a não linearidade associada com o movimento induzido pelo campo elétrico dos elétrons ligados. O modelo é uma extensão do modelo de Lorentz que descreve a absorção e a dispersão do índice de refração linear devido ao movimento de uma partícula carregada com uma força restauradora linear (lei de Hooke). Aqui,

resolveremos classicamente o problema para o caso de um campo induzido com uma única frequência; o resultado para o campo com tres componentes arbitrárias de frequências é semelhante, embora mais complicado.

A equação do movimento de uma partícula carregada em um potencial harmônico em tres dimensões, induzido por um campo $E(t)$, é:

$$\ddot{r} + \omega_o^2 + k' r(r) = \frac{q}{m} E(t) \quad (1.13)$$

onde:

$$\omega_o = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.14)$$

é a frequência de ressonância do oscilador harmônico, k é a constante de força restauradora (mola), m é a massa da partícula, k' quantifica o grau de anarmonicidade da força restauradora e q é a carga da partícula (isto é negativa para um elétron).

Assumindo que o efeito da anarmonicidade seja pequeno, uma solução de perturbação é possível para $r(t)$ tal que:

$$r(t) = r_o(t) + k' r_1(t) + (k')^2 r_2(t) + \dots \quad (1.15)$$

O primeiro termo, r_o é a solução quando a anarmonicidade estiver ausente, isto é, $k' = 0$. A aproximação da perturbação é válida quando $\omega_o^2 |r| \gg k' |r| (r_o r_o)$ e consideramos somente o primeiro termo de correção $k' r_1(t)$.

Substituindo a expansão para $r(t)$ da equação (1.15) na equação (1.13) e separando termos que multiplicam a mesma potência de k' produzem as equações do movimento que devem ser satisfeitas pelos dois primeiros termos na expansão:

Termo $(k')^0$:

$$\ddot{r}_o + \omega_o^2 r_o = \frac{q}{m} E(t) \quad (1.16)$$

Termo $(k')^1$:

$$\ddot{r}_1 + w_o^2 r_1 = -r_o(r_o \cdot r_o) \quad (1.17)$$

A primeira equação é simplesmente a equação do movimento de um oscilador harmônico guiado, enquanto que a segunda equação é aquela de um oscilador harmônico guiado por uma "força" que depende do cubo de r_o . A solução para a equação (1.17) é uma pequena correção da solução harmônica produzida pela anarmonicidade.

Representando um campo elétrico com uma componente com uma única frequência como nas equações (1.10) e (1.11), a solução para a equação (1.16) é:

$$r_o(t) = \frac{q}{m(w_o^2 - w^2)} \left(\frac{E_w e^{-iwt}}{2} + \frac{E_w^* e^{+iwt}}{2} \right) \quad (1.18)$$

Vemos que o deslocamento da partícula é linearmente proporcional à amplitude do campo elétrico guiado no caso harmônico. Uma expressão para a susceptibilidade linear de uma coleção de osciladores pode ser obtida da equação (1.18) pela multiplicação do deslocamento r_o por Nq , onde N é o número de osciladores por unidade de volume, para obter o momento de dipolo induzido por unidade de volume. Comparando com a equação (1.9) obtém-se:

$$\chi_w^{ij} = \frac{Nq^2}{m(w_o^2 - w^2)} \delta_{ij} \quad (1.19)$$

Utilizando a solução para r_o na equação (1.17) permite obter a seguinte expressão para $r_1(t)$:

$$r_1(t) = \frac{A e^{-i3wt}}{2} + \frac{A^* e^{i3wt}}{2} + \frac{B e^{-iwt}}{2} + \frac{B^* e^{iwt}}{2} \quad (1.20)$$

onde

$$A = -\left(\frac{q}{m}\right)^3 \frac{E_w (E_w^* E_w)}{4(w_o^2 - (3w)^2)(w_o^2 - w^2)^3} \quad (1.21)$$

$$B = -\left(\frac{q}{m}\right)^3 \frac{1}{4(w_0^2 - w^2)} [2E_w(E_w^* E_w) + E_w^*(E_w E_w)] \quad (1.22)$$

Comparando esta expressão para a polarização e seguindo as convenções implícitas na equação (1.9), obtemos para a susceptibilidade não linear deste sistema:

$$\chi_3^{1111}(-3w, w, w, w) = \frac{-Nk'q^4}{m^3(w_0^2 - w^2)^3(w_0^2 - (3w)^2)} \quad (1.23)$$

$$\chi_3^{1122} = \chi_3^{1212} = \chi_3^{1221}(-3w, w, w, w) = \frac{1}{3}\chi_3^{1111}(-3w, w, w, w) \quad (1.24)$$

e

$$\chi_3^{1111}(-w, w, w, -w) = \frac{-Nk'q^4}{m^3(w_0^2 - w^2)^4} \quad (1.25)$$

$$\chi_3^{1212} = \chi_3^{1122}(-w, w, w, -w) = \frac{1}{3}\chi_3^{1111}(-w, w, w, -w) \quad (1.26)$$

$$\chi_3^{1221}(-w, w, w, -w) = \frac{1}{3}\chi_3^{1111}(-w, w, w, -w) \quad (1.27)$$

O exame da equação (1.20) mostra que a anarmonicidade na força restauradora provoca a geração da polarização com um valor igual ao triplo da frequência induzida. Também há uma polarização na frequência induzida que ocorre em adição á polarização linear que por sua vez depende do cubo da amplitude do campo elétrico. O primeiro fenômeno nos leva a geração do terceiro harmônico, enquanto que o último dá razão ao que se denomina de efeitos do índice de refração dependentes da intensidade; que serão discutidos na próxima secção.

Pode-se notar as relações entre os elementos do tensor susceptibilidade que descreve a geração de frequência de terceiro harmônico (equações (1.23) e (1.24) e aquelas que descrevem os efeitos na frequência induzida (1.25) até (1.27)). Para a geração de terceiro harmônico, o valor dos elementos não pertencentes a diagonal de χ_3

deve ser um terço daquele dos elementos da diagonal, devido a simetria da permutação intrínseca e do fato de que $\chi_3^{1111} = \chi_3^{1122} + \chi_3^{1212} + \chi_3^{1221}$. Para a polarização não linear gerada na frequência induzida, w , resulta que $\chi_3^{1122} = \chi_3^{1212} = \chi_3^{1221} = 1/3 \chi_3^{1111}$, que é uma característica específica do modelo, pois a simetria intrínseca de permutação dita somente que $\chi_3^{1122}(-w, w, w, -w) = \chi_3^{1212}(w, w, w, -w)$ e que a soma $2 \chi_3^{1122} = \chi_3^{1111}$. Quando mede-se os elementos do tensor $\chi_3(-w, w, w, -w)$ encontra-se que $\chi_3^{1221} = 1/3 \chi_3^{1111}$, que frequentemente é tomado como uma indicação de que a fonte da anarmonicidade é devido a distorção da ligação do elétron, embora a conclusão não seja completamente rigorosa.

Foram propostas um grande número de expressões semi empíricas que relacionam o valor de χ_3 ao da susceptibilidade. Esta relação é sugerida pela comparação da equação (1.23) ou (1.24) com a equação (1.19). O modelo do oscilador anarmônico prediz que:

$$\chi_3 \propto (\chi_1)^4 \quad (1.28)$$

Esta observação forneceu o ponto inicial de partida para a pesquisa de materiais tanto com pequenas quanto grandes não linearidades ópticas. Entretanto, devemos assumir que a constante restauradora não linear, k' , é proporcional de alguma maneira com a susceptibilidade linear. Para a verificação da validade desta hipótese, devemos apelar pelas expressões da mecânica quântica para obter um modelo menos fenomenológico para χ_1 e χ_3 . Enquanto que desconhecemos a estrutura e as funções de onda eletrônica dos vidros, a forma das expressões é de grande utilidade.

As expressões da mecânica quântica para as susceptibilidades foram derivadas utilizando o formalismo de densidade de matriz e pela aproximação da teoria das perturbações. Os resultados obtidos pela utilização da aproximação da perturbação dependente do tempo para $\chi_1(w)$ e para $\chi_3(-w, w, w, -w)$ são:

$$\chi_1(w) \propto \sum_n \frac{w_{ng}}{(w_{ng}^2 - w^2)} \langle g | r | n \rangle \langle n | r | g \rangle \quad (1.29)$$

$$\chi_3(-w, w, w, -w) \propto \sum_{n, n', n''} \quad (1.30)$$

$$\frac{\langle n | r | n' \rangle \langle n'' | r | n' \rangle \langle n' | r | n \rangle \langle g | r | n \rangle w_{gn''} w_{nn''} w_{n'n''} w_{n'n}}{w_{n'n}(w_{gn''}^2 - w^2)(w_{nn'}^2 - w^2)} \quad (1.31)$$

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

Note que o elemento de matriz $\langle g | r | n \rangle$ é comum tanto para as expressões linear e não linear, indicando uma correlação entre as duas, como é sugerido pela solução clássica do oscilador anarmônico. Entretanto, para χ_3 , os elementos de matriz entre os estados excitados não ocorrem na expressão para χ_1 . Isto implica que χ_3 poderia ser diferente para dois materiais que exibem semelhantes susceptibilidades lineares. Esta observação adiciona incertezas nas tentativas preditas pela equação (1.28).

1.5 Não Linearidades não Ressonantes de Vidros

1.5.1 Origens microscópicas da não linearidade

Como mencionado na discussão do modelo do oscilador anarmônico, uma das contribuições para a não linearidade de vidros é a distorção anarmônica induzida pelo campo na nuvem eletrônica dos elétrons de valência dos átomos constituintes do vidro. Este mecanismo é denominado de contribuição eletrônica.

Outro mecanismo envolve o movimento do núcleo da rede vítrea que por sua vez é induzido pelo campo modificador: isto leva a contribuição nuclear. Para campos modificadores de frequência óptica (isto é, efeitos totalmente ópticos), nenhum movimento significativo dos núcleos relativamente massivos podem ser induzidos diretamente pelo campo variável com o tempo. O movimento nuclear induzido surge como resultado

de um acoplamento do movimento dos elétrons induzidos pelo movimento nuclear. A contribuição nuclear para a não linearidade totalmente óptica é relacionada ao efeito Raman, que reflete a variação da susceptibilidade linear do material com as vibrações da rede (isto é, fonons).

Para estabelecer esta conexão, primeiramente devemos expandir a susceptibilidade em uma série de Taylor sobre as posições de equilíbrio do núcleo:

$$\chi_1 = \chi_1|_0 + \frac{\partial \chi_1}{\partial Q}|_0 Q + \quad (1.32)$$

onde, por simplicidade, somente é considerado um simples modo normal da rede, com coordenadas vibracionais denotadas por Q . A seguir devemos demonstrar que a magnitude de Q é uma função implícita do quadrado da amplitude do campo elétrico (isto é, a intensidade do campo modificador). Devemos então escrever a equação ou expressão para a energia potencial do campo elétrico e a porção vibracional do sistema material-luz. Como,

$$U = - \int P dE \quad (1.33)$$

encontramos na substituição da equação (1.32) na equação (1.33) que a energia potencial devido ao movimento nuclear, U_n , é:

$$U_n = - \int \partial \chi_1 \partial Q|_0 Q E dE \quad (1.34)$$

ou

$$U_n = - \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_1}{\partial Q}|_0 Q E E \quad (1.35)$$

Esta expressão para a energia é utilizada para calcular a força que atua no núcleo como resultado da distorção dos elétrons induzida pelo campo elétrico:

$$F_n = - \frac{\partial U_n}{\partial Q} = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_1}{\partial Q}|_0 E E \quad (1.36)$$

Esta força induz o oscilador harmônico através de vibrações da rede e determina a magnetude de Q . Das experiências de resolução de problemas de osciladores, sabemos que a amplitude do deslocamento de um oscilador linear é proporcional à força motriz, que é proporcional a EE . O resultado final é que a polarização, que varia com o cubo da intensidade do campo elétrico, deve ser expressa como:

$$P_3 = (k \frac{\partial \chi_3^e}{\partial Q} |_0) EEE \quad (1.37)$$

onde k é uma constante de acoplamento e χ_3^e representa a contribuição eletrônica da não linearidade de terceira ordem.

Foram calculadas a contribuição nuclear para χ_3 em todas as frequências ópticas de um grande número de vidros utilizando dados do espalhamento Ramann. Os resultados foram de tal modo que 20 % do total do efeito não linear foram atribuídos à contribuição nuclear. Para efeitos envolvendo campos modificadores de baixas frequências, tal como efeito Kerr, no qual os núcleos respondem diretamente ao campo induzido, a contribuição relativa dos mecanismos nucleares e eletrônicos foram diferentes.

Do ponto de vista da função resposta temporal da equação (1.6), esperaríamos que o tempo de resposta da porção eletrônica da não linearidade de um vidro é muito curto e que o efeito do campo modificador decai rapidamente quando o campo esta presente por muito tempo. Uma escala de tempo característica para a resposta eletrônica é o tempo utilizado pelo elétron para orbital em torno do núcleo, isto é, ≈ 1 fentosegundo ($1 \cdot 10^{-15}$ seg.). A porção nuclear da não linearidade responderia em uma escala de tempo mais lenta e decairia com um tempo apropriado para o decaimento das vibrações excitadas pelo campo. Uma estimativa grosseira deste tempo é o proprio período de vibração, que é da ordem de ≈ 100 fentosegundos. Medidas recentes indicaram que para chaveamento totalmente ópticos com durações de 100 fentosegundos indicaram que o tempo de resposta total de um vidro é ≤ 10 fentosegundos. Este resultado implica que ou a computação atribuindo cerca de 20 % da resposta aos efeitos nucleares estão erradas ou que os decaimentos correspondentes a resposta nuclear devem ser muito mais rápida do que as estimativas simples atribuídas até o momento.

Devemos então reconhecer que a origem física dos efeitos não lineares leva a perda do conhecimento da relação entre χ_3 e a composição específica além da estrutura dos

vidros. De uma maneira análoga as tentativas de entender as propriedades ópticas lineares dos vidros em termos da polarizabilidade dos constituintes individuais, foram realizadas tentativas de entender as propriedades ópticas não lineares em termos da hiperpolarizabilidade dos constituintes dos vidros. Assume-se que o momento de dipolo de um íon individual pode ser expresso como:

$$p(t) = \alpha_1 E_{loc}(t) + \frac{\alpha_3}{6} (E_{loc}(t))^3 \quad (1.38)$$

onde p é o momento de dipolo induzido do íon, α_1 a polarizabilidade do íon, α_3 sua hiperpolarizabilidade e E_{loc} o campo elétrico local atuando no íon. Note que, devido a natureza isotrópica do vidro, tratamos a polarizabilidade (e assim a susceptibilidade) como quantidades escalares que resultam de médias espaciais. Isto leva a uma expressão para a susceptibilidade não linear:

$$\chi_3(-w, w_1, w_2, w_3) = \frac{LwLw_1Lw_2Lw_3}{24} \sum_i N_i \alpha_3^i \quad (1.39)$$

onde o índice i foi adicionado para distinguir as contribuições dos diferentes constituintes do vidro, N_i é a densidade do constituinte i , e o fator 24 resulta de convenção. O fator L relaciona o campo elétrico local ao campo elétrico macroscópico no material; frequentemente é útil fazer uso do fator de correção de Lorentz:

$$L(w) = \frac{n_o^2 + 2}{3} \quad (1.40)$$

que é a correção exata para um sólido cristalino cúbico perfeitamente iônico. Devido a natureza desordenada e também covalente dos vidros, outro fator deve também ser muito apropriado para ser utilizado. Devemos lembrar que em estruturas covalentes deve ser mais apropriado falar em hiperpolarizabilidade da ligação, do que de íons. Uma expressão semelhante à da equação (1.39) poderia ser escrita em termos da densidade de ligações do que de densidade dos íons.

Boling et al[32], desenvolveram uma relação semi-empírica para o índice de refração não linear n_2 , baseado no conceito de hiperpolarizabilidade assumindo que um íon simples (oxigênio) domina tanto as propriedades ópticas lineares como as não lineares de um vidro. Obtiveram a seguinte expressão para n_2 em termos de n_d , o índice de refração linear na linha de Fraunhofer d (587.6 nm), e o número de Abbe ν , que descreve a variação do índice de refração linear com a frequência:

$$n_2(10^{-13} \text{esu}) = \frac{K(n_d - 1)(n_o^2 + 2)^2}{\nu \left(1,52 + \frac{(n_d^2 + 2)(n_d + 1)}{6n_d} \nu \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.41)$$

O valor de K que aparece na equação (1.41) foi obtido pela "fitagem" dos mínimos quadrados dos dados da porção eletrônica da não linearidade para uma grande quantidade de vidros óxidos; K = 68 é para a melhor "fitagem". Para vidros com índices de refração linear menores do que 1,7 esta fórmula produz valores de n_2 que tipicamente estão dentro de 15 % de erro da medida total de n_2 .

1.6 Não Linearidade Ressonante

Em contraste com os fenômenos e discussões dadas acima, os efeitos não lineares discutidos a seguir são ressonantes por natureza. Como mencionado antes, ressonante, significa que as frequências ópticas envolvidas são próximas de uma frequência de absorção (transição entre estados reais) e assim, melhora-se a não linearidade. Há consequências práticas a serem consideradas na utilização de grandes efeitos ressonantes devido a absorção: efeitos térmicos e menores tempos de resposta.

Ha um grande número de exemplos de não linearidades ressonantes em vidros com as mais importantes sendo a dos vidros dopados com elementos semicondutores.

Outros vidros exibem não linearidades ópticas através da saturação de uma absorção discreta fornecida por um dopante do vidro. Exemplos são vidros dopados com dyes orgânicos e vidros dopados com terras raras. Como o fenômeno óptico é semelhante aos mecanismos operativos nos vidros dopados com semicondutores (SDG), esta secção tratará somente deles.

Semicondutores e isolantes que podem ser obtidos de vidros através de um ciclo térmico controlado para produzir fases microcristalinas do tipo CdS, CdSe, CdTe, $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$, $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$, CuCl_2 , $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_2$, CuBr, AgCl, AgBr₂ e AgI, são os mais conhecidos na literatura.

O renovado interesse em vidros que contem fases semicondutoras microcristalinas que se desenvolvem termicamente origina - se do alto grau de não linearidade óptica

apresentadas pelos mesmos, as quais foram observadas por uma grande variedade de medidas ópticas. O comportamento não linear origina - se da fase semicondutora. Grandes não linearidades também foram observadas em monocristais destes semicondutores. As vantagens que os vidros oferecem além da facilidade de preparação e disponibilidade, são: (1) melhor resolução espacial devido ao tamanho e distância dos microcristalitos semicondutores relativos ao tamanho de qualquer variação espacial da intensidade de luz produzido pelo feixe incidente, (2) diluição da fase microcristalina permite a utilização de amostras com razoável espessura, (3) respostas rápidas devido a recombinação superficial e (4) a facilidade de fabricação de estruturas de guias de onda, em particular configurações planares por troca iônica. Por sua vez, o método de preparação permite que o tamanho dos microcristalitos seja o suficientemente pequeno para que ocorra fenômenos de confinamento quântico. O termo confinamento quântico significa que os níveis de energia do sistema seja modificado em virtude do tamanho das partículas, basicamente um elétron em uma caixa. Isto é facilmente observado do espectro de absorção onde observa-se o surgimento de estruturas de absorção quando o tamanho dos microcristalitos diminuem.

O sistema vítreo que mais chama atenção na literatura é o sistema borossilicato dopado com $CdSe_xS_{1-x}$, devido ao fato de se encontrar disponível no mercado como filtros ópticos, além do fato de que a borda de absorção cae dentro do comprimento de onda dos lasers facilmente acessíveis. Infelizmente, a maioria das caracterizações físicas foram inadequadas. Isto provocou muita confusão em particular quanto a composição específica dos microcristalitos que era desconhecida e o diâmetro médio das partículas e sua distribuição não foi medida e registrada. Entretanto, estes problemas não impediram que uma grande quantidade de trabalhos fossem publicados em tópicos como absorção saturável, conjugação de fase, absorção saturável e biestabilidade óptica.

A realização de dispositivos totalmente ópticos dependerá grandemente de se encontrar o análogo óptico do silício. Propriedades necessárias para tal material devem ser tais que os mesmos possuam um suficiente comportamento não linear para operar em convenientes intensidades de luz e comprimentos de onda e apresentem repostas temporais na faixa de picosegundo ou mesmo menos. Assim, vidros óxidos com grandes índices de refração parecem ser os mais promissores. A incorporação de altas concentrações de metais pesados produzem valores de χ_3 da ordem de 10^{-12} . Dependendo de sua aplicação, estas propriedades não devem ser suficientes. Custos e versatilidade de fabricação, devem dominar a seleção do material. Uma outra im-

portante propriedade que deve ser melhorada vem a ser os efeitos de confinamento quântico. A dificuldade aqui está relacionada com o controle de uma estreita distribuição de tamanhos dos microcristalitos.

1.7 Figura de Mérito de Vidros para Óptica Não Linear

Devido aos fatos mencionados anteriormente, e como existem um grande número de materiais vítreos que apresentam uma ampla variedade de não linearidades, tempos de relaxação e características de absorção, os mesmos apresentam grandes dificuldades ao serem comparados. Devido a este fato é comum fazer uso de uma figura de mérito, que deve ser utilizada ou formulada tendo em mente a aplicação específica da mesma. Para que um dispositivo óptico seja útil necessita-se que a variação térmica de seu índice de refração seja somente uma pequena fração da variação rápida do índice de refração induzido pela parte não linear do mesmo. Assim definimos uma figura de mérito da seguinte forma:

$$F = \frac{\text{Variação rápida do índice de refração}}{\text{Variação Térmica do índice de refração}} = \frac{\Delta n_r}{\Delta n_t} \quad (1.42)$$

Esta razão está baseada, em que, o material para ser utilizado como dispositivo, a variação térmica do índice de refração corresponda a uma pequena fração da rápida variação induzida na luz propagante dada por $n_2 I$ no índice de refração, nesse sentido como:

$$n = n_o + n_2 I \quad (1.43)$$

então:

$$\Delta n_r = n - n_o = n_2 I \quad (1.44)$$

por outro lado, a variação térmica do índice de refração é:

$$\Delta n_t = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (1.45)$$

O cálculo de ΔT pode ser feito a partir da relação termodinâmica:

$$m c \Delta T = E_{abs} = (1 - e^{-\alpha l}) P_{inc} \tau \quad (1.46)$$

α determina a atenuação da potência P_{inc} do feixe numa guia de onda de comprimento l , então, para:

$$\alpha l \ll 1 \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned} E_{abs} &= \alpha l P_{inc} \tau \\ &= \alpha l A I \tau \end{aligned} \quad (1.48)$$

mas

$$m = \rho l A \quad (1.49)$$

então:

$$\rho l A c \Delta T = \alpha l A I \tau \quad (1.50)$$

logo

$$\Delta T = \frac{\alpha \tau I}{\rho c} \quad (1.51)$$

portanto:

$$F' = \frac{n_2 I}{\frac{dn}{dT} \frac{\alpha \tau}{\rho c} I} = \frac{n_2 \rho c}{\alpha \tau \frac{dn}{dT}} \quad (1.52)$$

Nesta relação, ρ e c são pequenos; c, se os termos que aparecem como I , $\frac{dn}{dT}$, e τ devem ser pequenos, para ter F grande, então, a relação acima deve estar dominado pela fração:

$$F \propto \frac{n_2}{\alpha} \quad (1.53)$$

Nesse sentido, em primeira instância, é importante procurar vidros com composições nas quais n_2 seja grande, pela necessidade de reduzir o comprimento do dispositivo e a intensidade requerida para a operação de chaveamento; não obstante, selecionando estas composições de vidros, depois é escolher aqueles com pequena atenuação α , já que α controla a potência de dissipação e consequentemente a geração de calor ou aquecimento do material; com α pequeno evita-se a mudança do índice de refração induzido térmicamente, que poderia limitar ou distorcer o sinal.

Vejamos agora, algumas figuras de mérito de diversos materiais obtidas pela relação acima.

Material	$\lambda(\mu m)$	τ (pseg)	$n_2 (cm^2)/W$	F
GaAs	1.06	1.0	3×10^{-13}	3×10^3
GaAs/GaAlAs MQW	0.85	100	2×10^{-1}	3×10^2
PTS	1.90	1.0	8×10^{-12}	3×10^4
Vidro Dopado c/semicondutor	0.53	3.0	4×10^{-11}	7×10^4
Vidro SF-59	1.06	1.0	7×10^{-15}	5×10^5

Tabela 1.2: Figuras de Mérito para alguns Materiais

Da tabela acima podemos afirmar que o semicondutor de MQW, embora apresente um coeficiente n_2 bastante alto comparado com os outros, a sua figura de mérito é menor, devido à forte absorção ressonante presente neste composto; por outro lado temos, os vidros dopados com semicondutor e o PTS, apresentam uma melhor relação, mas, o melhor esta no vidro SF-59 que ainda com n_2 pequeno pode ter a maior figura de mérito, devido a baixa atenuação α que apresenta este material.

Devemos dizer, que no caso de vidros, pelo fato de que as não linearidades são devido a processos não ressonantes, nesse sentido de maneira geral a absorção α , é pequena e portanto são bons candidatos para a fabricação de dispositivos não lineares.

Podemos então dizer que existem duas estratégias que temos que seguir a risca para que um sistema vítreo seja aplicado no campo da óptica não linear.

1.8 Estratégia - 1 - Aumento de n_2

Para conseguir que n_2 , seja grande temos que entender as condições nas quais para o caso de vidros que é o interesse de nossa pesquisa como é que n_2 pode ser maximizado dentro das diversas possibilidades de composições vítreas.

O modelo teórico do orbital de ligação desenvolvido por Lines pode nos ajudar nessa tarefa. Fazendo uso do modelo do oscilador anarmônico sem "damping" dos eletrons de valência discutidos no item 1.4 e com a ajuda das equações (1.23) e (1.26), este autor encontrou as equações de dispersão para n_o e n_2 em função da frequência ω , isto é:

$$n_o^2(\omega) = 1 + (n_o^2 - 1) \left[1 - \left(\frac{\hbar^2 \omega^2}{E_s^2} \right) \right]^{-1} \quad (1.54)$$

$$n_2(\omega) = \frac{n_2 n_o^2}{\left[1 - \left(\frac{\hbar^2 \omega^2}{E_s^2} \right) \right]^4} + (n_o^2 - 1) \left[1 - \left(\frac{\hbar^2 \omega^2}{E_s^2} \right) \right]^2 \quad (1.55)$$

Onde um novo parâmetro E_s é definido caracterizando as excitações eletrônicas, representando a média de energia de um unico oscilador. Fisicamente esta energia representa a diferença de energia média entre as bandas de valência e condução. Esta energia está definida mediante a relação de dispersão do índice de refração $n(\omega)$. Foi inicialmente definida por Wemple et. al [22], juntamente com outras como, a energia de dispersão E_d , e a E_l , energia de ligação interiônica, introduzidos para caracterizar as excitações elétrônicas nos materiais.

De acordo com a teoria de Wemple, a dependência do índice de refração linear n_o com a energia do foton E , na região entre as ressonâncias eletrônicas e da rede podem ser descritas pela seguinte expressão:

$$n_o^2 - 1 = \frac{E_s E_d}{E_s^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad (1.56)$$

Levando-se a um gráfico de $1/(n_o^2 - 1)$ versus E^2 , obtém-se uma reta. Os parâmetros eletrônicos E_s e E_d são obtidos da inclinação e da intersecção desta reta. Para baixas energias o termo eletrônico na equação acima se aproxima de uma constante e:

$$n_o^2 - 1 = \frac{E_d}{E_s} - \frac{E_l^2}{1,24} \lambda^2 \quad (1.57)$$

onde fazemos uso da expressão $E(\text{eV}) = 1,24/\lambda$ (μm). O gráfico de $(n_o - 1)$ versus λ^2 é uma reta, cuja inclinação nos dá o valor de E_l .

Levando em conta este valor de gap de energia, a equação (1.55) pode ser simplificada, onde podemos trabalhar com uma equação mais simples da forma:

$$n_2(\omega) = \left[\frac{n_2}{1 - \left(\frac{\hbar^2 \omega^2}{E_s^2} \right)} \right]^m, m = 3, 0 \pm 0, 5 \quad (1.58)$$

Levando em conta o fator de campo local f ,

$$f \propto \frac{n_o^2 + 2}{3} (\text{Lorentz}) \quad (1.59)$$

n_2 pode ser dado por:

$$n_2 \propto \frac{f^3 (n_o^2 - 1) d^2}{n_o E_s^2} \text{esu} \quad (1.60)$$

onde d = comprimento da ligação e então:

$$n_2 = \frac{0,4 (n_o^2 + 2)^3 (n_o - 1) d^2}{n_o^2 E_s^2} 10^{-13} \text{cm}^3/\text{erg} \quad (1.61)$$

convertendo para unidades SI:

$$n_2 = \frac{3,4(n_o^2 + 2)^3 \cdot (n_o - 1) \cdot d^2}{n_o^2 E_s^2} 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W} \quad (1.62)$$

Com clareza, nota-se da relação resultante que para maximizar n_2 temos que maximizar n_o e d além de minimizar E_s . Isto não entra em contradição, pois, pela relação encontrada por Wemple para o índice de refração linear:

$$n_o^2 = \left[1 + \frac{k \cdot n_e D Z_A}{E_s} \right] \quad (1.63)$$

onde

- $Z_A = 1$ para fluoretos.
- $Z_A = 2$ para chalcogenetos (O, S, Se, Te).
- $k \rightarrow$ direção a covalência.
- $D \rightarrow$ denso empacotamento atômico.
- $n_e =$ número de elétrons de valência.

isto é, n_o pode ser muito grande apesar de que d também seja grande pelos termos da equação acima.

1.8.1 Restrições

Para o desenvolvimento de uma teoria que seja útil para nossas necessidades de maximizar n_2 , temos que levar em conta algumas restrições:

A absorção de dois fótons

É um serio limitador da operação, quando tais excitações são energeticamente permitidas, portanto é necessário operar em frequências para as quais:

$$\hbar\omega < \frac{E_g}{2} \quad (1.64)$$

onde E_{gap} , é a energia de separação das bandas de valência e condução.

As outras restrições vem do fato de existir outros processos nos materiais conforme ilustra a figura 1.1.

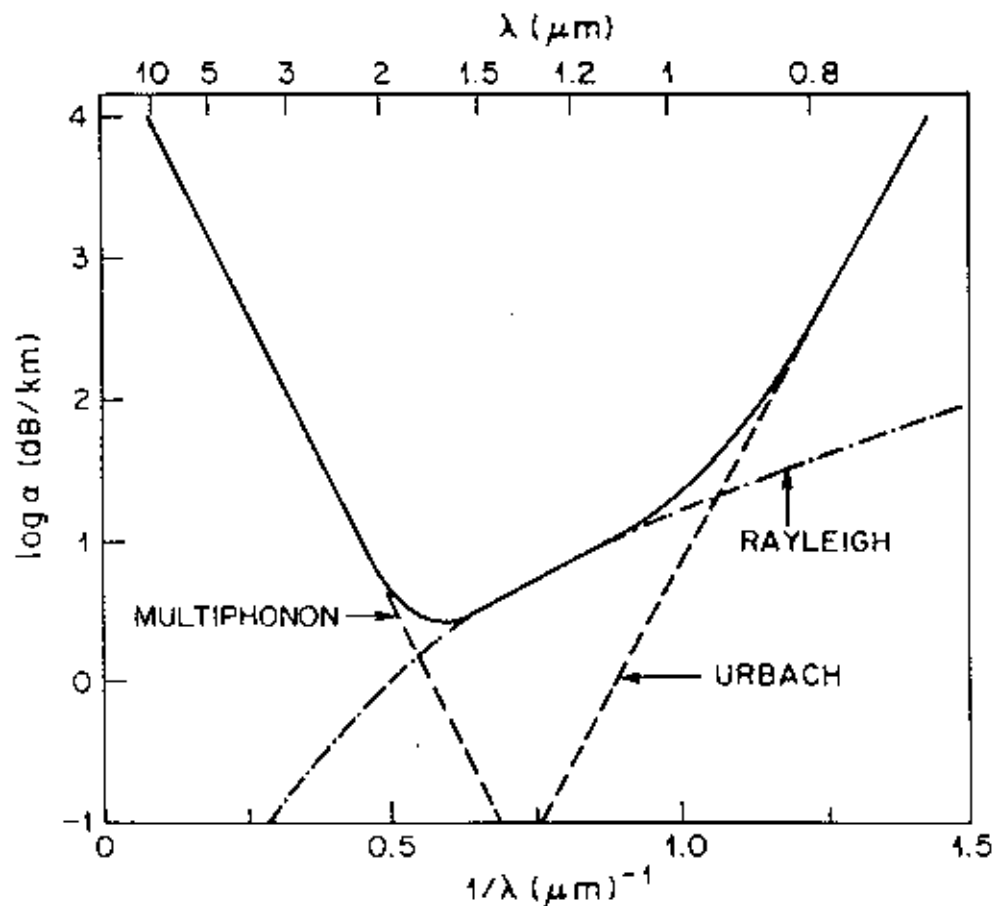


Figura 1.1: Atenuação teórica de maneira esquemática em função do recíproco do comprimento de onda em um gráfico linear logarítmico, enfatizando as contribuições da absorção⁸

Observamos a janela óptica limitada por três contribuições à absorção que são:

Borda de Urbach

Esta contribuição surge das transições eletrônicas a altas frequências as quais são monitoradas pelo desordem estrutural do material, e sempre estarão presentes no caso dos vidros. Esta é quantificada pela relação:

$$\hbar\omega > \frac{E_g}{2} \quad (1.65)$$

Absorção por multifonons com frequência global Ω

Esta absorção vem do fato de que a baixas frequências no extremo da janela óptica, as interações com a luz são com as vibrações dos átomos e/ou as moléculas com a participação de fonons, que contribuem com uma frequência global:

$$\omega = 10\Omega \quad (1.66)$$

A outra contribuição, o espalhamento Rayleigh cai dentro da janela, mas, estudaremos esta contribuição mais tarde.

Portanto a faixa de energia de interesse é:

$$10\hbar\Omega \leq \hbar\omega \leq \frac{E_g}{2} \quad (1.67)$$

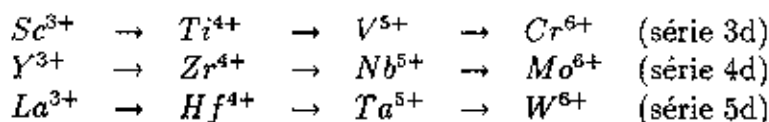
Portanto, altos n_2 são obtidos em vidros que apresentam constituintes com pequenos gaps de Sellmeier (sujeito a limitação de absorção de dois fótons), grandes comprimentos de ligação, altos empacotamentos atômicos e portanto altos valores de n_o , além da tendência em direção à covalência.

1.9 Elementos da Tabela Periódica

Se observarmos a tabela periódica dos elementos, podemos destacar conforme esta teoria, tres grupos de elementos, dentre os quais podemos destacar:

(i) **Metais de transição com alta valência e banda d vazia** que apresentam pequenos valores de E_g .

Movimentando-se ao longo das séries dos metais de transição com bandas $3d$, $4d$ e $5d$, isto é:



sabemos que as bandas d caem progressivamente abaixo das bandas de condução s , p , reduzindo E_g .

Entretanto, necessita-se de uma alta valência para manter o orbital d vazio, pois segundo a equação 1.63 necessita-se de um grande número de elétrons de valência para aumentar n_o e consequentemente n_2 . Os metais de transição mais viáveis para tais fins são: Ti^{4+} , W^{6+} , Nb^{5+} e Ti^{+} .

(ii) Os elementos de metais dos óxidos pesados como: Pb^{2+} , Bi^{3+} e Tl^{+} , apresentam $E_g \approx 4 - 6 eV$ e grandes n_o . Devendo portanto apresentarem altos valores de n_2 em vidros.

Por sua vez o Ga_2O_3 , aumenta a densidade de empacotamento D , apresentando assim grandes n_o .

(iii) O TeO_2 apresenta altos valores de n_o , devendo por causa disto apresentar altos valores de n_2 .

Portanto elementos com bandas d razas maximizam o número de elétrons de valência, aumentando assim n_2 . Pequenos gaps eletrônicos, apresentam um grande número de elétrons de valência e logicamente aumentando n_2 .

Para o caso do gap de energia de Sellmeier E_s , tem-se encontrado que:

$$10\hbar\Omega \leq \hbar\omega \leq \frac{E_s}{4} \quad (1.68)$$

onde, $E_s \approx 2 E_{gap}$, para o caso de vidros de óxidos pesados. É uma conclusão importante segundo a teoria descrita acima.

1.10 Estratégia - 2 - Diminuição do Coeficiente de Absorção (α)

As perdas por atenuação intrínseca α no interior da janela óptica são usualmente dominados em vidros pelo espalhamento Rayleigh que são usados aqui como um termo genérico unicamente por processo de espalhamento, variando com o comprimento de onda na forma $1/\lambda^4$.

Dentro deste contexto, para vidros puros de um composto:

$$\alpha = A e^{-a/\lambda} + B/\lambda^4$$

No qual $Ae^{-a/\lambda}$ representa a contribuição seguida do processo multifóton com A e a , sendo parâmetros do material independente do comprimento de onda.

Para um vidro composto esta relação pode ser escrita:

$$\alpha = \sum_i c_i A_i e^{a_i/\lambda} + B/\lambda^4$$

onde:

- λ é o comprimento de onda.
- B é o coeficiente de espalhamento Rayleigh.
- c_i é a fração molar do i -ésimo componente.
- a_i para cada componente M_mO_n pode ser expresado pela relação:

$$a_i = k[\mu V_m / (Z_m Z_O)^{1/2} S]^{1/2} (\mu m.)$$

onde:

- μ é a massa reduzida.
- V_m volume molar.
- S é o número de ions por unidade de volume.
- Z_m é a valencia do metal.
- Z_O valencia do oxigenio = 2
- $K = 10$ para a componente de rede aberta e 12 para outros

Em particular para óxidos, a_i varia entre 40 para B_2O_3 e 130 μm para (Cs_2O) .

O fator A_i é mais difícil de parametrizar de forma análoga pode ser expressado semiquantitativamente na forma:

$$A_i \approx (2/a_i^2) 10^{14} (dB/Km)$$

Onde a_i está em μm , A_i unicamente está selecionado com o valor mínimo do comprimento de onda λ via a minimização da equação em relação a λ e não está envolvida essencialmente na determinação das perdas $\alpha \approx B/\lambda^4$ dentro das propriedades da janela óptica. A formulação feita é completamente adequada para as nossas necessidades.

Na ausência de perdas significativas por absorção, a atenuação α em vidros está usualmente dominado por espalhamento das flutuações microscópicas do índice de refração linear n_0 . Esses centros de espalhamento localizados, resultam das flutuações da densidade ou composição ponto a ponto no vidro; as contribuições a α das flutuações de densidade estão sempre presentes e que dão um valor medio de n_0 , são minimizadas escolhendo, vidros com baixa temperatura de transição vítrea (T_g) e com baixa compressibilidade isotérmica.

É necessário insistir que esta contribuição tem que ser entendida como flutuações moleculares no material ou por algum processo de separação de fases na matriz vítrea.

No caso de vidros compostos pode-se fazer uma estimativa das perdas intrínsecas α reconhecendo que tem pelo menos tres contribuições de significado numérico ao coeficiente Rayleigh B:

- B_ρ que é a flutuação de densidade.
- B_C flutuações de composição.
- B_R espalhamento Raman.

n_0, n_2 , e α são todas, em geral, funções do comprimento de onda λ da radiação eletromagnética, então é necessário identificar a faixa nos quais λ está restrita no contexto da operação de chaveamento para um particular material.

1. **FLUTUAÇÕES DE DENSIDADE (B_ρ):** Já foi caracterizado na literatura. Pode ser escrita na forma:

$$B_\rho = 5.0 \times 10^{-5} (n_0^2 - 1)(1 - \Lambda)^2 T_F K_T(T_F) X(\mu m)^4 dB/Km$$

na qual,

- T_F , medido em $^\circ K$, é a temperatura de estabilização do vidro, isto é, a temperatura fictícia, a qual não necessariamente coincide com $[(T_g)]$.
- $K_T(T_F)$, é a compressibilidade isotérmica à temperatura T_F em $(10^{-11}/Pa)$.
- Λ , densidade de polarizabilidade, medida das intensidades do espalhamento Brillouin via coeficiente eletroóptico (ou Pockels-P) pela relação:

$$n_0^4 P = (n_0^2 - 1)(1 - \Lambda)$$

Para minimizar B_ρ , devemos trabalhar com vidros que apresentam baixos valores de T_F e $K_T(T_F)$ e valores de Λ (densidade de polarizabilidade) próximo da unidade. Encontrou-se que o Al e o Ga na estrutura de vidros silicatos e mesmo vidros de metais pesados produzem valores de Λ próximos da unidade, o que confirma a expressão teórica acima, devendo apresentar vidros com baixos valores de α .

2. **FLUTUAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO (B_C):** A contribuição de B_C as perdas por espalhamento Rayleigh é convenientemente expressado aproximadamente como concentrações alcatórias. No caso de vidros óxidos de dois componentes com fração molar e concentrações dos cations C_1 e C_2 donde $C_1 + C_2 = 1$, é expressado aproximadamente por:

$$B_c = \frac{0.6(n_0^2 - 1)^2 V_m (x_1 - x_2)^2 C_1 C_2}{(C_1 x_1 + C_2 x_2)^2} (\mu m)^4 dB/Km$$

onde:

- $x_i = (n_i^2 - 1)$ com $n_i (i = 1, 2)$ são os índices de refração dos materiais componentes.
- n_0 índice de refração linear
- V_m volume molar (cm^3)

Dependendo de diferentes fatores B_c pode ser grande ou pequeno; dependendo se a incipiente imiscibilidade for grande ou quando a tendência a associação central das moléculas dos constituintes for pequena.

B_c está sempre associado a presença de transformação de fase nos vidros, por isto devemos fabricar vidros com constituintes com valores de $x_1 - x_2$ muito próximos, evitando sempre a região de gap de imiscibilidade (transformação de fase spinodal).

Em diferentes situações B_c pode ser grande ou pequeno comparado com B_p .

3. **ESPALHAMENTO RAMAN:** (B_R). As perdas por esta contribuição estão sempre presentes e são significativamente menores que B_p e B_c .

Fazendo uma estimativa teórica não muito simples [20] é possível estimar com aproximação os valores desta contribuição e compará-las com medidas experimentais disponíveis na literatura. Normalmente apresentam valores muito pequenos quando comparadas com as outras duas contribuições. Para vidros de germânio seu valor é da ordem de 100 vezes ao da sílica.

1.11 Estimativas teóricas de α

1.11.1 Metais de transição com bandas d vazias

Pela simulação numérica encontrou-se que vidros silicatos dopados com metais de transição do tipo Nb_2O_5 e TiO_2 apresentam coeficiente de absorção dado por:

$$\alpha \approx 2 \cdot 10^{10} e^{\frac{-68}{\lambda}} + \frac{1}{\lambda^4} \quad (1.69)$$

1.11.2 Vidros de Telúrio

Pela simulação numérica, apresentam o seguinte valor para o coeficiente de absorção:

$$\alpha \approx 4 \times 10^{10} e^{\frac{-88}{\lambda}} + \frac{7}{\lambda^4} \quad (1.70)$$

que é minimizada quando, $\lambda = \lambda_{min} \approx 2,4\mu$ e $\alpha_{min} \approx 0,23dB/Km$.

1.11.3 Vidros dopados com óxidos de metais pesados

Da mesma maneira, pela simulação numérica dada pela teoria de Lines, vidros dopados com PbO , Bi_2O_3 , obteve-se:

$$\alpha \approx 1 \times 10^{10} e^{\frac{-98}{\lambda}} + \frac{7}{\lambda^4} \quad (1.71)$$

Como conclusão, notamos que vidros dopados com elementos dos metais de transição que apresentam bandas d vazias, possuem nestes vidros altos valores de n_2 e baixos valores de α . Entretanto, vidros de óxidos dos metais pesados apresentam grandes valores de índice de refração n_0 e portanto devem apresentar grande valor de n_2 , mas apresentam valores de α grandes. Por outro lado, devemos encontrar um compromisso para ser utilizado no campo da óptica não linear, como dispositivos chaveadores.

Neste sentido, neste trabalho de tese de mestrado, está totalmente inserido no contexto do trabalho de Lines, pois estudamos dois sistemas de vidros a base de $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ e $TiO_2 - ZnO - BaO - B_2O_3$, onde medimos várias propriedades físicas dos vidros e tentamos correlacioná-las com as teorias descritas acima.

1.12 Componentes dos Sistemas de Vidros Óxidos Estudados

1.12.1 Óxido de Germânio GeO_2

O GeO_2 no estado cristalino pode apresentar duas formas. Uma similar ao SiO_2 "quartzo" chamado polimorfo hexagonal, onde o número de coordenação para os átomos de germânio é 4 e a distância $Ge - O$ é $1.739\text{\AA}$, a densidade é 4.228gr/cm^3 . Por outro lado, temos a forma do polimorfo tetragonal similar ao TiO_2 "rutila", onde o número de coordenação é 6 e a distância $Ge - O$ é $1.889\text{\AA}$, a densidade é 6.739gr/cm^3 .

Para o caso do polimorfo tetragonal onde o número de coordenação é 6, forma-se uma estrutura de tipo octahedral que permite um melhor empacotamento dos átomos, como pode-se verificar na presença de uma maior densidade, com respeito a outra que é menor. A figura 1.2 ilustra este fato como comparação entre o GeO_2 vítreo e cristalino.

O GeO_2 pode formar vidro da mesma maneira que o seu igual o SiO_2 mas, diversas técnicas de análises estrutural demonstram que a sua estrutura é similar à sílica ($v - SiO_2$ [5]).

O GeO_2 forma vidros com outros compostos como por exemplo, alcalis na forma binária $R_2O - GeO_2$, tem-se observado [3] mudanças no número de coordenação de GeO_4 ao GeO_6 na medida do aumento do alcali (R_2O) e posterior quebra da forma GeO_4 com maior aumento de alcali que rompe parte das ligações que une os octaedros; ao se agregar ao vidro GeO_2 aproximadamente 40% mol Bi_2O_3 , o vidro GeO_2 é completamente despolimerizado [2] em redes aleatorias tridimensionais e vidros cerâmicos transparentes tem sido produzidos por cristalização dos vidro GeO_2 com conteúdo de 58% a 65% mol PbO dando uma fase cristalina ferroelétrica $Pb_5Ge_3O_{11}$ [3].

Vidros do sistema $GeO_2 - Ti_2O$ foram fabricados com 65 mol % de Ti_2O . Os dados de densidade, índice de refração, T_g , T_d , α , foram obtidos por Riebling[24]. Convem salientar que já existem na literatura diversas propriedades e estudos dos vidros do sistema $GeO_2 - Bi_2O_3$. Nielsen[25] produziu vidros com 33 mol % de Bi_2O_3 , registrando dados de solubilidade e espectro infravermelho. Rao[26] produziu

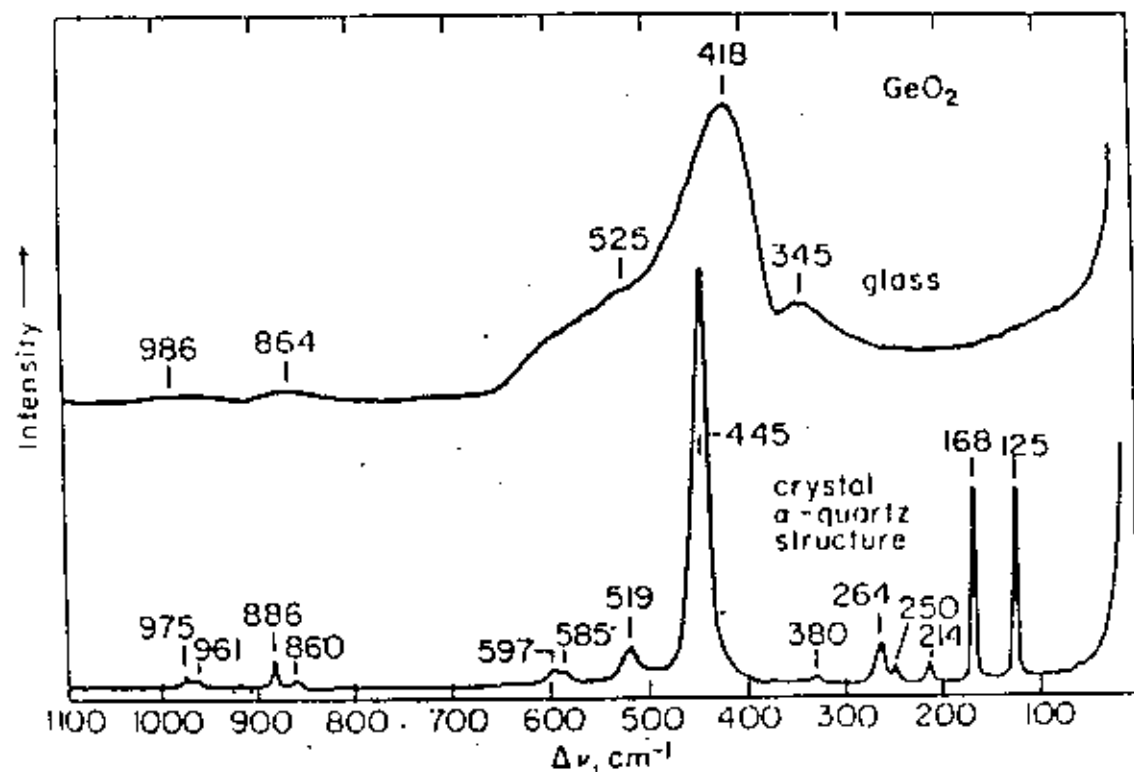


Figura 1.2: Comparação entre os espectros de GeO_2 vítreo e cristalino²

vidros deste sistema com 40 mol % de Bi_2O_3 , registrando dados da condutividade, e espectroscopia infravermelha. Riebling[27] mostrou dados da densidade, espectroscopia infravermelha para vidros com 56 mol % de Bi_2O_3 enquanto que Nemilov e Burunova[28] obtiveram a densidade, a viscosidade e as propriedades elásticas até 43 mol % de Bi_2O_3 . Topping[29] mediu α , densidade e a condutividade elétrica utilizando amostras que foram vazadas em moldes de grafite.

Todos estes autores obtiveram e observaram comportamentos anormais de todas estas propriedades. Para este fenômeno deram o nome de "anomalia do germanato". Para a explicação destas anomalias na bibliografia encontramos contradições para a sua explicação. Alguns autores mencionam a possibilidade da ocorrência da mudança de coordenação do germânio de 4 para 6. Outros colocam a possibilidade de que os íons de Bi_2O_3 despolimerizam a rede tetrahedral do vidro de GeO_2 produzindo oxigênios não ligados. Outros mencionam a possibilidade da ocorrência de transformação de fase. É um campo da ciência dos vidros que ainda está em aberto, devendo receber grande atenção dos pesquisadores. Isto advém do fato de que todas estas propriedades apresentam enormes influências nas propriedades ópticas não lineares.

Durante estudos objetivando encontrar vidros que pudessem ser aplicados na região infravermelho do espectro, Dumbaugh[30] descobriu o sistema de vidro $Bi_2O_3 - Ga_2O_3 - PbO$, encontrando um dos sistemas que apresentam uma das maiores propriedades ópticas não lineares de que se noticia.

1.12.2 Óxido de Boro B_2O_3

A estrutura tanto do B_2O_3 cristalino como vítreo consiste de triângulos planares de Oxigênio centrados pelo Boro [6]. No B_2O_3 cristalino a distância B - O é $1.35\text{\AA}$, a distância O - O é $2.40\text{\AA}$, o ângulo B - O - B é 140° . No B_2O_3 vítreo por intermédio de difração de raios-X estabeleceu-se uma distância B - O de $1.37\text{\AA}$ e ângulos B - O - B situado entre 120° e 130° , com a maioria dos triângulos arranjados na forma de 3 anéis boroxois, com 3 oxigênios internos e 3 externos ao anel [7].

1.12.3 Óxidos de Chumbo e de Bismuto

Uma grande quantidade de Pb e Bi podem ser acomodados em diversos sistemas de vidros silicatos com aparente contradição ao postulado de Zachariasen para formação de uma rede contínua ao acaso [8]. Esta facilidade para a formação de vidros está relacionada com a estrutura eletrônica do Pb^{2+} , que é caracterizada por sua tendência para ligações assimétricas.

Esta assimetria é encontrada em compostos cristalinos de chumbo, por exemplo, no PbO , no qual 4 distâncias Pb - O são $2.3 \text{ \AA}$ e quatro $4.3 \text{ \AA}$ [8]. a figura 1.3 mostra de modo esquemático a estrutura cristalina do PbO e vítrea do silicato de chumbo.

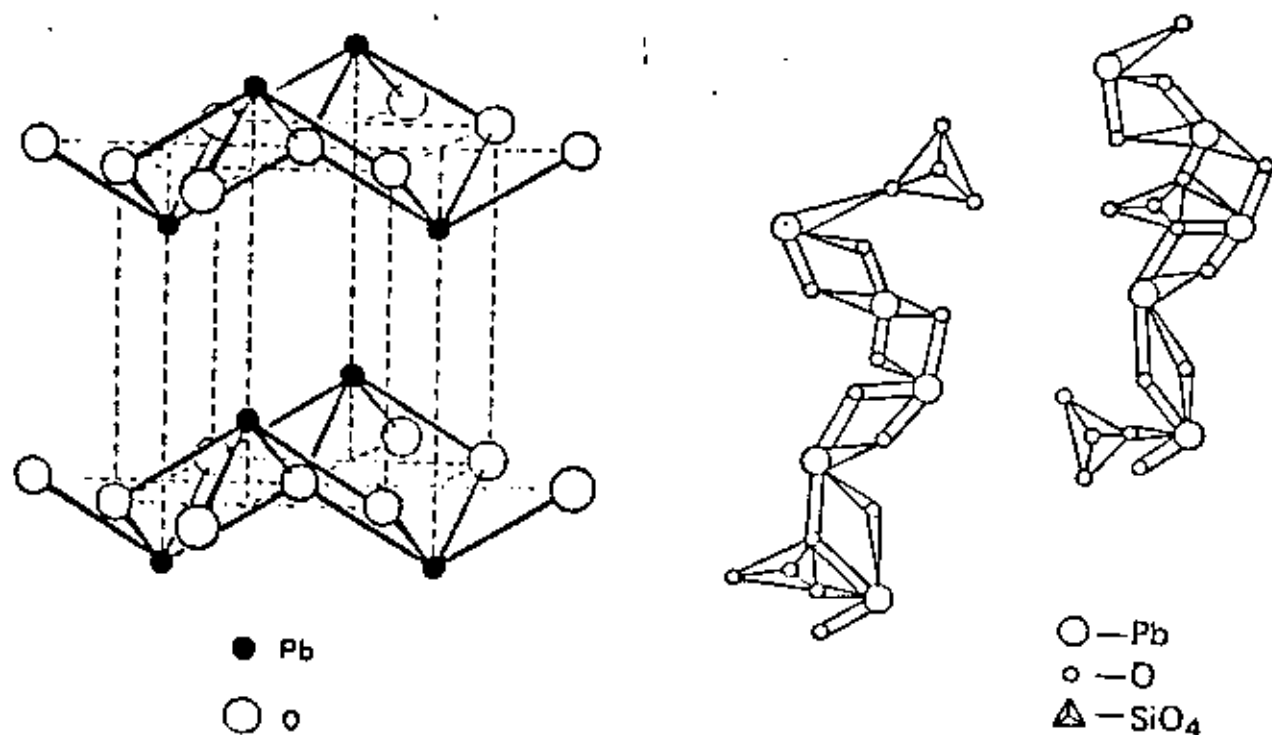


Figura 1.3: Esquema da estrutura cristalina do PbO e em vidros silicatos de chumbo⁸

Vidros com PbO apresentam altos índices de refração apresentando por isso altas polarizabilidades [9].

Entretanto, Imaoka et al.[33] analisando vidros de $PbO.SiO_2$ e $2PbO.SiO_2$ por difratometria de raio-X, propuseram de seus dados um modelo em que estes vidros consistem de cadeias de pirâmides de PbO_3 e cadeias de silicatos. Para os vidros $2PbO.SiO_2$, propuseram a existencia de cadeias de pirâmides de PbO_3 ligadas com tetraedros de SiO_4 . Uma estrutura destes agregados de PbO_3 é uma cadeia compartilhando vértices, conforme ilustra a figura 1.4

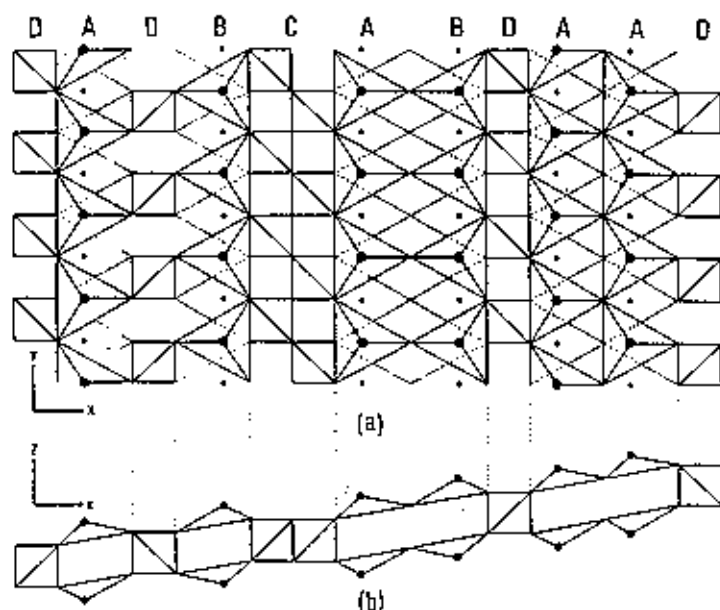


Figura 1.4: Várias unidades estruturais e a maneira de ligação nos vidros $PbO_2.SiO_2$. A - cadeia de pirâmides de PbO_3 ; B - cadeias de pirâmides PbO ; C - cadeia de tetraedros de SiO_4^{33}

Vidros com óxido de bismuto são muito semelhantes aos vidros com óxido de chumbo. Devido apresentarem índices de refração relativamente altos (próximos de 2) são muito úteis para serem aplicados em óptica não linear. Normalmente em vidros apresentam caráter semicondutor [10].

Devemos lembrar que a estrutura do Bi_2O_3 monoclinico do grupo espacial $P2_1/c$, contém células unitárias com dimensões $a = 5,848 \text{ \AA}$, $b = 8,166 \text{ \AA}$, $c = 7,510 \text{ \AA}$ e $\beta = 113,0^\circ$. Estrutura esta constituída de camadas paralelas com distâncias de $1,35 \text{ \AA}$ equidistantes paralelas ao plano yz desta. Cada segunda camada constitui de átomos

de bismuto, as outras de átomos de oxigênio. O número de coordenação em torno do bismuto é cinco ou seis, e ambos os arranjos podem ser descritos iniciando de um octaedro distorcido. As distâncias Bi - O no poliedro de coordenação variam de 2.08 a 2.80 Å. Os poliedros são compartilhados juntamente por arestas e vértices, formando assim uma rede tridimensional. Existem tuneis através da estrutura paralelos ao eixo z. A figura 1.5 ilustra de maneira esquemática este tipo de estrutura.

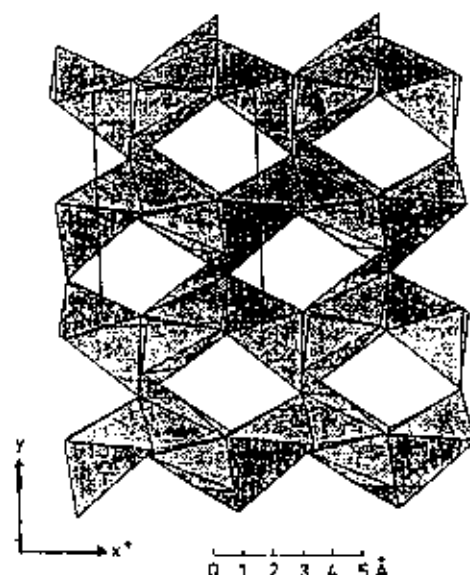


Figura 1.5: Parte da estrutura de um cristal $\alpha - Bi_2O_3$ projetada ao longo do eixo z, ilustrando a rede poliedros e os tuneis paralelos ao eixo z¹⁹

1.12.4 Óxido de Titânio

Vidros com altas concentrações de TiO_2 foram descritos por muitos autores na literatura. Por exemplo, Rao [11] reportou a produção de vidros puros de TiO_2 . Vidros titanatos alcalinos contendo 50 mol % de TiO_2 foram produzidos por Baynton [12]. Vidros com altas concentrações de TiO_2 são utilizados para a produção de bolas de vidros para serem utilizadas em tintas para iluminação em rodovias. Com altas concentrações de TiO_2 apresentam-se com coordenação 4 [13], diferente do polimorfo com coordenação 6 do rutilo.

1.13 Interação da radiação com vidros

Quando a radiação interage com um vidro podem ocorrer diversos efeitos:

- A radiação é refletida na interface entre o vidro e o meio incidente se os índices de refração nos dois meios são diferentes.
- A radiação é refratada na interface com os dois meios de diferentes índices de refração, com o raio atravessando o vidro a certo ângulo.
- A radiação é absorvida pelo vidro, de tal modo que a intensidade é reduzida e sua distribuição espectral muda em concordância com a capacidade absorbante do vidro.
- A radiação é espalhada dependendo dos centros presentes.
- A radiação é duplamente refratada, dependendo do grau de isotropia do vidro.
- A radiação é polarizada devido a reflexão, absorção, dispersão, etc.

1.14 Absorção da Radiação no Ultravioleta-Visível

Nesta região do espectro a absorção da radiação é devido principalmente à ressonância da radiação com a frequência dos elétrons, mas distinções tem que ser feitas das características de absorção, pois ocorrem diferentes mecanismos dependendo do tipo de material; para o caso de vidros é dependente da composição, impurezas, defeitos estruturais, centros de cor, etc.

A introdução de altas concentrações de componentes no interior de por exemplo óxido de silício, detroe a ligação relativamente firme do $Si - O$, podem aparecer novas ligações de tipo "non-bridging" de caráter principalmente aniônico, levando aos elétrons ficarem fracamente ligados, a manifestação deste efeito é o deslocamento do borde de absorção na região ultravioleta, neste caso, portanto o borde de absorção

se movimenta ao centro da região visível; em geral esta é uma medida de quanto estão fortemente ou não ligados os ânions na rede do vidro.

Para o caso da absorção no visível, a distinção é pelo fato da introdução de impurezas na composição do vidro, produzindo a absorção uniforme ou seletiva, que podem ser devido à introdução de íons que produzem centros de cor ou quando o vidro é exposto a radiação.

1.15 Absorção e Densidade de Estados em Vidros

Para materiais amorfos com respeito a medidas no borde de absorção, devido as transições eletrônicas, desde o ponto de vista da densidade de estados eletrônicos, existem diferentes modelos, os quais explicam os mecanismos destas transições; as medidas de absorção fornecem informação, pois ela dá uma ideia das transições eletrônicas entre pares de estados, ou seja, da densidade conjunta dos pares de estados, que possuem, um espectro bastante amplo de energia, o que fornece informações qualitativas de até três tipos de transição que acontecem, transições banda-banda, cauda-banda, e gap-banda. Para o caso de materiais cristalinos esta é mais abrupta e as bandas de absorção são mais largas.

A figura 1.6 ilustra o diagrama de densidade de estados para tres sistemas. Em (a) observamos o mesmo para o material na sua forma cristalina, em (b) na forma de um filme fino produzido pelo assopramento de um vidro e em (c) um filme fino evaporado. Pode-se notar que o filme fino e o vidro assoprado apresentam caudas no interior do gap. Os especialistas mencionam que quanto maior esta cauda maior densidade de defeitos apresenta o material.

Pode-se então dizer que as bandas de valencia e de condução em alguns materiais apresentam "caudas" de estados localizados. Pode-se distinguir faixas ΔE_c entre (i) E_c e E_A , e faixas ΔE_v entre (ii) E_B e E_v , onde os estados localizados são devidos a perdas das ordens de longo alcance ou mesmo defeitos na estrutura do material.

As energias E_c e E_v separam as faixas de energias onde se apresentam os estados localizados e os não localizados (estendidos). Ocorre um gap de mobilidade entre E_c e E_v . Isto é a quantidade $E_c - E_v$ define um gap de mobilidade. A figura 1.7

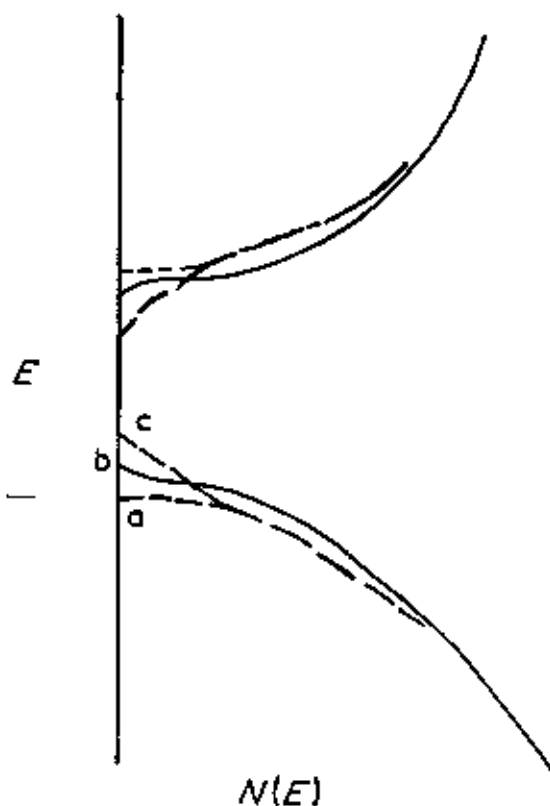


Figura 1.6: Diagramas de densidade de estado para tres sistemas diferentes. Em (a) cristalino, em (b) filme fino de um vidro de TeO_2 assoprado e em (c) filme fino evaporado¹⁵

ilustra de maneira esquemática este fenômeno. Há dois tipos de transições ópticas que

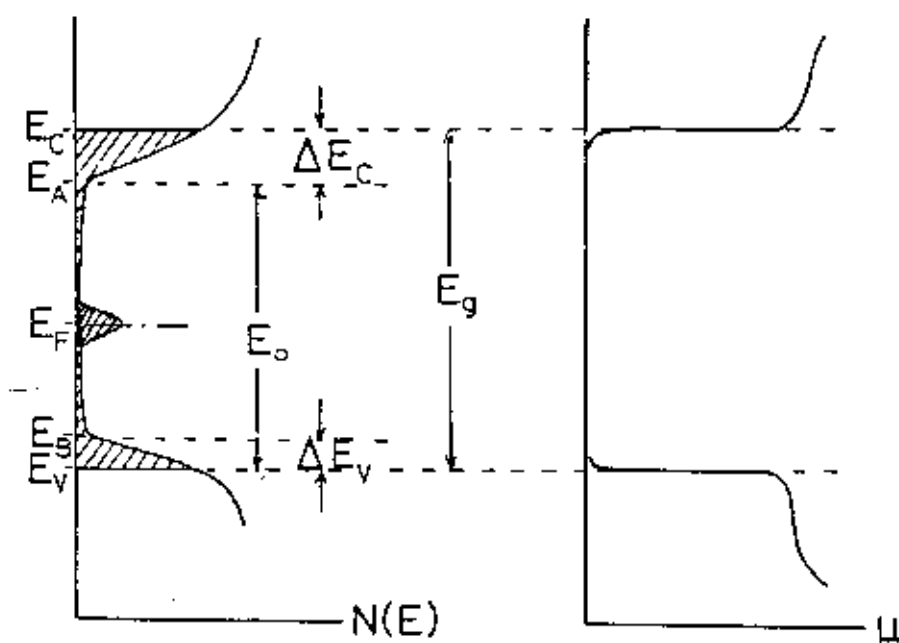


Figura 1.7: Densidades de estados $N(E)$ e mobilidade μ em função da energia de um material semicondutor¹⁵.

podem ocorrer na borda de absorção, isto é, transição direta na qual o momentum é conservado e transição indireta na qual a variação requerida para mudar o momentum necessita da cooperação de um fonon.

Desprezando a possibilidade da formação de um exciton ou outras formas de interação elétron-buraco, o coeficiente de absorção α em função da energia do foton depende do tipo de banda de energia que contem os estados iniciais e finais. Para bandas parabólicas simples, ou para transições diretas simples teremos:

$$n_o \hbar \omega \propto (\hbar \omega - E_{opt})^n \quad (1.72)$$

onde $n = 1/2$ ou $1/3$ dependendo se a transição for permitida ou proibida no sentido da mecânica quântica. Este tipo de absorção independe da temperatura.

Podemos distinguir tres regiões para o coeficiente de absorção, como mostrado na figura .

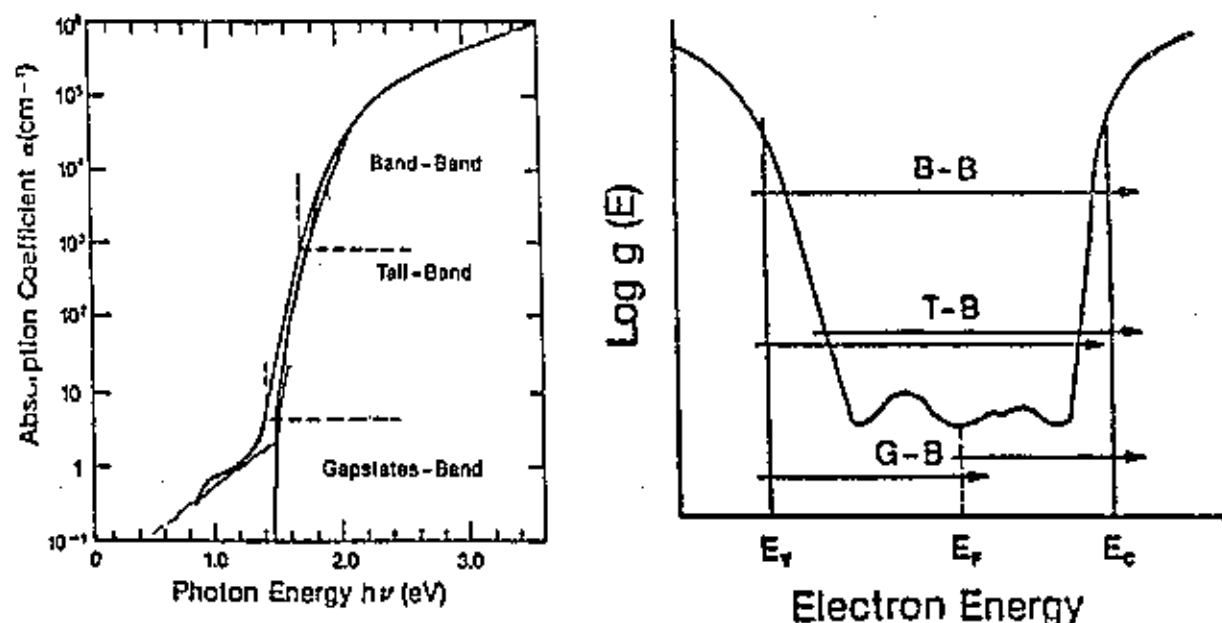


Figura 1.8: Coeficiente de absorção em função da energia de um material semiconductor¹⁴.

Na parte inferior, o coeficiente de absorção α está entre 0.1 e 10 cm^{-1} , a absorção está relacionada com as transições de estados no gap para estados nas bandas ou vice-versa. O comportamento do coeficiente α neste caso não assume uma forma funcional geral, mas depende fortemente do tipo de material e das características internas de cada amostra.

Na outra região, os coeficientes de absorção $\alpha(\omega)$ da absorção óptica próxima da borda de absorção, digamos para α entre 10 e 10^3 cm^{-1} , em muitos materiais amorfos mostram uma dependencia esponencial com a energia do foton ($\hbar\omega$), e obedecem uma relação empírica descoberta por Urbach[31]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_o e^{\frac{\hbar\omega}{\Delta E}} \quad (1.73)$$

onde:

- α_o é uma constante, ΔE é assumido ser no modelo de Davis-Mott como a largura das caudas das bandas dos estados localizados,
- ω é a frequência angular da radiação e,
- $\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck.

Esta relação, foi primeiramente proposta para descrever o borde de absorção em cristais, mas esta relação é válida para o caso de muitos vidros em faixas baixas do borde de absorção.

Na parte superior da curva, para α acima de 10^3 cm^{-1} , para valores altos da absorção, foi proposta outra relação por Tauc et. al.[14] e deduzida de maneira mais geral por Davis e Mott[15]:

$$\alpha(\omega) = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{Opt})^n \quad (1.74)$$

Para o caso de vidros A pode ser escrito como:

$$A = \frac{4\pi\sigma_o}{n_o c \Delta E} \quad (1.75)$$

Onde os símbolos das duas equações são:

- $\alpha(\omega)$, é a absorção à frequência ω
- n , é uma constante que pode assumir valores 2, 3, 1/2, e 3/2 dependendo da natureza das transições ópticas que por sua vez são responsáveis pela absorção.
- E_{Opt} , é a energia de separação óptica dos níveis "Gap".

- σ_o , é a condutividade elétrica em $1/T = 0$.
- n_o , é o índice de refração.
- c , é a velocidade da luz.

Convém salientar que as densidades de estados e as bordas das bandas E_c e E_v são funções lineares da energia, isto é:

$$N(E_c) = N(E_v) \quad (1.76)$$

e

$$E_c - E_A = E_B - E_v = \Delta E \quad (1.77)$$

onde ΔE é a largura da cauda dos estados localizados no gap.

Para muitos vidros e materiais amorfos a equação acima com $n = 2$ é estabelecida para representar os resultados experimentais e este caso é aplicável a transições indiretas; esta dependência funcional é explicada pela verificação de que nos materiais amorfos não vale a regra de seleção da conservação do momento cristalino quando assume-se bandas parabólicas.

Desta maneira, pode-se ter uma idéia de como varia a densidade de estados a partir do comportamento do coeficiente de absorção; tais valores de α podem ser obtidos através de vários métodos cada qual adequado a uma faixa de grandeza de α .

Bibliografia

- [1] M. K. Murthy and E. M. Kirby, Phys. Chem. Glasses 5 (1964), 144
- [2] E. E. Riebling J. Matt. Sci 9 (1974) 753
- [3] H. Hasegawa, M. Shimada and M. Koizumi, J. Mater.Sci 8 (1973) 1725
- [4] T. Furukawa, William B. White J. Matt. Sci 15 (1980) 1648-1662
- [5] W. Zachariazen J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- [6] B. Warren, H. Krutter e O. Morningstar J. Am. Ceram. Soc. 19 (1936) 202.
- [7] R. Mozzi e B. Warren J. Appl. Cryst. 3 (1970) 251
- [8] S. Fajans e N. Kreidel J. Am. Ceram. Soc. 31 (1948) 106
- [9] F. Pockels Ann. Phys. (1902) 745.
- [10] K. Watanabe, Y. Sumiyoship e L. Anbo J. Ceram. Soc. Jpn. 78 (1970) 165.
- [11] B. Rao J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 455.
- [12] P. Bayton, H. Rawson e J. Stanworth Nature 179 (1957) 434.
- [13] A. Zurin e M. Zurina Inorg. Mat. 3 (1967) 1991.
- [14] J. Tauc e A. Menth J. Non. Cryst. Solids 8 - 10 (1972) 569
- [15] E. A. Davis e N. F. Mott Phil. Mag. 22 (1970) 903

- [16] S.R. Friberg, Y. Silberberg et al. "Ultrafast All-Optical Switching in a Dual Core Fiber Nonlinear Coupler", Appl. Phys. Lett 51, 15 (1987). A.M. Weiner, Y. Silberberg et al. "Femtosecond Switching in a Dual Core Fiber Nonlinear Coupler", Opt. Lett. 13, 904 (1988)
- [17] M.E. Lines, J. Appl. Phys. 69 (10) 15 may 1991
- [18] S.R. Friberg et al., Appl. Phys. Lett 51, 1135 (1987)
- [19] V. Misrahi et al., Opt. Lett. 14, 1140 (1989)
- [20] Eva M. Vogel, J. Am. Ceram. Soc., 72, (1989) 719.
- [21] Robert Guenther, "Modern Optics", John Wiley 1990.
- [22] S. H. Wemple, J. Chem. Phys. 67, 2151 (1977).
- [23] M. E. Lines, J. Non-Cryst. Solids 89, 143,; 89 163 (1987).
- [24] E. F. Riebling J. Chem. Phys. 55, 804 (1971)
- [25] S. Nielsen, W. D. Lawson e A. F. Fray, Infrared Phys. 1, 21 (1961)
- [26] B. V. J. Rao, J. Am. Ceram. Soc. 45, (1962) 555.
- [27] E. F. Riebling, J. Mater. Sci. 9, (1974) 753.
- [28] V. Nemilov and O. N. Burunova, Sov. J. Glass Phys. Chem. 2, (1975) 137.
- [29] J. A. Topping, N. Cameron and M. K. Murthy, J. Amc. Ceram. Soc., 57, (1974) 519.
- [30] W. D. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses, 19 (1978) 121.
- [31] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [32] N. L. Boling, A. J. Glass e A. Owyong, J. Quantum Elec., QE-14 (1978) 601.
- [33] M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui, L. Non-cryst. Sol. 85, (1986) 393.

Parte II

EXPERIMENTAL

Capítulo 2

EXPERIMENTAL

2.1 Composição dos Vidros

As diferentes composições dos vidros a serem estudadas são apresentados na tabelas 2.1 e 2.2; os principais materiais utilizados são os óxidos TiO_2 , BaO , ZnO e o ácido H_3BO_3 , para a formação do sistema TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3 que chamaremos de “TBZB”; são fixados as composições do ZnO e B_2O_3 variando o TiO_2 e o BaO na razão TiO_2/BaO de 0.87 a 1.76.

Para o sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ fez-se uso de óxidos PbO , Bi_2O_3 , GeO_2 e o ácido H_3BO_3 que será chamado de sistema “BPCB”; preparamos quatro grupos de vidros fazendo variar as composições de dois óxidos mantendo fixos outros dois.

Tipo Vidros TBZB	C O M P O S I Ç Ã O			
	TiO_2 (Mol%)	BaO (Mol%)	ZnO (Mol%)	B_2O_3 (Mol%)
1	35.0	40.0	10.0	15.0
2	40.0	35.0	10.0	15.0
3	43.5	34.3	12.3	10.2
4	45.0	30.0	10.0	15.0
5	49.0	28.3	12.3	10.2
6	53.0	23.0	10.0	14.0

Tabela 2.1: Composição dos vidros do sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$, em função da composição

2.2 Impurezas nos Óxidos Componentes

As impurezas presentes nos óxidos estão ilustradas na tabela 2.3 (os dados foram obtidos das especificações dadas pelos fabricantes):

O óxido de Bário BaO apresentou grau de pureza 97 % com impurezas não especificadas; o óxido de Germanio GeO_2 é de grau eletrônico.

2.3 Preparação dos Vidros

Os vidros de ambos os sistemas foram fundidos em cadinhos de alumina de 99.99 % de pureza, em forno de resistência super kantal. Para o caso do sistema TBZB a temperatura utilizada foi de 1200 °C, durante 10 minutos, vazados numa chapa de aço sofrendo "quenching", posteriormente recozidos a 400 °C durante 5 horas.

Os vidros do sistema BPGb foram fundidos à temperatura de 1000 °C durante 1 hora, vazados em chapa de aço inoxidável e depois colocados em forno para o recozido entre as temperaturas de 300 °C a 350 °C durante 5 horas.

Tipo Vidros BPGB	C O M P O S I Ç Ã O			
	Bi_2O_3 (Mol%)	PbO (Mol%)	B_2O_3 (Mol%)	GeO_2 (Mol%)
1	37	32	6	25
2	32	37	6	25
3	27	42	6	25
4	22	47	6	25
5	17	52	6	25
6	12	57	6	25
7	10	10	8	72
8	10	20	8	62
9	10	30	8	52
10	10	40	8	42
11	10	50	8	32
12	10	60	8	22
13	40	50	0	10
14	30	50	10	10
15	20	50	20	10
16	15	50	25	10
17	10	50	30	10
18	10	40	8	42
19	15	40	8	37
20	20	40	8	32
21	30	40	8	22
22	35	40	8	17

Tabela 2.2: Composição dos vidros do sistema $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$, nas quais, variou - se os mol % de dois óxidos mantendo-se fixos outros dois

Composto	IMPUREZAS em %	
<i>PbO</i> 99% pureza	Alcalinos e Sulfatos	0.0050
	Cloreto (Cl)	0.0020
	Prata (Ag)	0.0005
	Bismuto (Bi)	0.0050
	Cobre (Cu)	0.0010
	Nitrogenio ligados (N)	0.0010
	Ferro	0.0020
<i>Bi₂O₃</i> 99.5% pureza	Perdas por ignição	0.0050
	Arseneto (As)	0.0001
	Cobre (Cu)	0.0010
	Nitrato (<i>NO₃</i>)	0.0200
	Ferro	0.00100
<i>H₃BO₃</i> 95% pureza	Insolúveis em metanol	0.0050
	Não solúveis em metanol	0.0500
	Cloreto (Cl)	0.0010
	Fosfato (<i>PO₄</i>)	0.0010
	Sulfato (<i>SO₄</i>)	0.0100
	Arseneto (As)	0.0001
	Calcio (Ca)	0.0050
	Metais Pesados (como PbO)	0.0010
	Ferro	0.0010
<i>ZnO</i> 99.0% pureza	Insolúveis em <i>H₂SO₄</i>	0.0100
	Cloretos (Cl)	0.0010
	Arseneto (As)	0.0002
	Nitratos (<i>NO₃</i>)	0.0030
	Manganês	0.0005
	Substâncias não precipitadas	0.1000
	Ferro	0.0050
<i>TiO₂</i> 99.8% pureza	Solúveis em HCl 0.5 mol/l	0.2000
	Perda por secagem a 105 °C	0.2000
	Perdas por ignição 1000 °C 2 hrs.	0.0010
	Arseneto (As)	0.0001
	Metais Pesados (como PbO)	0.0010
	Antimônio	0.0050
	Ferro	0.0010

Tabela 2.3: Impurezas dos óxidos componentes dos vidros

2.4 Caracterizações Físicas

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

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

Os espectros de transmissão UV-Vis, de 190 - 900 nm, foram obtidos por intermédio de um espectrofotômetro marca Varian, modelo DMS-100.

Os espectros de IV foram obtidos num espectrofotômetro marca Perkin-Elmer, modelo 1430, na região de 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ; para as amostras em pó de granulometria menor que $53 \mu\text{m}$, utilizou-se nujol ou KBr e janelas de haletos alcalinos.

Os índices de refração, foram medidos com o método do ângulo de Brewster usando um Laser de He-Ne com $\lambda = 6332 \text{ \AA}$ montado em goniômetro especial.

As Densidades foram determinadas usando um Multivolume Picnometer 1305 a gas de He que permite obter medidas com três casas decimais dos volumes de amostras de qualquer forma; as massas dos vidros são obtidos pela pesagem numa balança de precisão.

As medidas dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro marca Harrop, com uma taxa de aquecimento de $6^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

2.5 Cálculo da Refração Parcial de um Óxido M_xO_y

A Refração Molar Total, para luz visível, é uma medida da contribuição da Refração Molar Parcial de cada unidade molecular existente no vidro; aquelas refrações parciais estão relacionados as deformações ou distorções das camadas dos eletrons na unidade estrutural. O valor da Refração Molar Total é:

$$R_{total} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{\text{Peso Molec.}}{\text{Densidade}} \quad (2.1)$$

E para um vidro óxido com m componentes, temos:

$$R_{total} = \sum_k^m N_k R_k$$

$$R_{total} = N_{moles} R_{oxido} + N_2 R_2 + \dots + N_n R_n$$

$$N_{moles} = \frac{1}{R_{oxido}} R_{total} - Constante \quad (2.2)$$

Onde, pode-se achar pelo método gráfico a refração parcial molar (R_{oxido}) de um óxido graficando o número de moles (N_{moles}) versus a Refração molar total (R_{total}) para cada composição. Como indica a equação acima o gráfico dos dados experimentais deveria ajustar a uma reta no caso do óxido componente não mudar de número de coordenação, pois o valor da refração molar parcial do óxido não deveria mudar porque está representando o inverso da inclinação da reta no gráfico.

Este é o método para encontrar a Refração Parcial Molar de um óxido qualquer num vidro.

2.6 Cálculo da Refração Iônica para um Óxido $M_x O_y$

Conhecido o valor da Refração Molar de um óxido $M_x O_y$, pode-se fazer uma estimativa da Refração Iônica dos ions componentes deste óxido.

Asumindo que o cátion central é pequeno e altamente carregado, e essencialmente não deformável, então a sua refração é essencialmente constante. Embora esta afirmação não seja totalmente correta, podemos supor que o ânion, neste caso o ânion O^{2-} contribui grandemente à refração total.

Então a refratividade aniônica pode por isso ser obtida da diferença entre a refratividade total de um composto e a refratividade do cátion.

Isto pode ser mostrado pela seguinte equação para um óxido M_xO_y qualquer:

$$R_o = \frac{R_{oxido} - xR_m}{y} \quad (2.3)$$

onde:

R_o é a refratividade do ânion

R_{oxido} é a refratividade Molar do óxido M_xO_y , e

R_m é a refração do cátion.

O valor da Refração Iônica pode ser usado para estimar o raio iônico usando o modelo de Kordes.

2.7 Cálculo das Distâncias Interiônicas

Para os cálculos das distâncias interiônicas fizemos uso de uma relação empírica desenvolvida por Kordes et. al.[2] e pode ser usada para calcular o raio iônico de muitos íons e que podem também ser usadas para calcular as distâncias interiônicas de muitos compostos inorgânicos.

$$\left(\frac{R_o}{0.603} \right)^{\frac{2}{9}} = crz^{2/(n-1)} \quad (2.4)$$

onde

- R_o é a refratividade iônica por ion Avogadro baseado na fórmula de Lorentz.
- c é a constante com o valor 1 para íons do tipo dos gases nobres e 1.19 para íons diferentes dos gases nobres.
- r é o raio iônico medido em Angstrom ($\text{\AA}$).

- z é a valência do íon.
- n é o expoente de repulsão de Bohr.

$$r = \frac{\left(\frac{R_o}{0.603}\right)^{2/9}}{cz^{2/(n-1)}} \quad (2.5)$$

O valor de interesse para o presente caso, é achar o raio iônico do O^{2-} presentes nos vidros, para este cátion os valores na fórmula são:

$$\begin{aligned} n &= 7.1, \\ c &= 1, \\ z &= -2 \end{aligned}$$

Usando a refratividade do íon oxigênio, é possível usar este valor na equação de rades, deste modo, permitindo o cálculo do raio do oxigênio em nossos vidros.

Como foi assumido que o cátion é pequeno e não deformável, o seu raio adicionado ao do raio do ânion calculado dará a distância interiônica.

2.8 Cálculo do Coeficiente de Absorção α e da Espessura das Amostras

Para se ter o conhecimento real do gap óptico é necessário trabalhar com coeficientes de absorção na região acima de $2.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Para se atingir este valor devemos trabalhar com películas ou mesmo filmes de vidros com espessuras em torno de $1 - 2 \mu\text{m}$.

Neste trabalho de tese, para atingir espessuras desta grandeza, fizemos uso da técnica de assopramento dos vidros através de um fino tubo de sílica (diâmetro de 3.0 mm e comprimento de 400 mm); após fusão e preparação dos vidros, introduzíamos o tubo no cadinho com o vidro no estado líquido e após conseguirmos que uma pequena porção de vidro se prendesse na ponta do mesmo, retirávamos do cadinho e do forno

2.8. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO α E DA ESPESSURA DAS AMOSTRA

e imediatamente assopravamos, produzindo uma bolha grande do vidro, onde após sua quebra, retiravamos pequenos pedaços, que por sua vez eram posicionados na superfície de uma lâmina furada. Este servia como suporte da amostra. Levavamos para a espectroscopia UV-Vis e tiravamos o espectro desta lâmina.

A figura 2.1 ilustra o espectro de Transmissão do vidro BPGB-18 de um filme com espessura de $1,29\mu\text{m}$, medido num microscópio. Este espectro foi obtido com incidência normal do feixe de luz ao plano do filme fino.

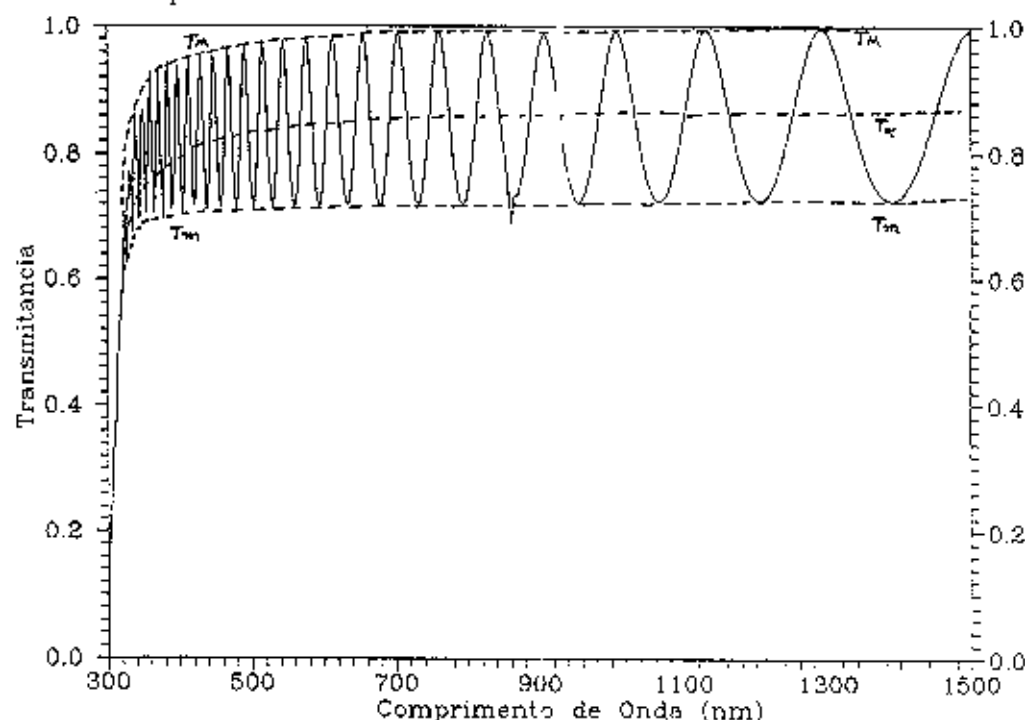


Figura 2.1: Espectro de Absorção do vidro BPGB-18, para um filme com $1,29\mu\text{m}$

Nesta figura podemos distinguir máximos e mínimos devido às interferências construtivas e destrutivas das reflexões múltiplas das superfícies do filme fino; estes máximos e mínimos definem duas curvas envolventes T_M e T_m respectivamente e se juntam na região de forte absorção.

Com ajuda dos máximos e mínimos da interferência e determinando nesses pontos os valores de T_M e T_m com os respectivos comprimentos de onda, podem-se calcular

os índices de refração, a espessura do filme e com estes, o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, seguindo o método proposto por Swanepoel [1].

Neste método, para a situação prática de um filme fino sobre um substrato transparente como mostrado na figura 2.2, o filme apresenta espessura d , índice de refração complexo $\mathbf{n} = n + ik$; a espessura do substrato é muitas ordens de grandeza maior que d com índice de refração s e coeficiente de absorção $\alpha_s = 0$. O espectro de transmissão é uma função complexa com dependência de varios parâmetros $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$.

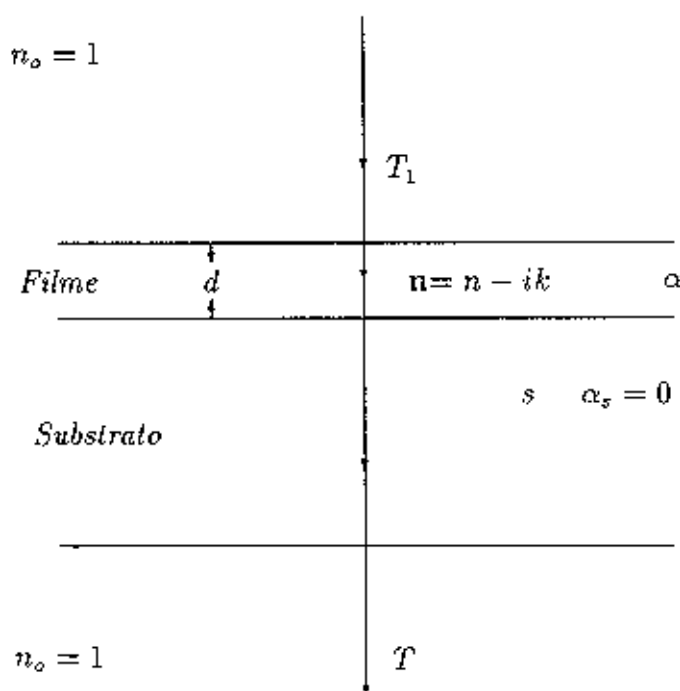


Figura 2.2: Sistema de um filme fino absorvente sobre um substrato transparente

Na região de absorção fraca e média, os índices de refração podem ser calculados de:

$$n_o = \{N + N(N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

2.8. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO α E DA ESPESSURA DAS AMOSTRA

onde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.7)$$

Com estas relações calculamos inicialmente os índices de refração nos pontos máximos e mínimos da curva de transmissão, estes valores são tabelados, logo, com os máximos e mínimos adjacentes dos comprimentos de onda correspondentes, fazemos o cálculo da espessura do filme fino, obtendo diversos valores. Usamos a relação:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2.8)$$

Devemos notar que se a espessura do filme fino é uniforme, não deveria acontecer grandes flutuações nos valores da espessura d calculados, mas, no caso contrario se acontecer variações, estaria indicando que os índices de refração inicialmente calculados apresentam erros que precisam ser corrigidos.

Para fazer as correções usamos a equação básica das franjas de interferência que é:

$$2 n d = m \lambda \quad (2.9)$$

onde m representa a ordem de interferência, sendo um número inteiro para os máximos e semi inteiro para os mínimos. Um valor importante para o cálculo exato dos índices de refração é achar o valor exato da espessura do filme.

O valor exato da espessura d e a ordem de interferência m podem ser determinados com um método gráfico simples. Suponhamos que o primeiro extremo das franjas é m_1 , a equação acima pode ser reescrita para os extremos do espectro como:

$$2 n d = (m_1 + \frac{l}{2}) \lambda \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

ou

$$\frac{l}{2} = 2 d (\frac{n}{\lambda}) - m_1 \quad (2.11)$$

Usamos os valores achados de n , e plotando $\frac{1}{2}$ versus $\frac{n}{\lambda}$ dará uma linha reta, onde a inclinação é $2d$ e m_1 é o corte da reta sobre a ordenada.

Com estes dois valores d e m_1 achados, recalculamos os índices de refração usando a equação da interferência. Estes valores de n assim obtidos podem ser agora fitados à equação de dispersão de Sellmeier, posteriormente com ajuda desta podem ser extrapolados os índices de refração a outros comprimentos de onda, por exemplo na região de forte absorção. Nesta região temos:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n_o^2 - 1)^3(n_o^2 - s^2)]^{\frac{1}{2}}}{(n_o - 1)^3(n_o - s^2)} \quad (2.12)$$

onde:

$$E_M = \frac{8n_o^3 s}{T_M} + (n_o^2 - 1)(n_o^2 - s^2) \quad (2.13)$$

e agora pode ser calculado o coeficiente de absorção $\alpha = \alpha(\lambda)$, segundo a relação:

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2.14)$$

Com este método podem ser achados os valores de α com 1% de precisão na faixa de 100 cm^{-1} a $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Devemos lembrar que estes valores são importantes para serem usados nas equações de Tauc e Urbach permitindo assim o cálculo do Gap Óptico E_{opt} e a energia da cauda ΔE , já mostrados anteriormente.

2.9 Equação de Dispersão do Índice de Refração

Como exemplo ilustrativo da determinação da equação de dispersão do índice de refração vamos mostrar os cálculos correspondentes, feitos usando o método descrito linhas acima para o caso do vidro BPGB12 da composição molar $10\text{Bi}_2\text{O}_3 - 60\text{PbO} - 22\text{GeO}_2 - 8\text{B}_2\text{O}_3$.

2.9.1 Tratamento dos Dados Experimentais do Espectro de Transmissão do Filme Fino

A tabela 2.4 mostra os pontos da transmissão máxima e mínima das franjas de interferência do vidro BPG12, em forma de filme fino; temos para cada comprimento de onda λ , os pontos máximos com os correspondentes mínimos calculados e os pontos mínimos com os correspondentes máximos calculados. Esses dados são do espectro de transmissão do filme fino e foram utilizados para calcular os índices de refração dos dados. Usamos outra equação proposta por Swanepoel que também é válida nesta região de transmissão:

$$T_{\alpha} = \sqrt{T_M T_m} \quad (2.15)$$

$$H = \frac{4s^2}{(s^2 + 1)T_{\alpha}^2} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.16)$$

$$n = \left[H + (H^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

colocando neste caso o valor de $s = 1$ o índice de refração do ar como do substrato; finalmente os valores da espessura do filme fino são calculados com a equação 2.8 já explicada.

Podemos notar, na tabela, que os valores achados da espessura do filme fino, flutuam dando diferentes valores com diferenças de até 100 nm, que, como já foi dito, mostram erros nos valores dos índices de refração que são assim calculados. Esses erros podemos atribuir a fatores experimentais, como a falta de uniformidade da espessura do filme fino no assopramento, ou no porta amostras com falta de uniformidade para a incidência normal do feixe de luz no processo de medição do espectro de transmissão. Esses erros podem ser corrigidos.

2.9.2 Correção da Espessura do Filme Fino e o Índice de Refração

O cálculo exato da espessura d do filme pode ser feito usando os dados calculados da tabela 2.5 num gráfico, plotando segundo a equação já mostrada; a espessura d é a metade da inclinação da reta no gráfico 2.3. Notem no gráfico que a intersecção com

DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DO ESPECTRO DE TRANSMISSÃO					
Comprimento de Onda $\lambda(\text{nm})$	Transmissão Máxima TMax	Transmissão Mínima TMin	Media Geométrica T_G	Índice Refração (n)	Espessura d (nm)
1498.0	0.9972	0.7260	0.8509	1.7928	
1391.0	0.9967	0.7250	0.8501	1.7960	
1289.0	0.9962	0.7245	0.8496	1.7980	2523.9
1205.0	0.9955	0.7243	0.8491	1.7997	2470.8
1130.0	0.9947	0.7239	0.8486	1.8020	2502.6
1067.0	0.9928	0.7235	0.8475	1.8062	2509.3
1007.0	0.9908	0.7229	0.8463	1.8110	2453.9
956.0	0.9891	0.7222	0.8452	1.8156	2422.7
908.0	0.9874	0.7219	0.8443	1.8192	2437.8
860.0	0.9885	0.7215	0.8445	1.8182	2324.4
827.0	0.9896	0.7212	0.8448	1.8171	2581.9
791.0	0.9897	0.7208	0.8446	1.8178	2718.8
758.0	0.9897	0.7197	0.8440	1.8204	2445.7
731.0	0.9898	0.7186	0.8434	1.8229	2557.6
704.0	0.9899	0.7185	0.8434	1.8229	2663.1
677.0	0.9887	0.7184	0.8428	1.8252	2470.5
656.0	0.9875	0.7183	0.8422	1.8275	2545.1
632.0	0.9845	0.7183	0.8409	1.8327	2454.0
614.0	0.9815	0.7171	0.8389	1.8407	2358.8
593.0	0.9793	0.7158	0.8372	1.8475	2317.4
578.0	0.9771	0.7137	0.8351	1.8563	2339.4
560.0	0.9768	0.7116	0.8337	1.8618	2392.0
545.0	0.9765	0.7134	0.8346	1.8580	2529.6
530.0	0.9749	0.7152	0.8350	1.8565	2803.9
515.0	0.9732	0.7132	0.8331	1.8642	2374.2
503.0	0.9716	0.7112	0.8313	1.8717	2291.7
491.0	0.9700	0.7108	0.8303	1.8754	2502.6
479.0	0.9692	0.7102	0.8297	1.8782	2499.1
467.0	0.9683	0.7110	0.8297	1.8779	2480.1
458.0	0.9612	0.7128	0.8277	1.8860	2540.6
446.0	0.9541	0.7120	0.8242	1.9004	2086.0
437.0	0.9551	0.7112	0.8242	1.9005	2164.6
428.0	0.9560	0.7140	0.8262	1.8923	3117.4
419.0	0.9630	0.7168	0.8265	1.8910	3044.7
413.0	0.9500	0.7100	0.8213	1.9123	2392.7
404.0	0.9448	0.7032	0.8151	1.9376	1767.6
398.0	0.9395	0.7079	0.8155	1.9359	2139.3
389.0	0.9417	0.7128	0.8192	1.9209	3522.3
383.0	0.9439	0.7056	0.8161	1.9335	2712.9
377.0	0.9379	0.6987	0.8095	1.9606	1905.0
371.0	0.9318	0.7017	0.8086	1.9643	2029.5
365.0	0.9311	0.7047	0.8100	1.9584	3027.6
359.0	0.9303	0.7058	0.8103	1.9573	3177.1
353.0	0.8992	0.7069	0.7973	2.0114	1504.3
350.0	0.8680	0.7019	0.7806	2.0820	1006.9
344.0	0.8642	0.6969	0.7761	2.1012	1218.8

Tabela 2.4: Pontos Máximos e Mínimos do Espectro de Transmissão do vidro $10\text{Bi}_2\text{O}_3 - 60\text{PbO} - 22\text{GeO}_2 - 8\text{B}_2\text{O}_3$

o eixo $L/2$ dá a primeira ordem de interferência m , que é depois usada na equação de interferência.

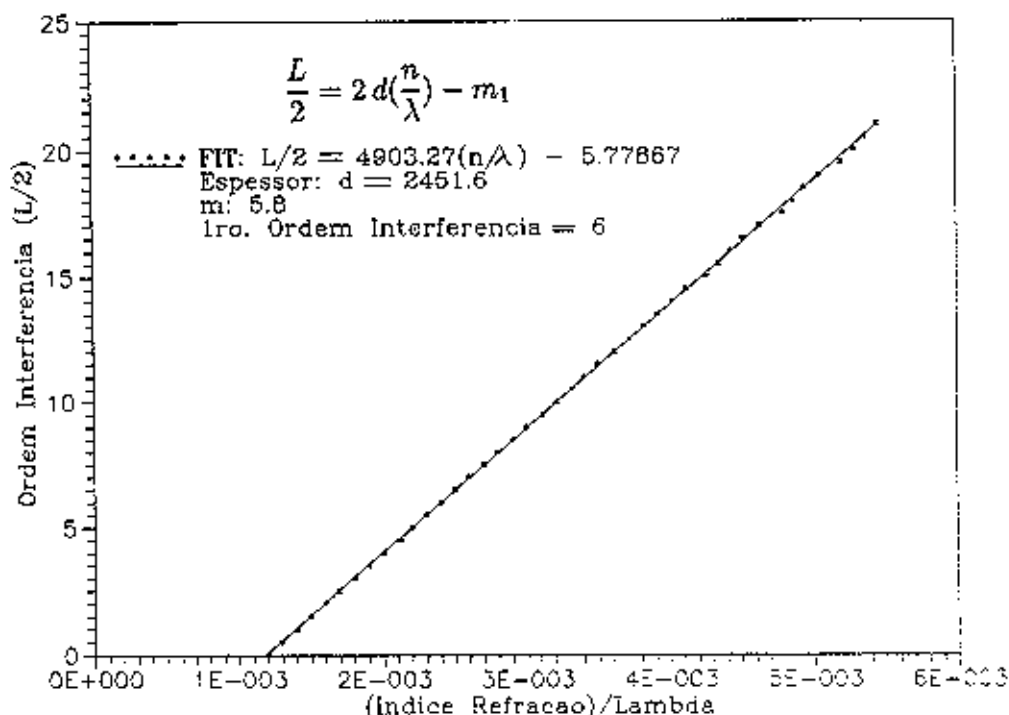


Figura 2.3: Gráfico de $L/2$ em função de n/λ para o cálculo da espessura d do filme

Os valores corrigidos dos índices de refração são achados com a equação de interferência, usando o valor exato da espessura d achadas juntamente com os números m da ordem de interferência já tabeladas com os respectivos comprimentos de onda λ .

2.9.3 Cálculo do Gap Sellmeier E_s

Os valores corrigidos dos índices de refração podem ser agora ajustados à equação de dispersão de Sellmeier em função do comprimento de onda ou da energia. Dessa forma podemos extrapolar os índices de refração a outros valores do comprimento

de onda permitindo o cálculo da absorção na região de forte absorção do filme fino ou para comprimentos de onda mais longos.

Uma forma de ajustar os dados dos índices de refração é usando a equação de Dispersão de Wemple [3] que é:

$$n^2 - 1 = \frac{E_s E_d}{E_s^2 - E^2} \quad (2.18)$$

Levando-se a um gráfico na forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = -\frac{E^2}{E_s E_d} + \frac{E_s}{E_d} \quad (2.19)$$

obtem-se uma reta. Os parâmetros eletrônicos E_s e E_d são obtidos da inclinação e intersecção desta reta. Ver figura 2.4.

Achamos para este vidro os valores $E_s = 5.0$, $E_d = 21$ e a equação de dispersão de Wemple.

$$n^2 - 1 = \frac{105}{5.1^2 - E^2} \quad (2.20)$$

2.10 Cálculo do Índice de Refração Não Linear

Fazendo uso das distâncias interiônicas calculadas com o método proposto anteriormente e fazendo uso do valor do gap óptico calculado, para logo estimar o gap de Sellmeier (E_g), com o valor do índice de refração n_o , num determinado comprimento de onda e levando para a fórmula de Lines demonstrada na seção inicial, encontramos os valores de n_2 .

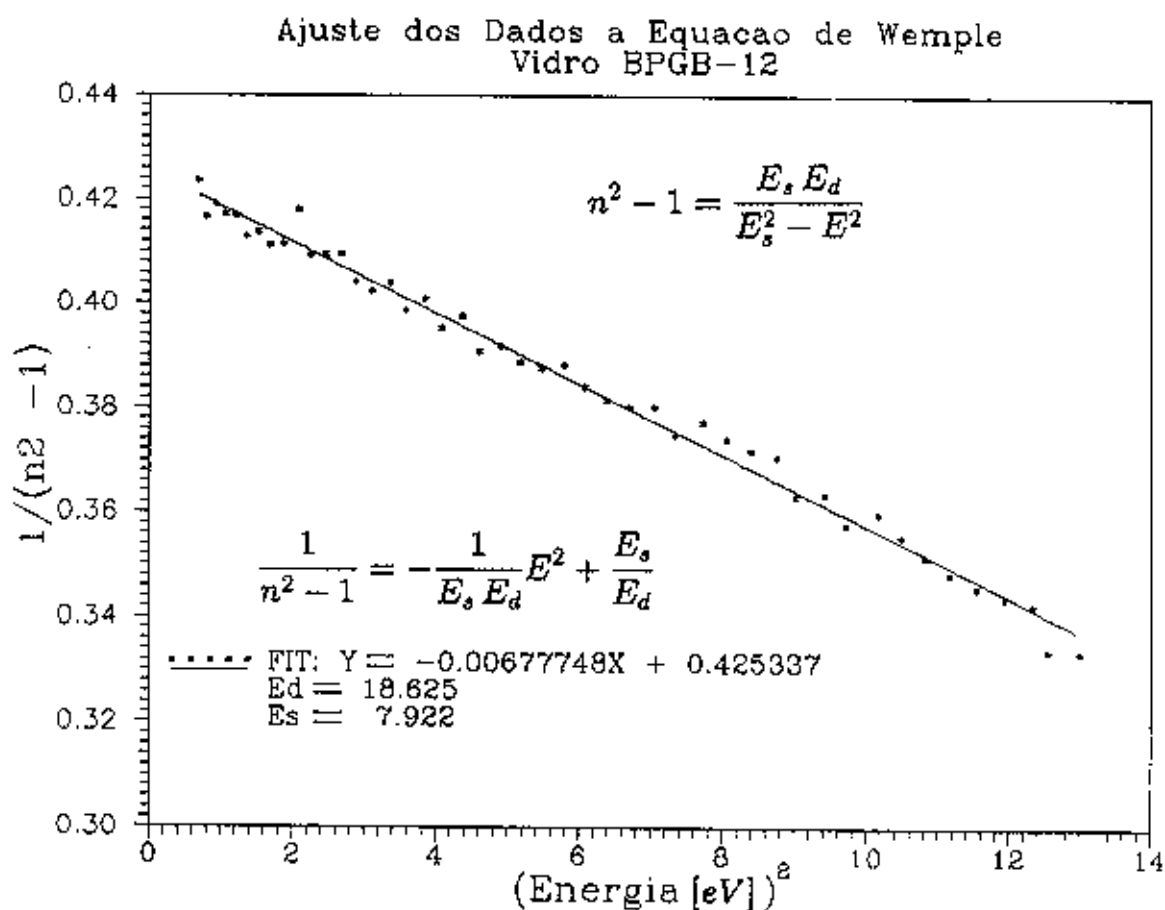


Figura 2.4: Gráfico da equação de Wemple para a determinação dos parâmetros de Sellmeier

DADOS PARA RECALCULAR					
ESPESSURA d			IND. REFRAÇÃO n		
$\frac{L}{\lambda} = 2d(\frac{n}{\lambda} - m)$			$2nd = m\lambda$		
λ	L	n/λ	m	λ	Ind.Refr.n
1498.0	0.0	0.001197	6.0	1498.0	1.8333
1391.0	0.5	0.001291	6.5	1391.0	1.8442
1289.0	1.0	0.001395	7.0	1289.0	1.8404
1205.0	1.5	0.001493	7.5	1205.0	1.8434
1130.0	2.0	0.001595	8.0	1130.0	1.8439
1067.0	2.5	0.001693	8.5	1067.0	1.8499
1007.0	3.0	0.001798	9.0	1007.0	1.8486
956.0	3.5	0.001899	9.5	956.0	1.8524
908.0	4.0	0.002004	10.0	908.0	1.8520
860.0	4.5	0.002114	10.5	860.0	1.8418
827.0	5.0	0.002197	11.0	827.0	1.8555
791.0	5.5	0.002298	11.5	791.0	1.8554
758.0	6.0	0.002402	12.0	758.0	1.8553
731.0	6.5	0.002494	12.5	731.0	1.8638
704.0	7.0	0.002589	13.0	704.0	1.8667
677.0	7.5	0.002696	13.5	677.0	1.8642
656.0	8.0	0.002786	14.0	656.0	1.8733
632.0	8.5	0.002900	14.5	632.0	1.8692
614.0	9.0	0.002998	15.0	614.0	1.8786
593.0	9.5	0.003116	15.5	593.0	1.8748
578.0	10.0	0.003212	16.0	578.0	1.8863
560.0	10.5	0.003325	16.5	560.0	1.8847
545.0	11.0	0.003409	17.0	545.0	1.8898
530.0	11.5	0.003503	17.5	530.0	1.8918
515.0	12.0	0.003620	18.0	515.0	1.8908
503.0	12.5	0.003721	18.5	503.0	1.8980
491.0	13.0	0.003820	19.0	491.0	1.9028
479.0	13.5	0.003921	19.5	479.0	1.9052
467.0	14.0	0.004021	20.0	467.0	1.9051
458.0	14.5	0.004118	20.5	458.0	1.9151
446.0	15.0	0.004261	21.0	446.0	1.9104
437.0	15.5	0.004349	21.5	437.0	1.9164
428.0	16.0	0.004421	22.0	428.0	1.9206
419.0	16.5	0.004513	22.5	419.0	1.9229
413.0	17.0	0.004630	23.0	413.0	1.9375
404.0	17.5	0.004796	23.5	404.0	1.9365
398.0	18.0	0.004864	24.0	398.0	1.9483
389.0	18.5	0.004938	24.5	389.0	1.9439
383.0	19.0	0.005048	25.0	383.0	1.9530
377.0	19.5	0.005200	25.5	377.0	1.9609
371.0	20.0	0.005295	26.0	371.0	1.9675
365.0	20.5	0.005366	26.5	365.0	1.9729
359.0	21.0	0.005452	27.0	359.0	1.9771
353.0	21.5	0.005698	27.5	353.0	1.9800
350.0	22.0	0.005949	28.0	350.0	1.9989
344.0	22.5	0.006108	28.5	344.0	1.9997

Tabela 2.5: Dados para recalculer a Espessura do filme e o Índice de Refração do vidro $10\text{Bi}_2\text{O}_3 - 60\text{PbO} - 22\text{GeO}_2 - 8\text{B}_2\text{O}_3$

Bibliografia

- [1] R. Swanepoel J. Phys. E: Sci. Inst., 16 (1983) 1214.
- [2] E. Kordes, Z. Phys. Chem. B44, (1939) 249.
- [3] S. H. Wemple, J. Chem. Phys., 67 (1977) 2151.

Parte III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Sistema de Vidros $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$

Diferentes sistemas de vidros podem ser pesquisados na procura de incrementar as propriedades não lineares introduzindo uma grande variedade de modificadores no mesmo. Para o caso de vidros óxidos, altos índices de refração linear e não linear podem ser encontrados em sistemas contendo cations grandemente polarizaveis, conforme já vimos na parte introdutória.

Dentre estes, os metais de transição, são elementos conhecidos que também incrementam o índice de refração. Eles mostram uma alta polarizabilidade e formam unidades estruturais que geralmente são diferentes da estrutura tetraedral do silício.

Porém, são exatamente estes ions, tais como Ti^{4+} , Nb^{5+} e Tl^{4+} , que apresentam fortemente, a polarizabilidade linear e não linear como mostrado por Lúnes[7].

Este sistema de vidros motivo de nossa pesquisa foi estudado pelo fato do mesmo apresentar em sua estrutura um elemento de transição típico com alta valência como o é o TiO_2 .

3.1.1 Observações Gerais sobre os Vidros

Os vidros apresentaram-se transparentes, incolores e livres de bolhas. Porém estes aspectos ocorrem apenas quando obtemos amostras com espessuras menores que 1,5 mm, devido a uma forte tendência à cristalização apresentada por esses vidros. Amostras mais espessas tornam-se opacas e com coloração amarela.

3.1.2 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-x para as amostras pulverizadas são apresentados na figura 3.1. O halo na região de $2\theta = 28^\circ C$ indica a presença de uma fase vítrea. A curva 1 referente ao TBZB - 1 é semelhante às curvas do TBZB - 2 ao TBZB - 5, e a curva 6 referente ao TBZB - 6 mostra a presença de picos definidos sobre o halo, mostrando duas fases: amorfa e cristalina; sendo denominado de vitro-cerâmica.

3.1.3 Espectros de Absorção.

A figura 3.3 ilustra o espectro de absorção para as lâminas de vidro. Esses vidros apresentaram-se transparentes na região de 335 a 900nm. Observam-se variações no "cut-off" em função da concentração de TiO_2 e BaO , como mostra a figura 3.2

3.1.4 Espectros Infravermelhos

Os espectro infravermelho dos vidros são apresentados na figura 3.4. Podemos notar uma banda larga de absorção na região de $3400cm^{-1}$, devido a presença de grupos OH e duas bandas na região de 2500 e $2200cm^{-1}$.

Os espectros das amostras pulverizadas, estão ilustrados na figura 3.5,

As barras no topo desta figura mostram as regiões de número de onda onde TiO_4 e TiO_6 apresentam absorções. Pode-se notar que os vidros TBZB mostram fortes absorções em $550 - 650 cm^{-1}$ e $700 - 750 cm^{-1}$, respectivamente. Estes números de

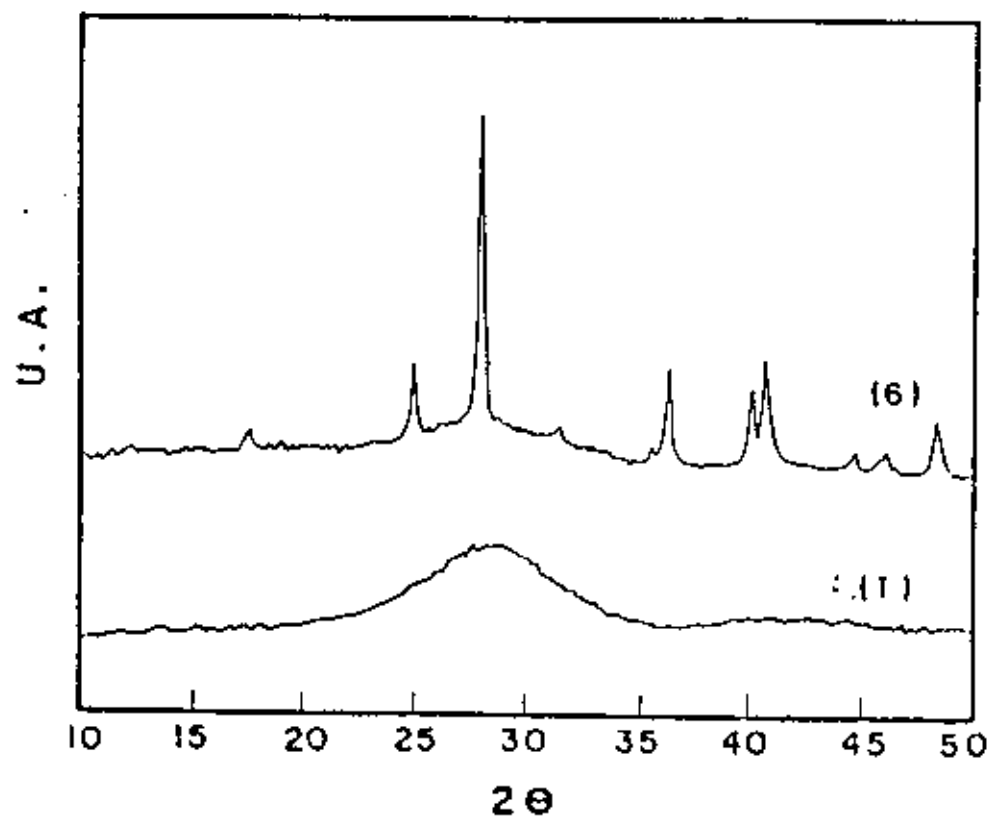


Figura 3.1: Difratogramas de raios-X dos vidros do sistema $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$, nas quais o (1) representa 5 composições e o (6) a fase cristalizada deste sistema.

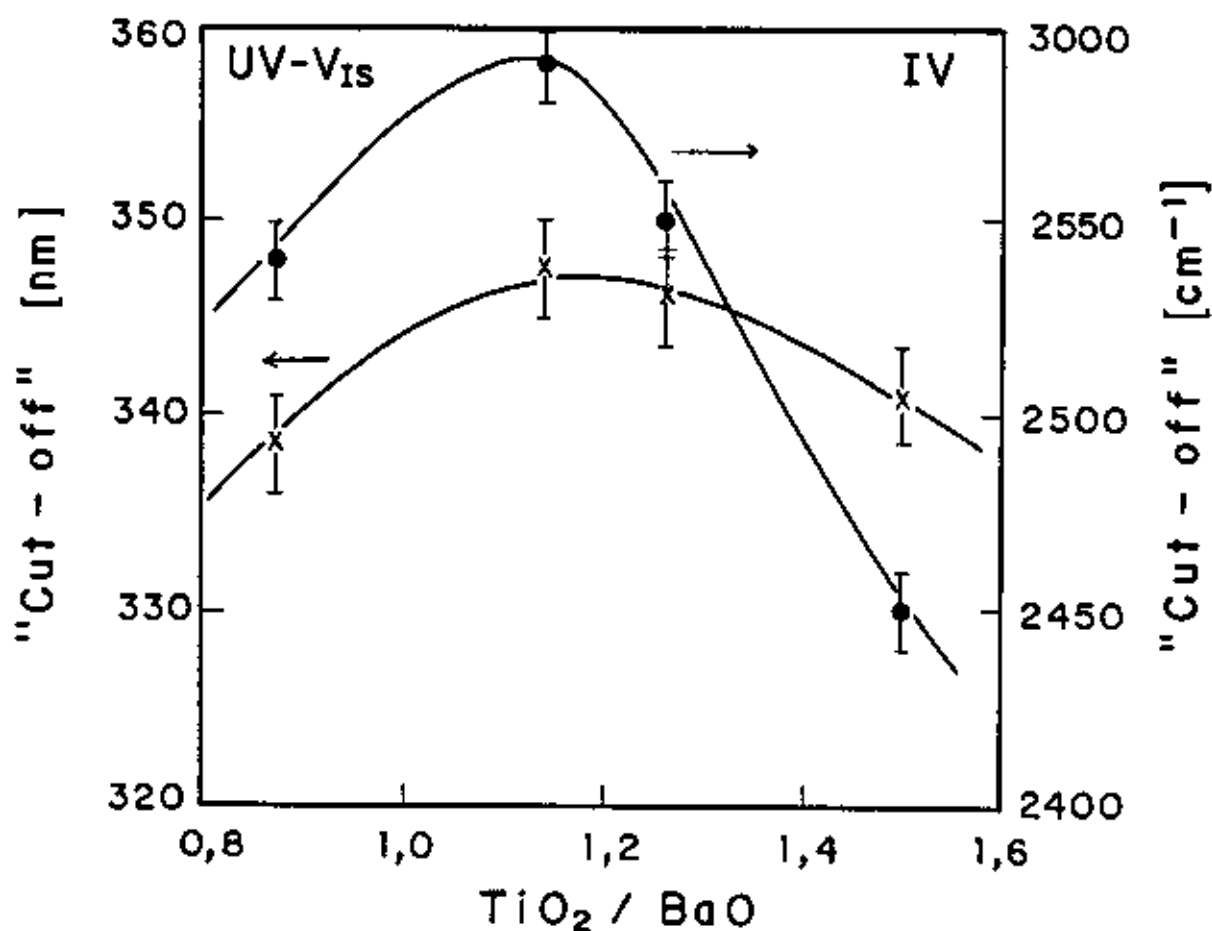


Figura 3.2: Curvas dos "cutt off" UV-Vis e Infravermelho dos vidros do sistema $\text{TiO}_2\text{-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3$, em função da razão $\text{Mol\%TiO}_2/\text{Mol\%BaO}$

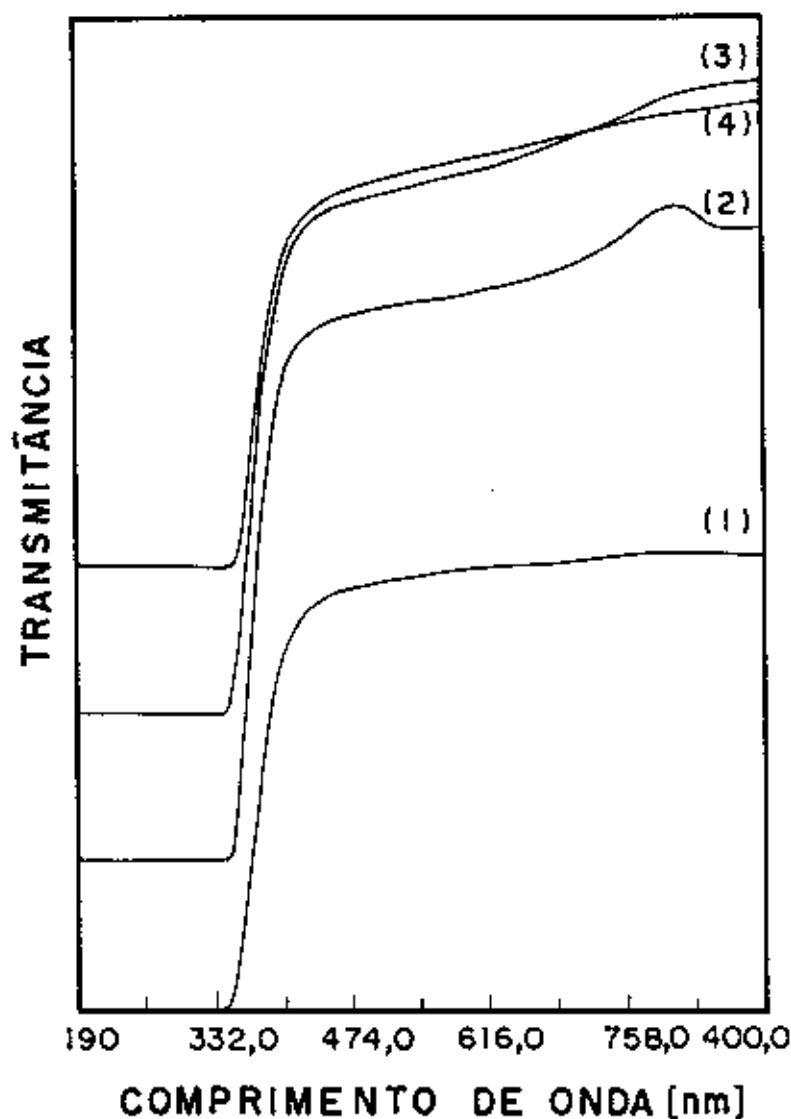


Figura 3.3: Espectros de absorção dos vidros do sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$, onde, mostra - se o deslocamento do "cut off" desses vidros

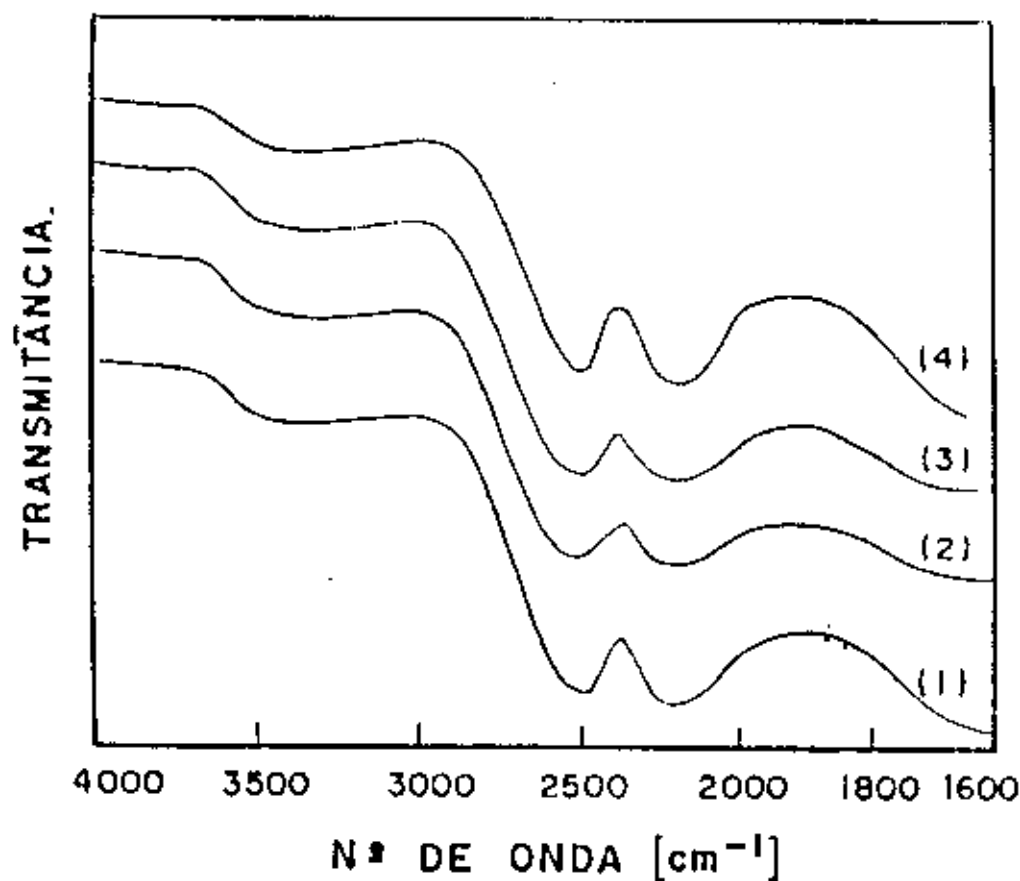


Figura 3.4: Espectros Infravermelhos de lâminas dos vidros do sistema $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

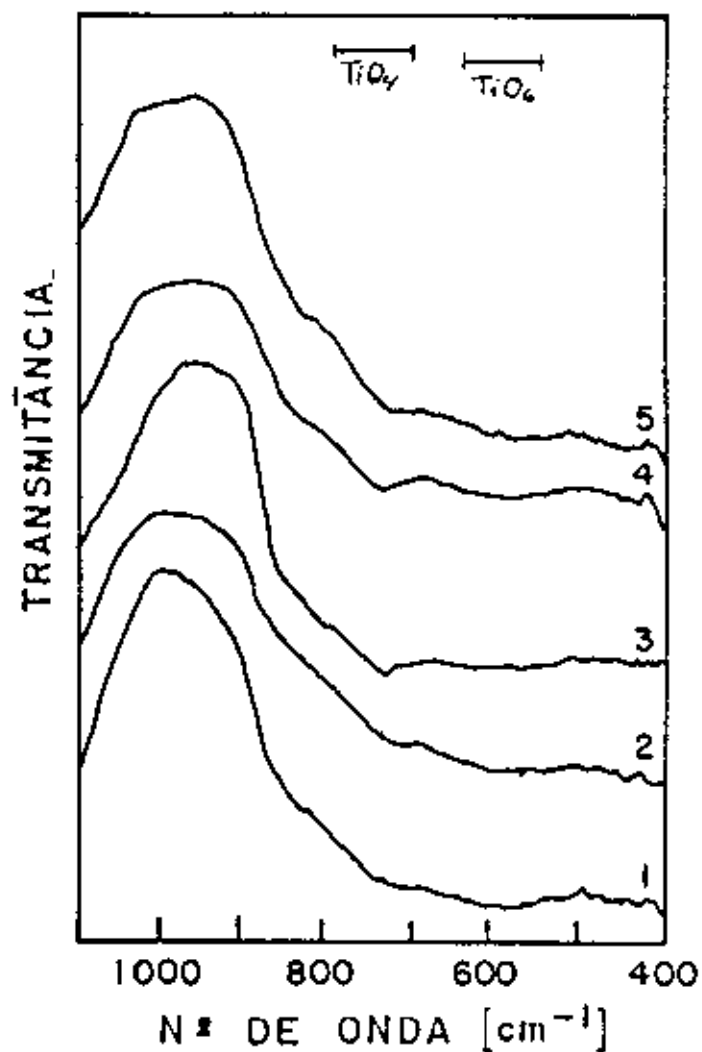


Figura 3.5: Espectros Infravermelhos de pó dos vidros do sistema $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

onda estão localizados nas regiões das absorções características do TiO_4 e TiO_6 . Então pode ser especulado que a maioria dos íons TiO^{4+} estão presentes nestes vidros e se coordenam tetraedricamente e octaedricamente com os íons O^{2-} , respectivamente.

O “cut-off” desses vidros nesta região também varia com a concentração, como mostra a figura 3.2. Isto pode ser interpretado como uma mudança no comportamento estrutural do vidro, pois o IV “cut off” passa por uma frequência mínima para a razão TiO_2/BaO em torno de 1.50[1].

3.1.5 Densidade e Índices de Refração

Observamos um máximo nas curvas de densidade e índice de refração na razão TiO_2/BaO em torno de 1.5. Neste sentido a literatura informa que a mudança nos máximos das curvas destas propriedades significa uma mudança do número de coordenação de tetraedral para octaedral[2]. Este comportamento é ilustrado na figura 3.6.

3.1.6 Dilatometria

Podemos observar que as propriedades como “soft point” dilatométrico (soft point), temperatura de transição vítrea T_g e o coeficiente de expansão térmica apresentam máximos nas curvas. Podemos notar na figura 3.7 que a temperatura de amolecimento dos vidros (e consequentemente a viscosidade a temperatura constante) no começo aumenta com a concentração de TiO_2 , alcança um máximo e logo diminui com o aumento adicional de TiO_2 . Por outro lado, o coeficiente de expansão térmica linear no começo diminui com o aumento da concentração de TiO_2 , inverte e tende a aumentar com o aumento da concentração de TiO_2 . A temperatura de transição vítrea apresenta um comportamento anômalo. A tendência das curvas nas figuras 3.6 e 3.7 indica que o Ti^{4+} exibe um comportamento anômalo neste sistema no qual provoca o enfraquecimento global da estrutura vítrea com altas concentrações deste elemento.

Esta anomalia pode ser explicada pelo fato de que o Ti^{4+} pode existir com coordenação tetraédrica ou octaédrica, dependendo do ambiente químico do vidro[3].

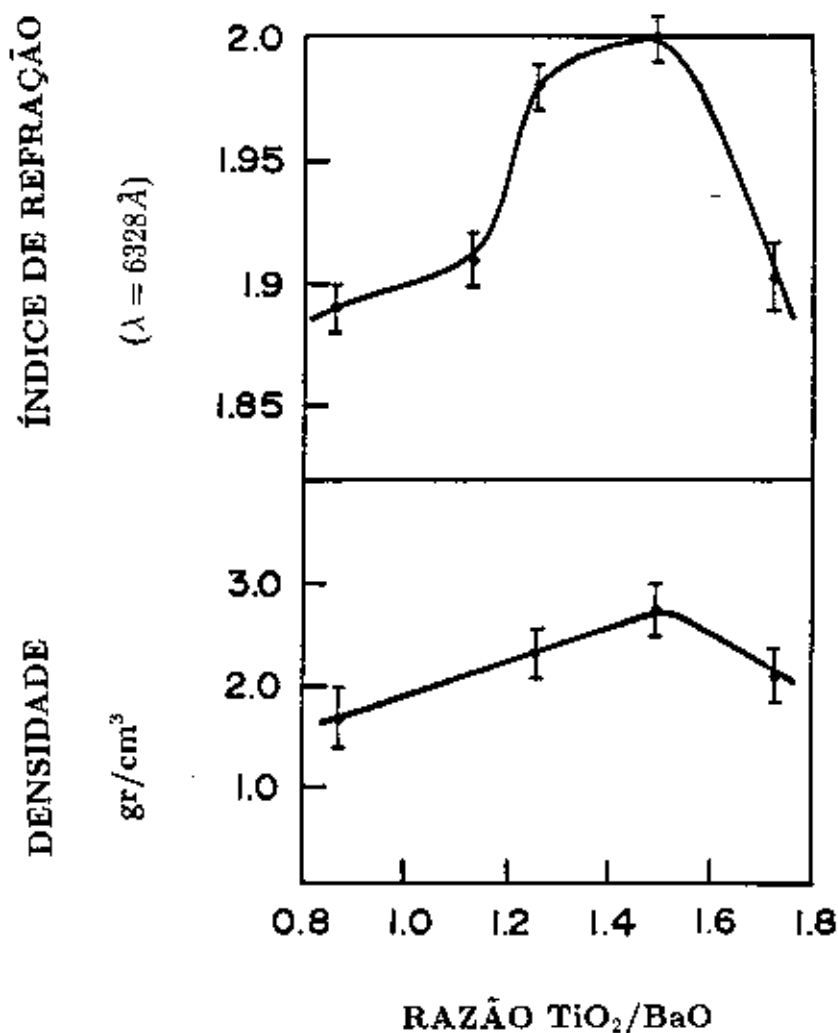


Figura 3.6: Índice de refração em função da razão TiO_2/BaO dos vidros do sistema $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

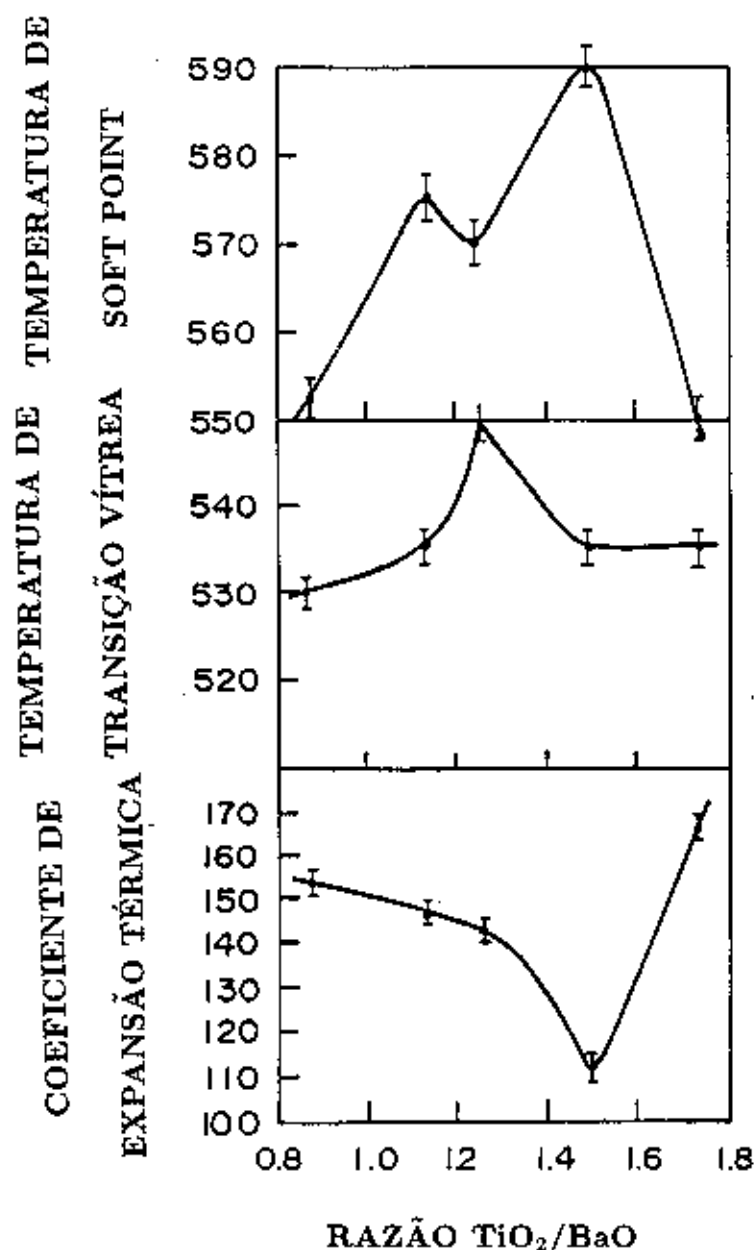


Figura 3.7: Temperatura de Amolecimento ("soft point"), Transição Vítreia e Coeficiente de expansão Térmica em função da razão TiO_2/BaO dos vidros do sistema $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

3.1.7 Volume e Refração Molar

A anomalia observada é o resultado direto do pronunciado efeito de empacotamento que rompe a estrutura dos íons de TiO^{4+} no sistema. Isto é demonstrado pela figura 3.8 na qual V_o , o volume por mol de oxigênio, é graficado em função da concentração TiO_2/BaO . Pode ser observado desta figura que o aumento de TiO_2 provoca uma contração global de volume, resultando uma melhor simetria de forças de ligação devido a eliminação de oxigênios não ligados pelos íons Ti^{4+} . É evidente que um empacotamento dos íons no sistema tende a aumentar a densidade e o índice de refração, enquanto que um empacotamento menos compacto dos íons tende a diminuí-los. Depois de uma razão TiO_2/BaO igual a 1.5 observamos mudança na direção da curva, onde o íon TiO^{4+} inverte de uma coordenação 4 à coordenação normal 6 para formar grupos TiO_6 que também fazem parte da rede.

Isto explica o relativo enfraquecimento da estrutura indicada por uma rápida diminuição do "soft point", densidade, índice de refração e aumento do coeficiente de expansão térmica, etc.

O máximo da densidade e subsequente mínimo do volume molar é explicado a seguir. A rede vítrea do TiO_2 inicialmente com número de coordenação ou íons TiO^{4+} muda de 4 a 6, isto é, íons TiO^{6+} . Esta mudança acomoda os íons O^{2-} o mais próximo uns dos outros na rede vítrea ou rede formadora de vidro. O agrupamento octaedral apresenta maior densidade de empacotamento que o tetraedral, assim é observado um aumento na densidade. Este aumento continua até que a rede não pode mais acomodar octaedros adicionais sem distorção da rede e a formação de oxigênios não ligados. Este comportamento abre a rede, diminui a densidade, e provoca assim causa o máximo na densidade. A formação de agrupamentos TiO_6 ocorre mesmo antes de atingir este máximo na densidade.

Podemos notar que, a refração por mol de oxigênio calculado dos dados de índice de refração e graficada em função da razão TiO_2/BaO na figura 3.9 é uma medida da média de deformação dos íons e é idêntica a polarização eletrônica, desde que n_o seja medido na faixa da luz visível. A curva indica que a polarização eletrônica diminui com o aumento da concentração de TiO^{4+} , mas, na razão TiO_2/BaO igual a 1.5 ocorre um mínimo, similar ao ocorrido com a densidade.

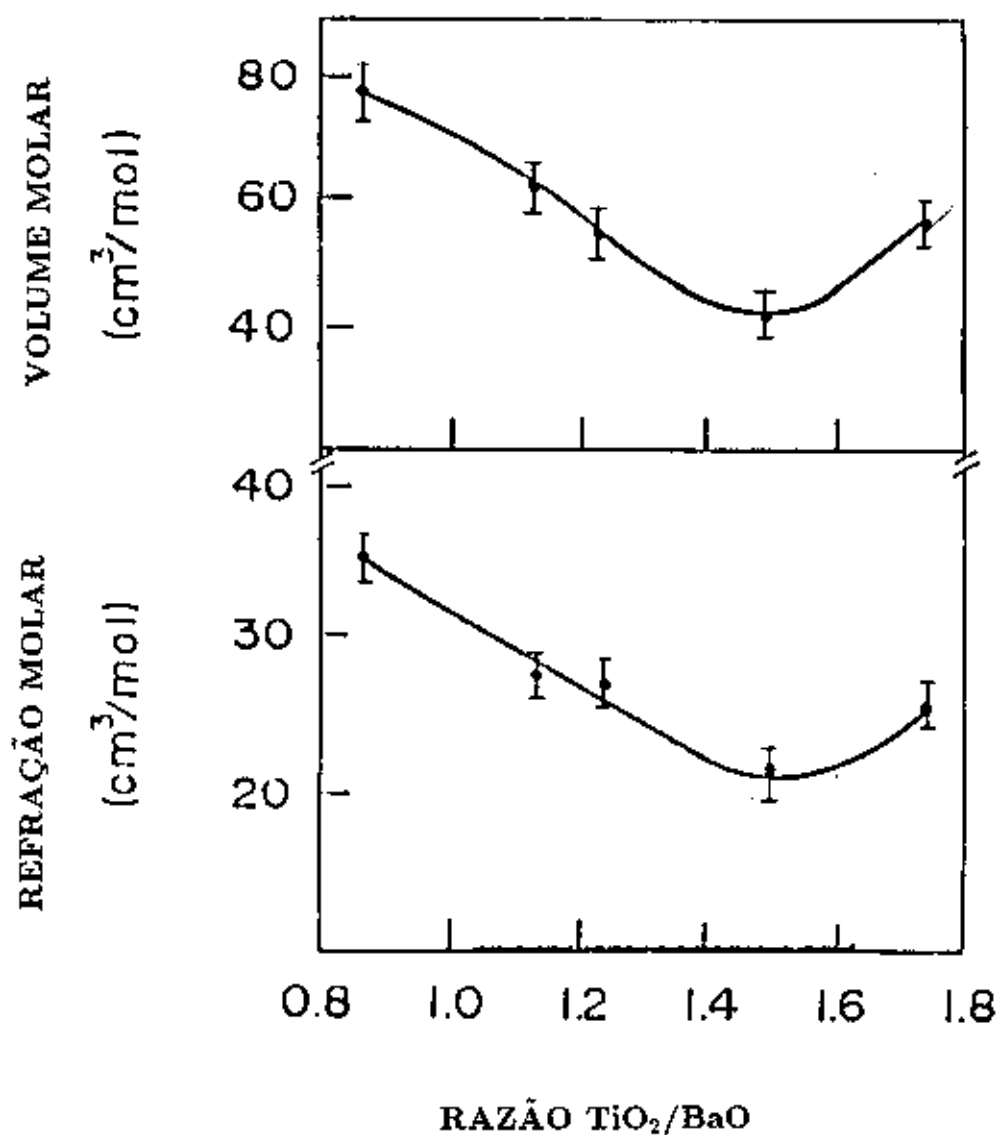


Figura 3.8: Volume e Refração Molar em função da razão TiO_2/BaO dos vidros do sistema $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

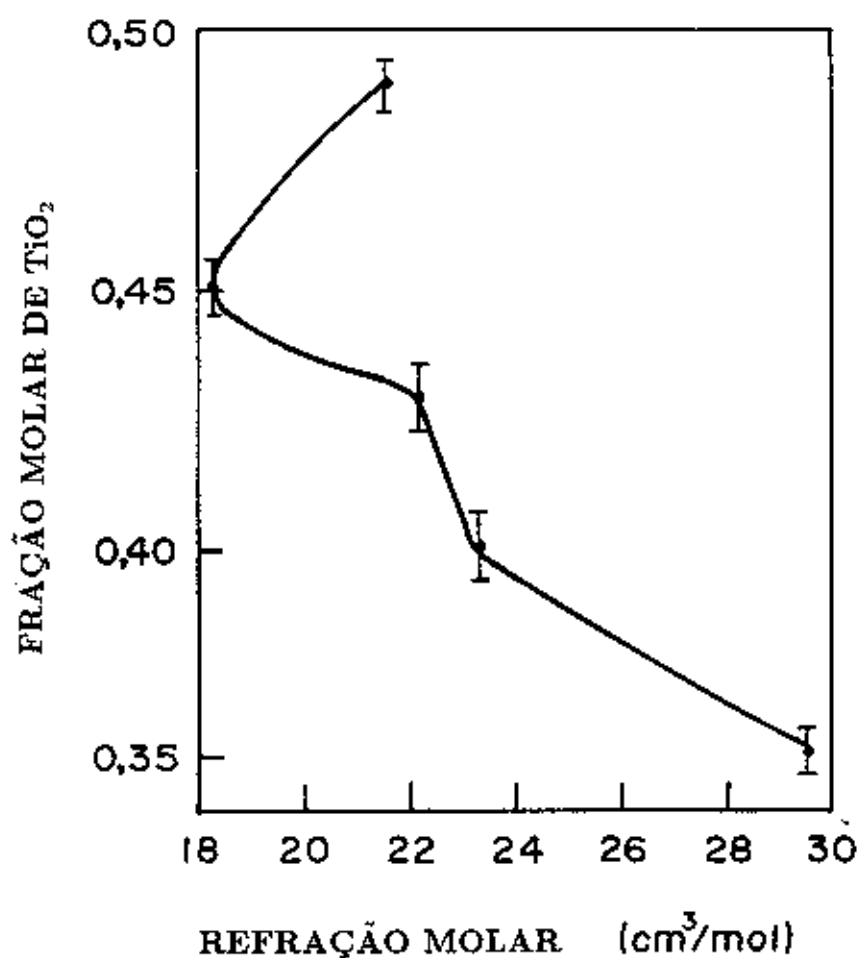


Figura 3.9: Dependência da Refração Molar em função da razão TiO_2/BaO para o sistema de vidros TBZB

3.1.8 Comportamento Térmico do índice de refração

Com um tratamento térmico dos vidros na faixa de temperatura em torno de $600 - 625^{\circ}\text{C}$, observamos uma mudança do índice de refração com uma taxa que aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. Este efeito é mostrado na figura 3.10. A explicação para este grande aumento no índice de refração com tratamento térmico, está relacionado a mudanças estruturais dentro dos vidros. Sabe-se que o TiO_2 apresenta altos índices de refração acima de 2.90. Uma explicação sobre este fato é que durante o tratamento térmico formam-se grupos estruturais dentro dos vidros muito semelhantes a algumas das formas cristalinas ou componentes do TiO_2 (como o titanato de bário, por exemplo) mas sem necessariamente produzir tais cristais.

3.2 Sistema de Vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

A importância do estudo de este sistema de vidros está na presença dos óxidos de elementos pesados, que na formação do estado vítreo seguem leis particulares não obedecendo os critérios estabelecidos por Zachariasen; a formação de vidros com elementos pesados como o PbO e Bi_2O_3 foi posteriormente explicado por Fajans e Kreidl devido ao fato da ocorrência das altas polarizabilidades dos íons destes óxidos.

Segundo a teoria de Lines os vidros óxidos de metais pesados apresentam além dos altos índices de refração, valores do Gap de Sellmeier (E_g) relativamente baixos, possibilitando que os valores dos índices de refração não linear nestes vidros sejam altos.

Encontrou-se que para produzir vidros deste sistema com índices de refração lineares maiores do que 2.0, devemos ter que:

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} \geq 65 \text{ mol } \% \quad (3.1)$$

e que para a produção de vidros livres de qualquer cristalização devemos ter:

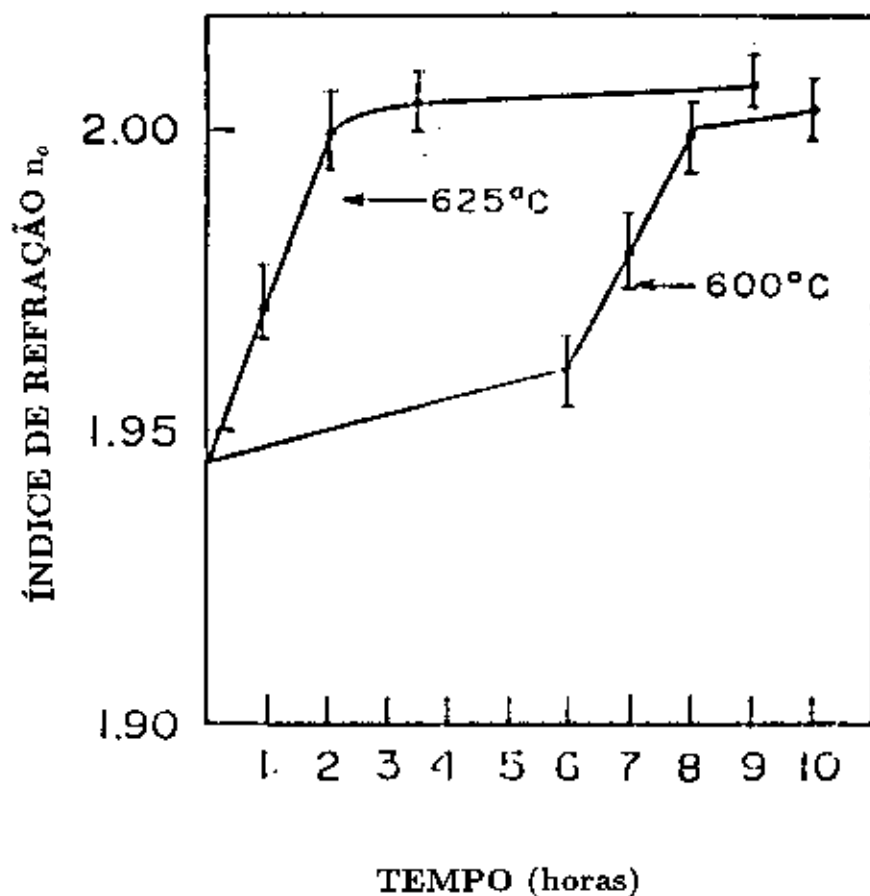


Figura 3.10: Dependência do Índice de Refração com a temperatura e o tempo de Tratamento térmico dos vidros do sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$

$$1 \leq \frac{PbO}{Bi_2O_3} \leq 6 \quad (3.2)$$

3.2.1 Observações Gerais dos vidros

Os vidros apresentaram-se transparentes com diferentes colorações do amarelo e mudando de cor nos diferentes grupos; para o caso das composições com grandes quantidades de GeO_2 as cores são mais claras, mudando a amarelos claros até amarelos escuros na medida do aumento da concentração de PbO ou Bi_2O_3 . Todas as composições apresentam uma alta homogeneidade e livres de bolha.

3.2.2 Difractogramas de raios-X

Os difractogramas de raios-X das amostras pulverizadas, mostrados nas figuras abaixo mostram espectros típicos do estado amorfo vítreo com halos apresentando máximos em diferentes regiões de 2θ entre 27° a 30° ; pode-se notar as diferenças das intensidades nessa região nos diferentes grupos de vidros; as intensidades do halo central sofrem mudanças, aumentam em algumas composições dependendo do aumento da concentração de PbO e Bi_2O_3 , indicando diferenças na estrutura destes vidros.

Para o grupo de vidros onde estão fixos B_2O_3 e GeO_2 , também onde PbO e GeO_2 estão fixos, o valor do ângulo $2\theta = 28^\circ$ apresentam intensidades pequenas; para o caso do grupo onde as composições de B_2O_3 e Bi_2O_3 estão fixos, o halo central sofre pequenos deslocamentos de aproximadamente $27,5^\circ$ a $29,5^\circ$, observando-se também, que as intensidades nesses valores aumentam com maior concentração de PbO ; por outro lado, para o grupo de vidros onde estão fixos PbO e B_2O_3 , observamos o halo central em $2\theta = 29^\circ$ com intensidades crescentes com o aumento da concentração de Bi_2O_3 .

As figuras 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14 ilustram as curvas da difratometria de raio - X de todos os vidros destas famílias. Podemos notar a ausência de qualquer pico indicativo de produção de fase cristalina.

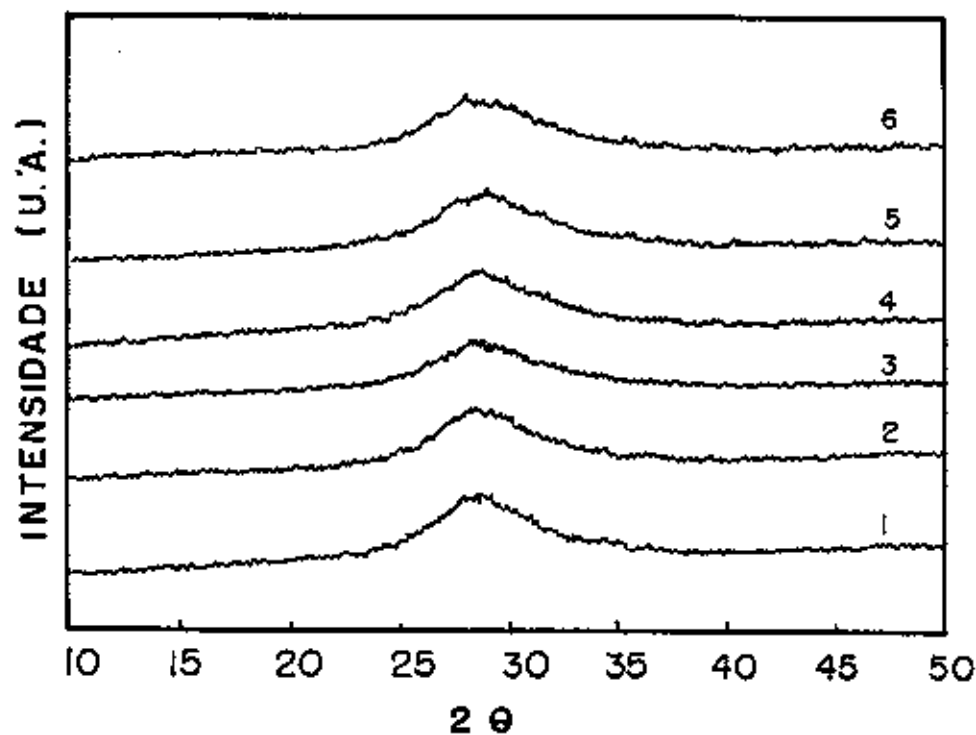


Figura 3.11: Difratometria de raios-X do sistema de vidros $Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

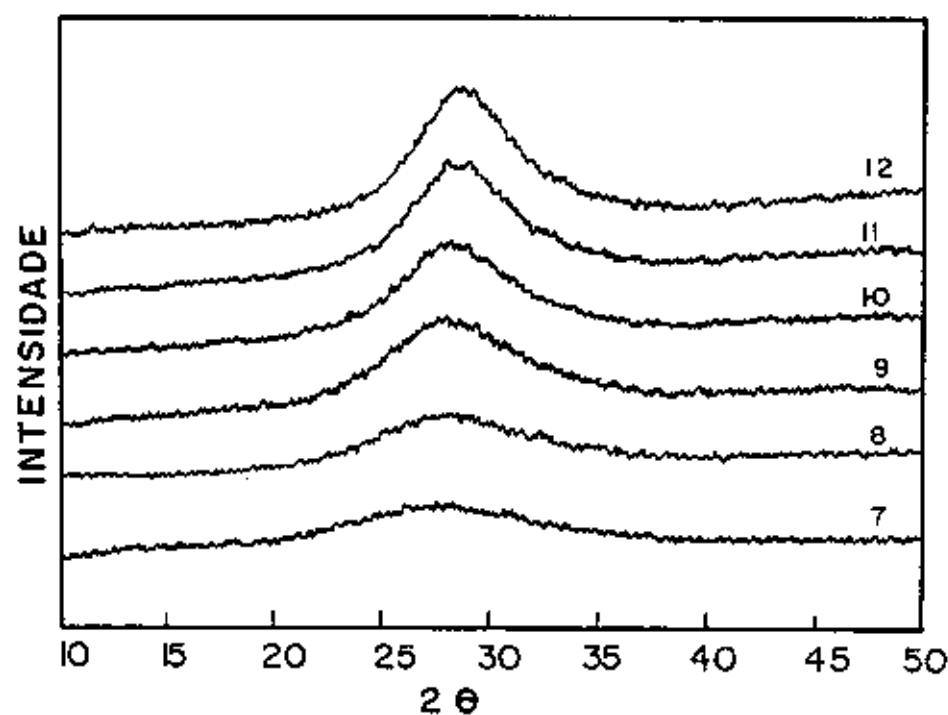


Figura 3.12: Difractometria de raios-X do sistema de vidros Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

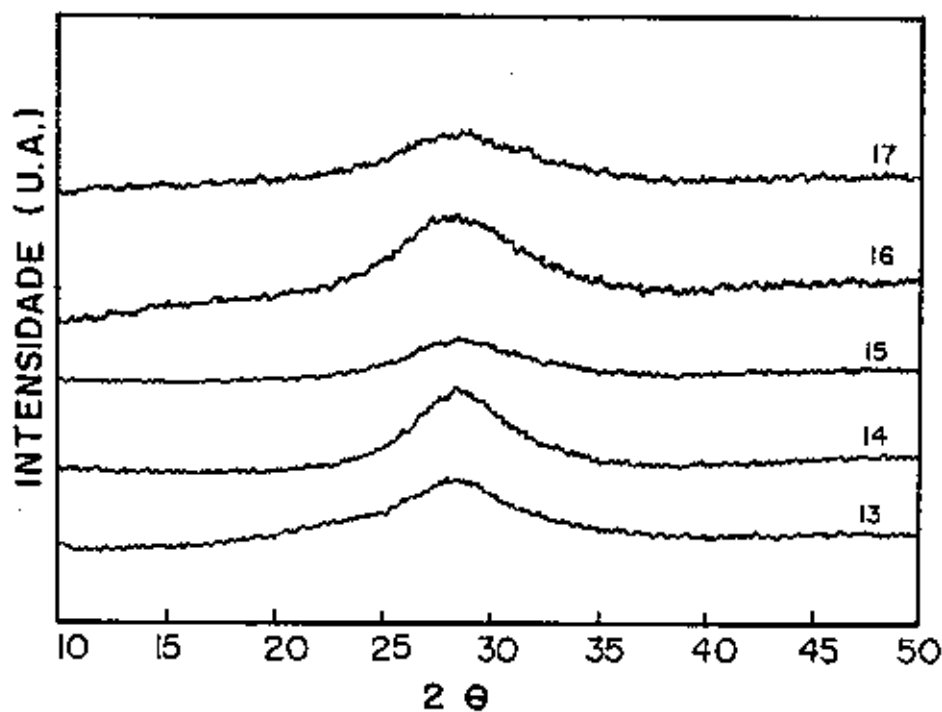


Figura 3.13: Difractometria de raios-X do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2

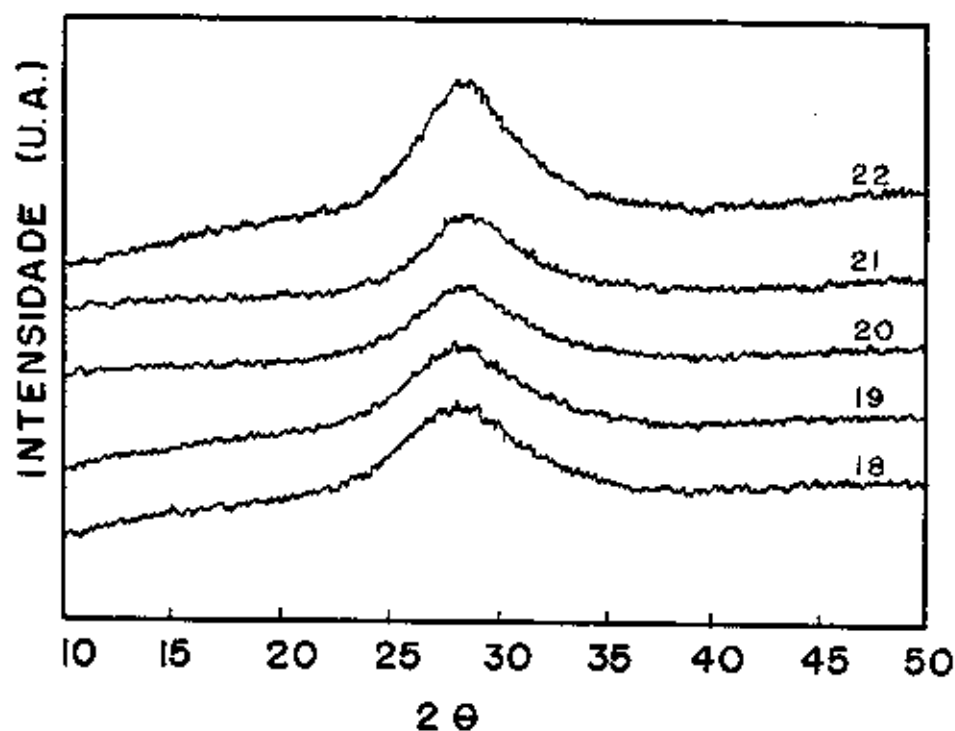


Figura 3.14: Difratometria de raios-X do sistema de vidros Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2 mantendo fixos B_2O_3 e PbO

3.2.3 Dilatometria

As temperaturas de transição vítrea e de amolecimento ("soft point") estão ilustradas nas figuras 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18.

T_g e T_d decrescem com a concentração de Bi_2O_3 e PbO para todas as composições estudadas conforme o ilustram as figuras 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, respectivamente.

Variando de $370^\circ C$ a $305^\circ C$ e de $395^\circ C$ a $320^\circ C$, respectivamente, quando se mantem fixos PbO e B_2O_3 ; de $355^\circ C$ a $337^\circ C$ e de $325^\circ C$ a $322^\circ C$, respectivamente, quando se mantem fixos B_2O_3 e GeO_2 ; de $465^\circ C$ a $305^\circ C$ e de $425^\circ C$ até $290^\circ C$, respectivamente, quando se mantem fixos Bi_2O_3 e B_2O_3 ; e de $290^\circ C$ a $368^\circ C$ e $275^\circ C$ a $327^\circ C$, respectivamente, quando se mantem fixos GeO_2 e PbO .

O coeficiente de expansão linear térmica (α) mostra anomalias de acordo com as figuras 3.19, 3.20, 3.21, 3.22.

Estes resultados podem ser explicados em termos do progressivo aumento de óxidos que eliminam a presença de íons O^{2-} não ligados, produzidos pela despolimerização dos óxidos GeO_2 por Bi_2O_3 no sistema de vidros deixando a uma melhor simetria de forças dentro da rede de vidros[4]. Entretanto para os sistemas de vidros em que mantem fixos B_2O_3 e GeO_2 alem de Bi_2O_3 e B_2O_3 (figuras 3.19 e 3.20) podemos observar anomalias indicativo de que para estas faixas de composições devem estar ocorrendo mudanças no número de coordenação dos respectivos íons que variamos nos vidros[6], ou dizendo de outra forma: As anomalias observadas para o coeficiente de expansão linear térmica (α) podem ser associadas a mudanças na estrutura destes vidros.

Estas tendencias são esperadas se considerarmos que grupos BiO_6 e GeO_6 estão presentes na estrutura de vidros e agem como formadores de rede[5].

3.2.4 Densidade

As figuras 3.23, 3.24, 3.25 e 3.26 ilustram os dados da densidade.

Podemos observar que dependendo da faixa de composição dos vidros preparados,

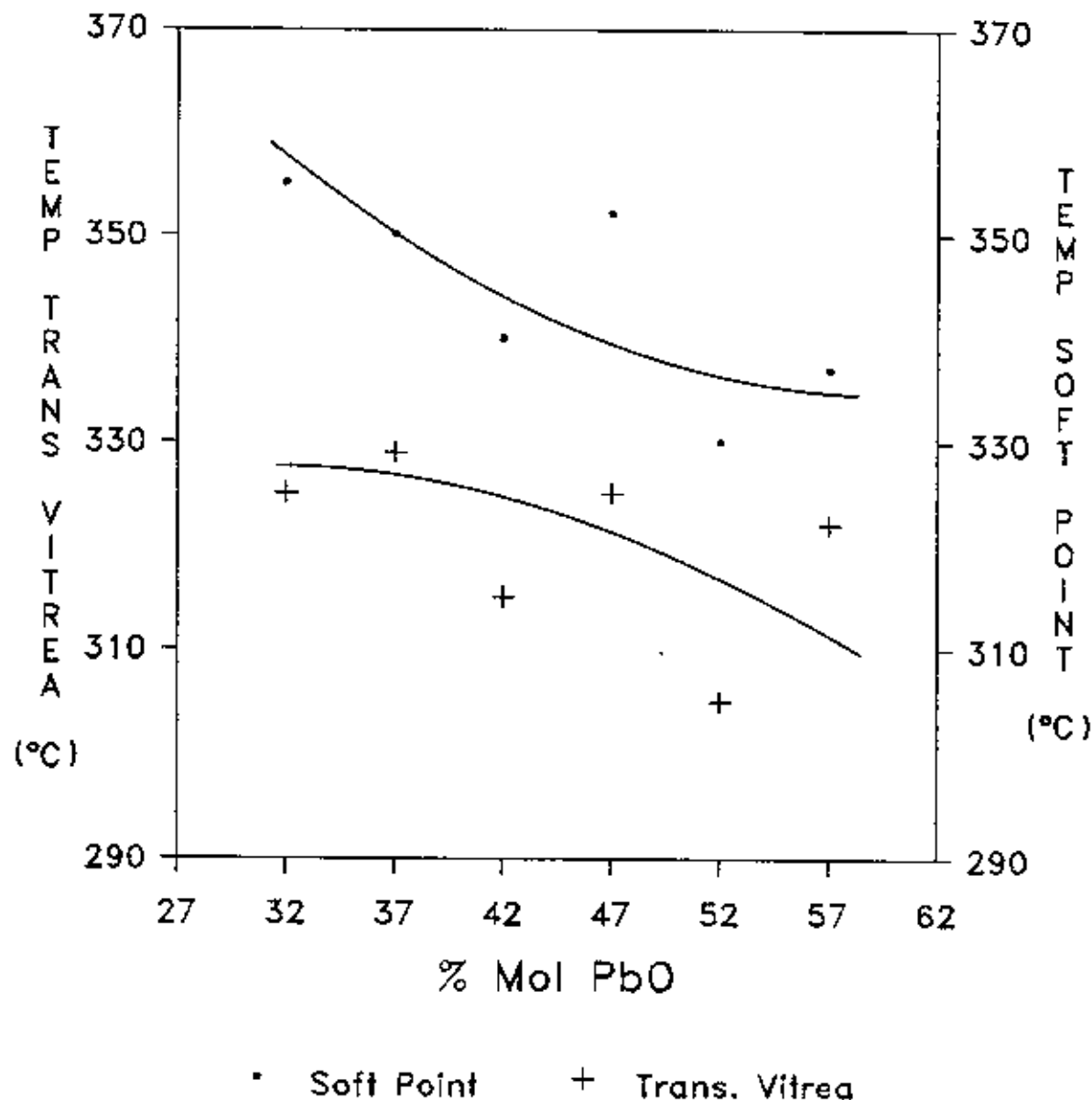


Figura 3.15: Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

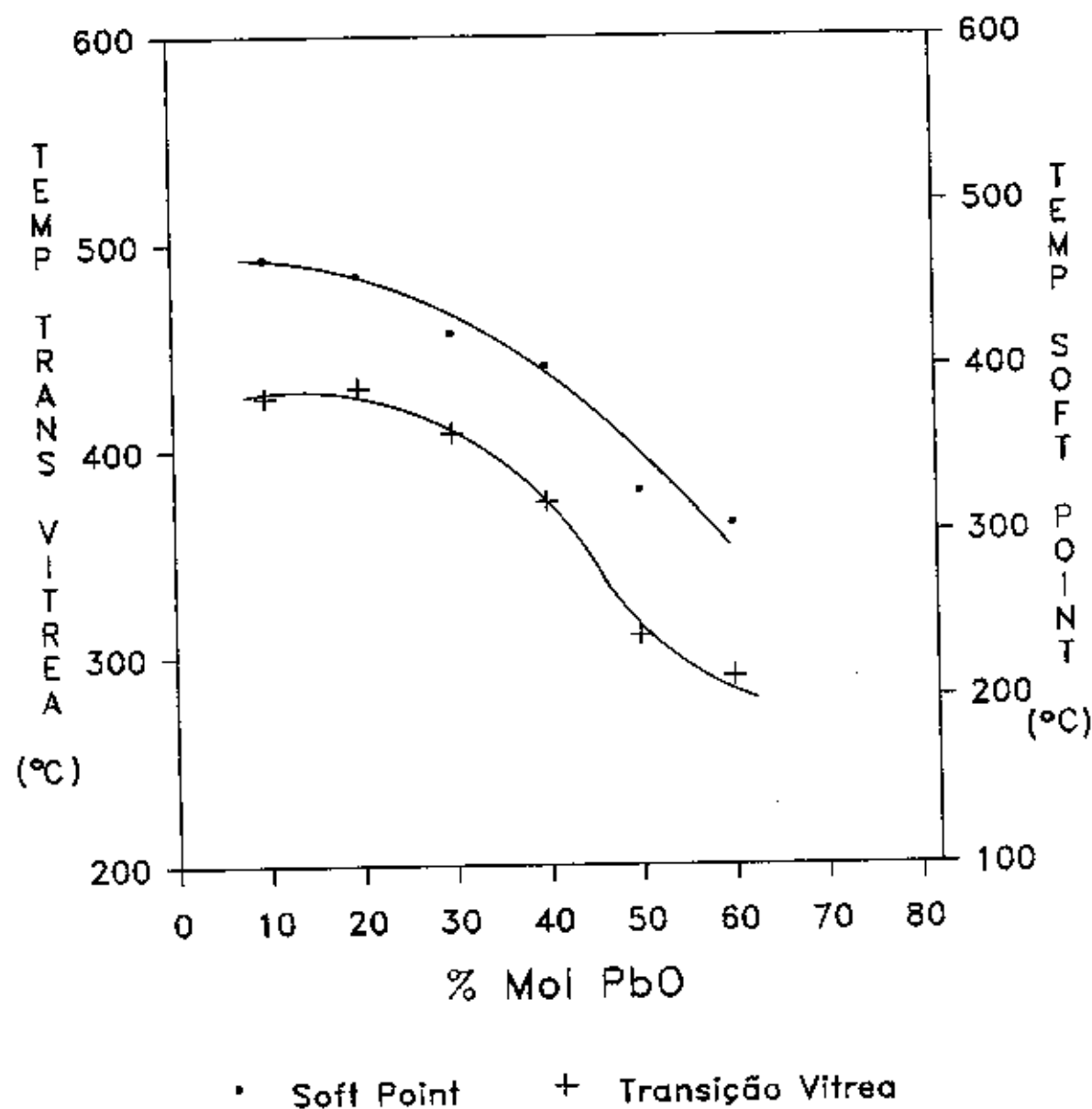


Figura 3.16: Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

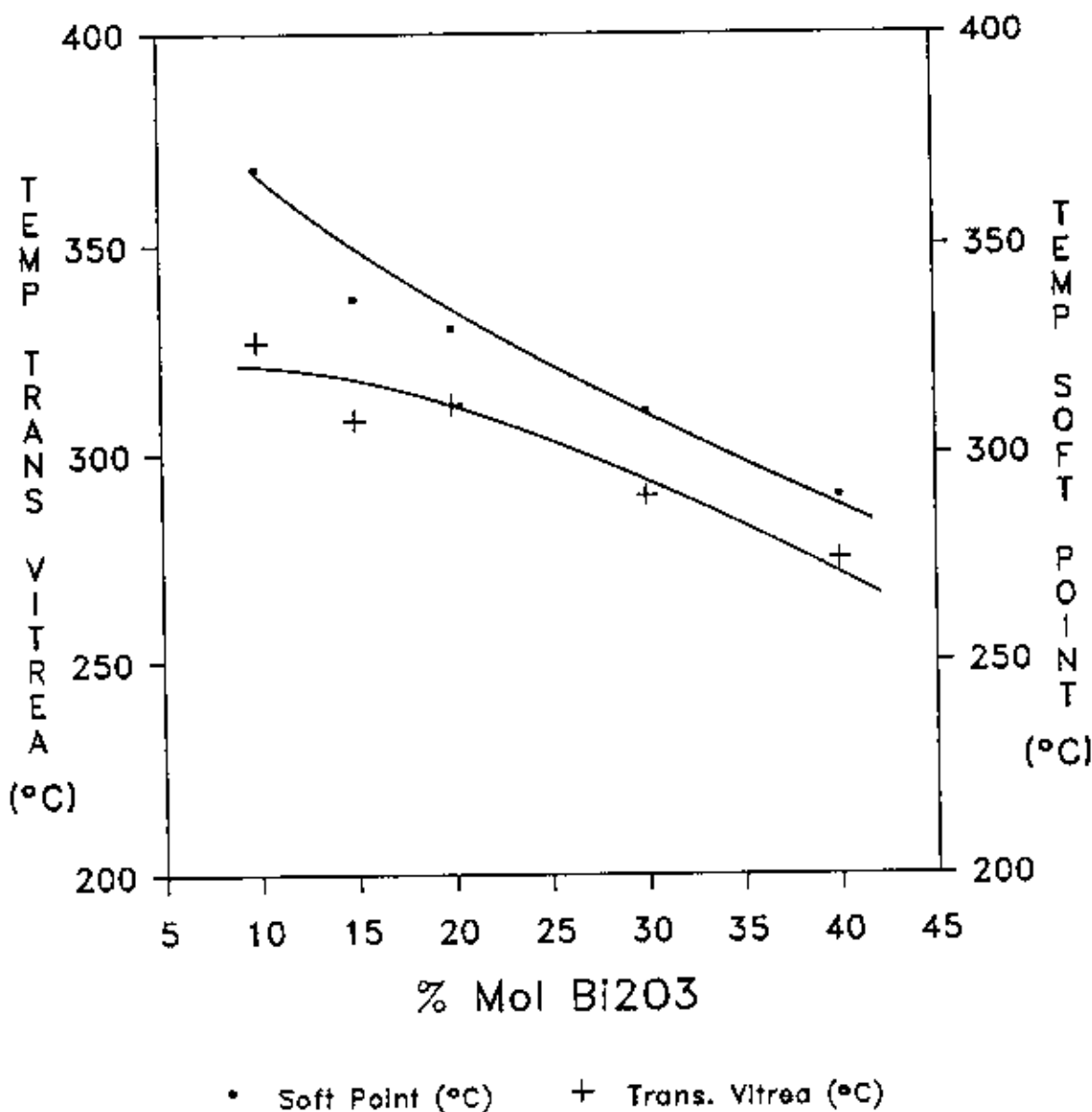


Figura 3.17: Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de Bi₂O₃ do sistema de vidros Bi₂O₃ - PbO - B₂O₃ - GeO₂ mantendo fixos PbO e GeO₂

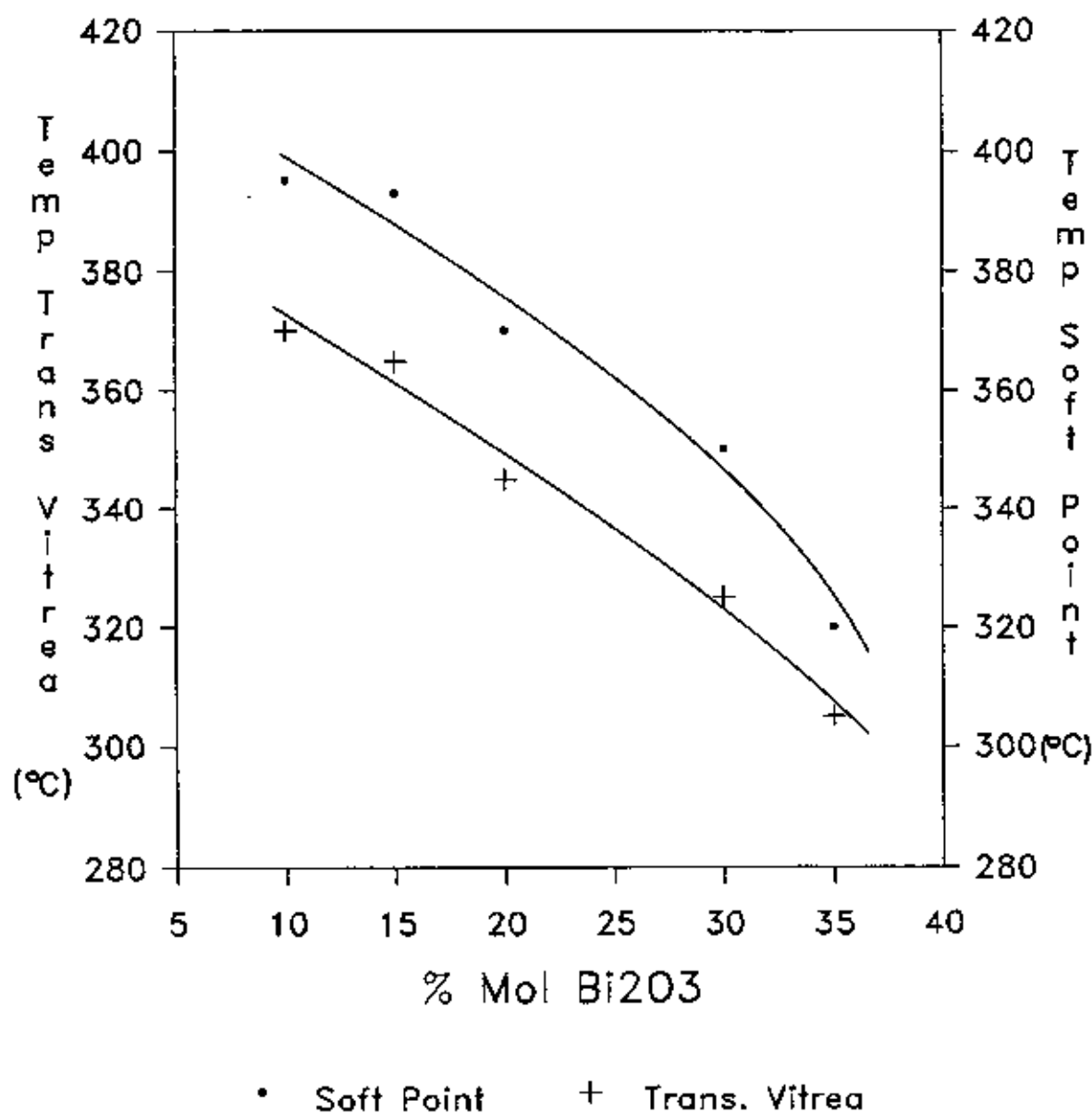


Figura 3.18: Temperaturas de transição Vítrea e amolecimento em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

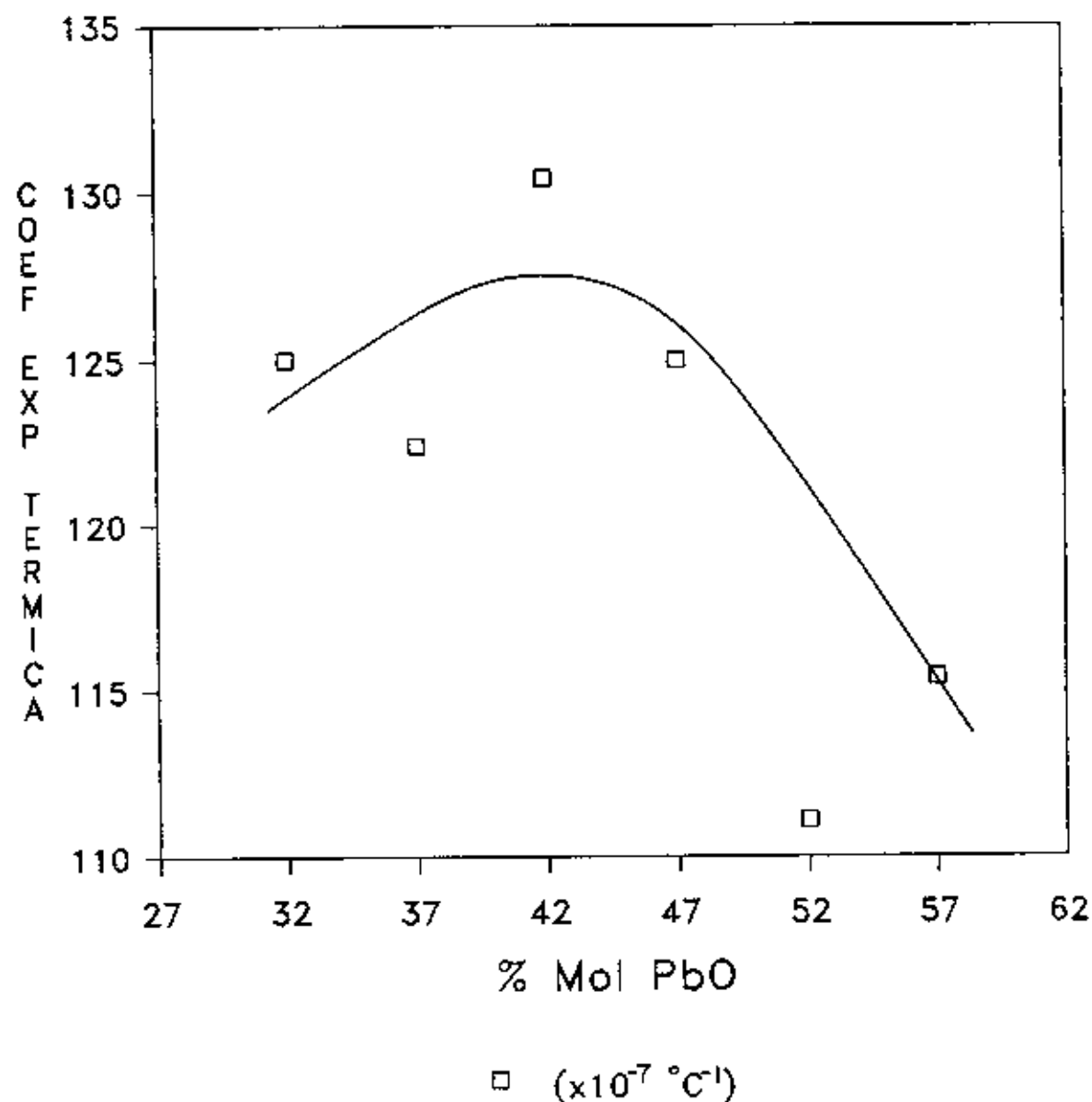


Figura 3.19: Coeficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

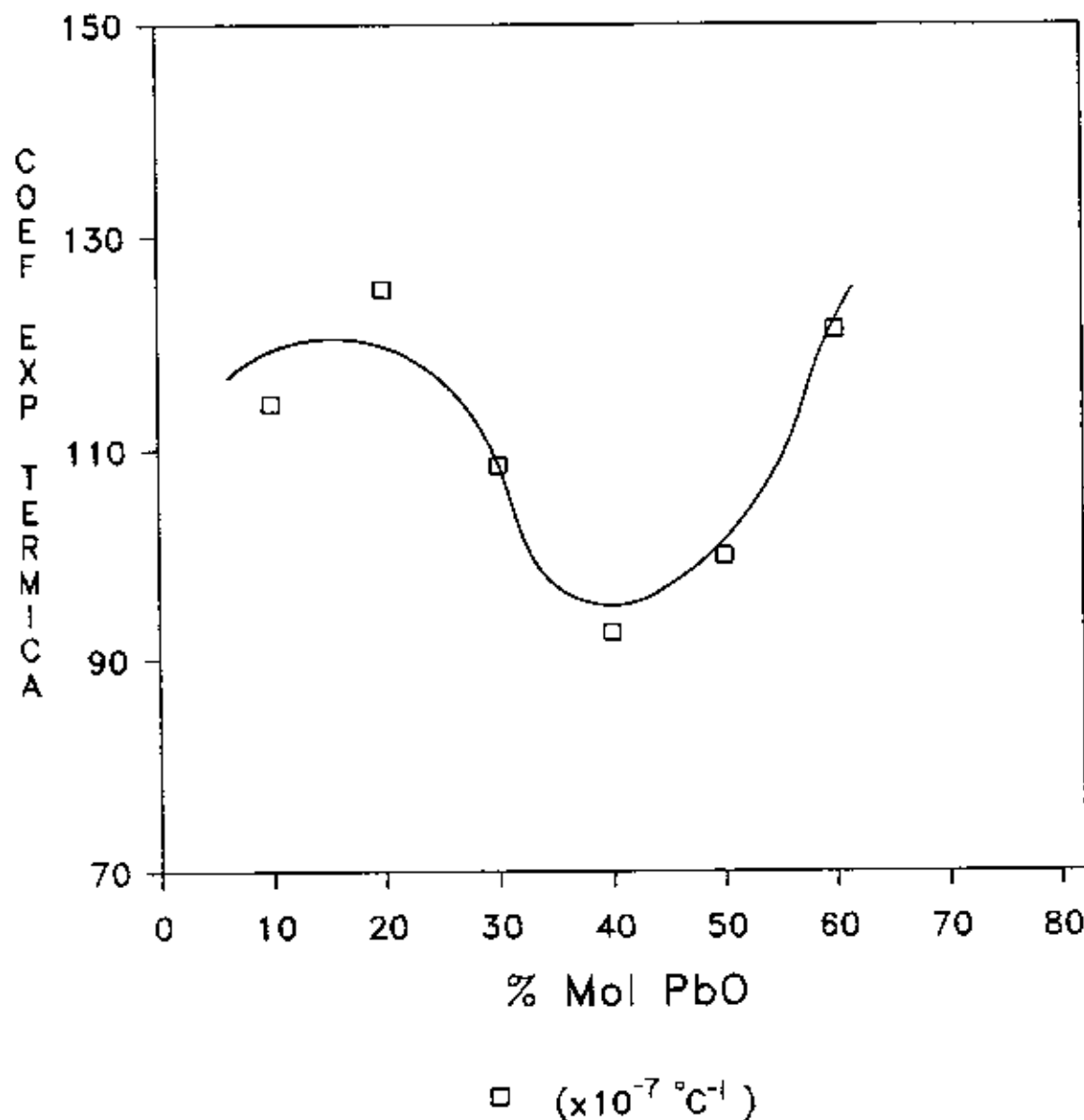


Figura 3.20: Coeficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

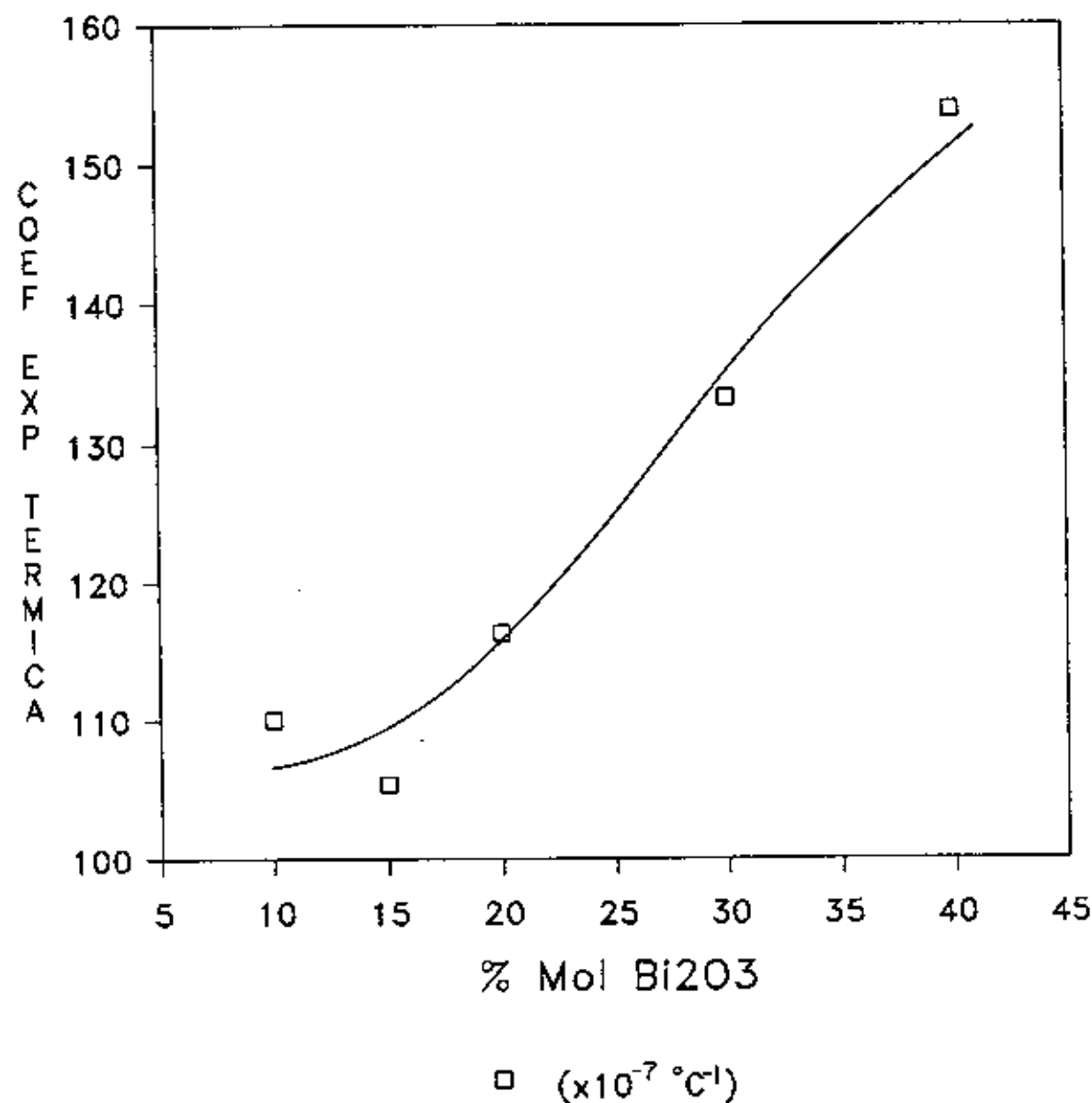


Figura 3.21: Coeficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos GeO_2 e PbO

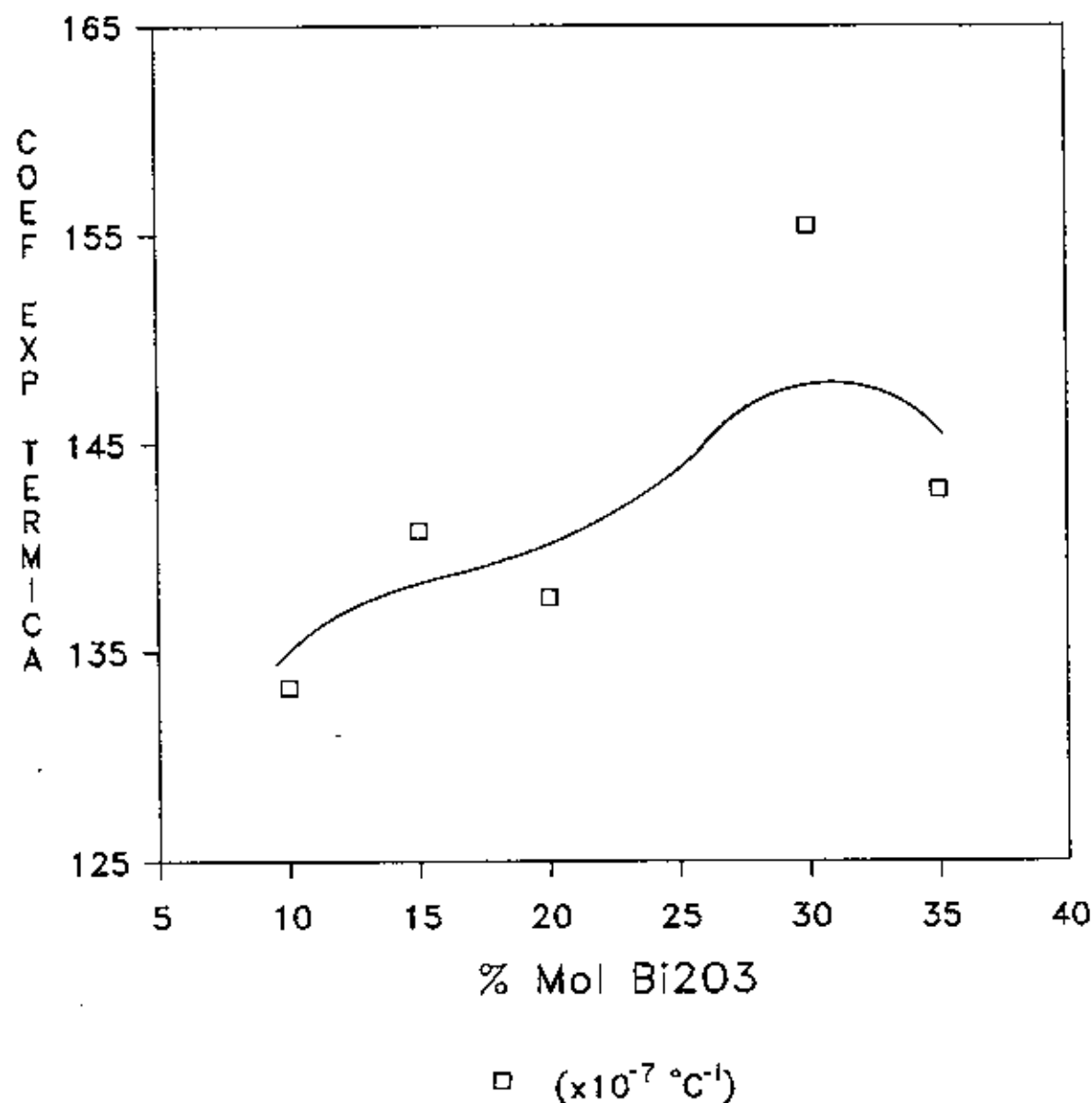


Figura 3.22: Coeficiente de expansão térmica em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

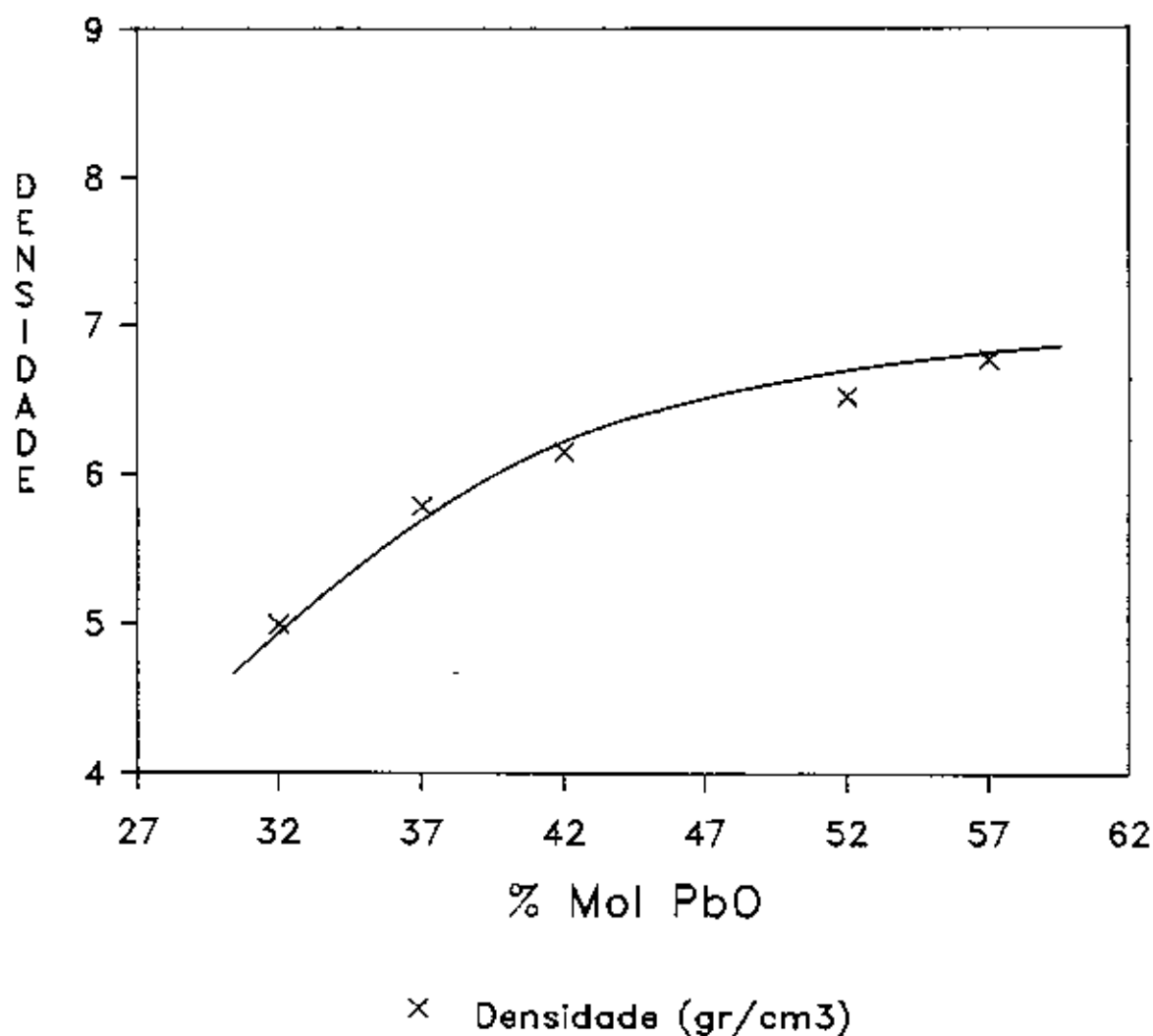


Figura 3.23: Densidade em gr/cm^3 em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

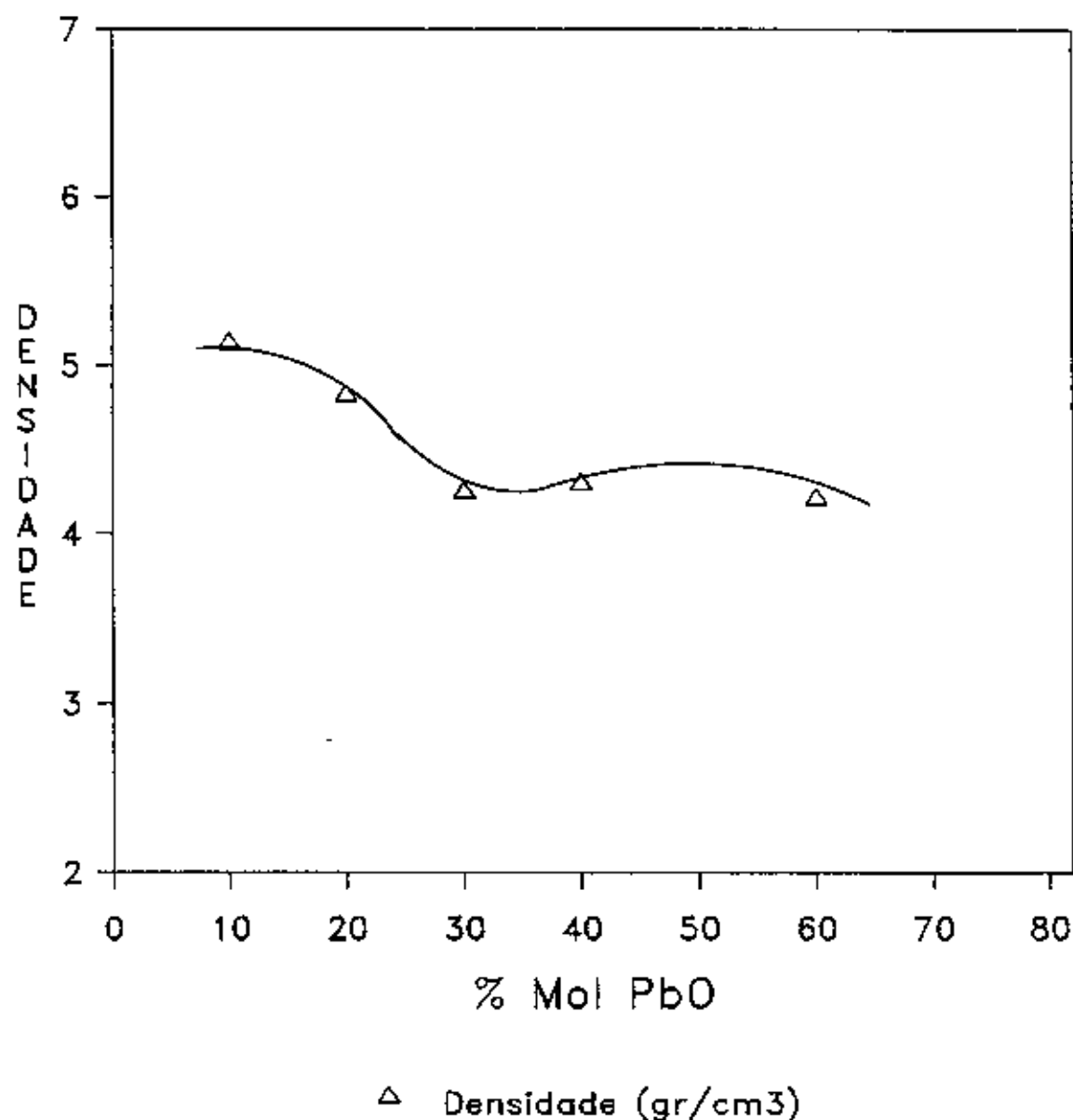


Figura 3.24: Densidade em gr/cm³ em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

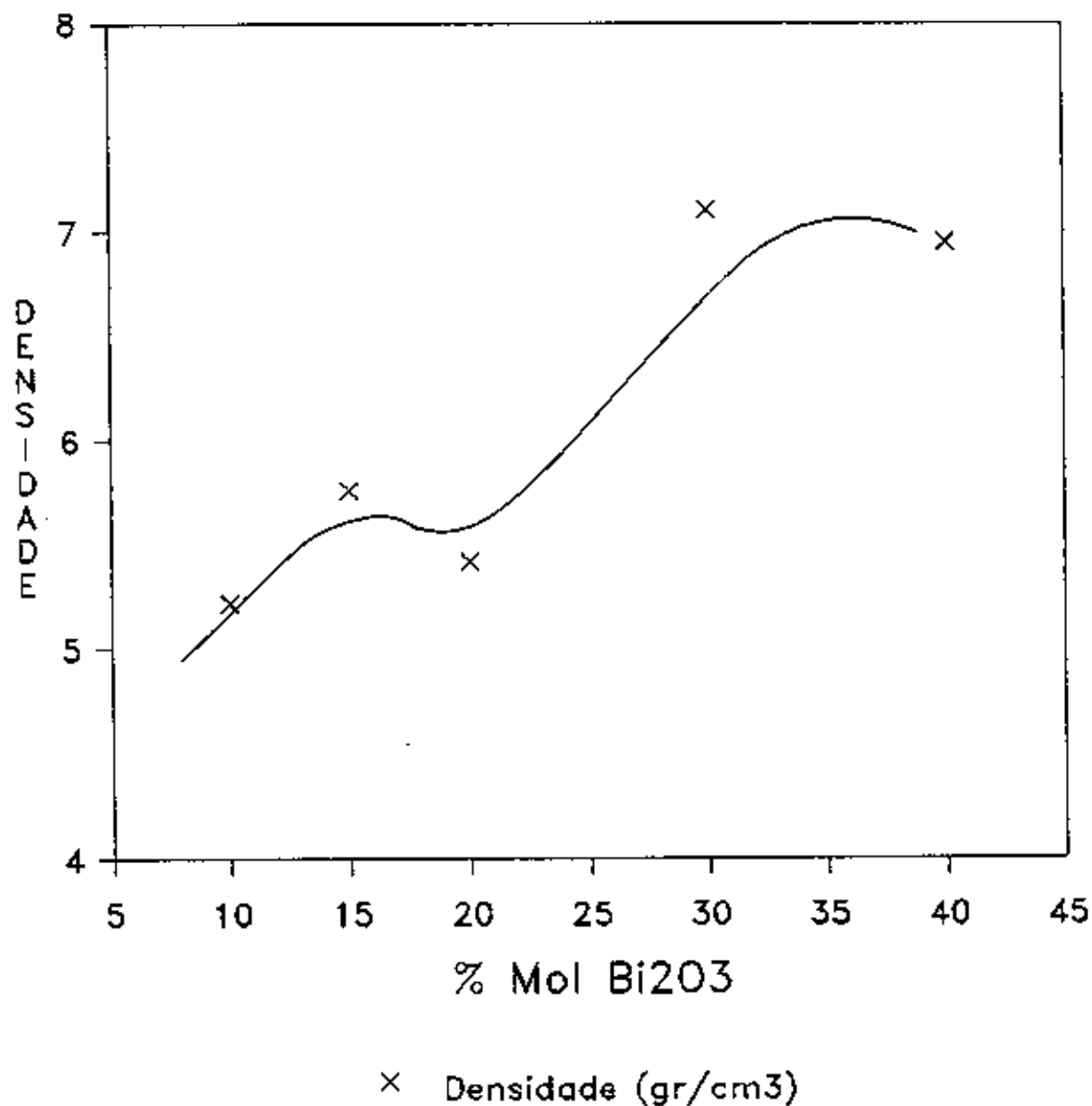


Figura 3.25: Densidade em gr/cm^3 em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2

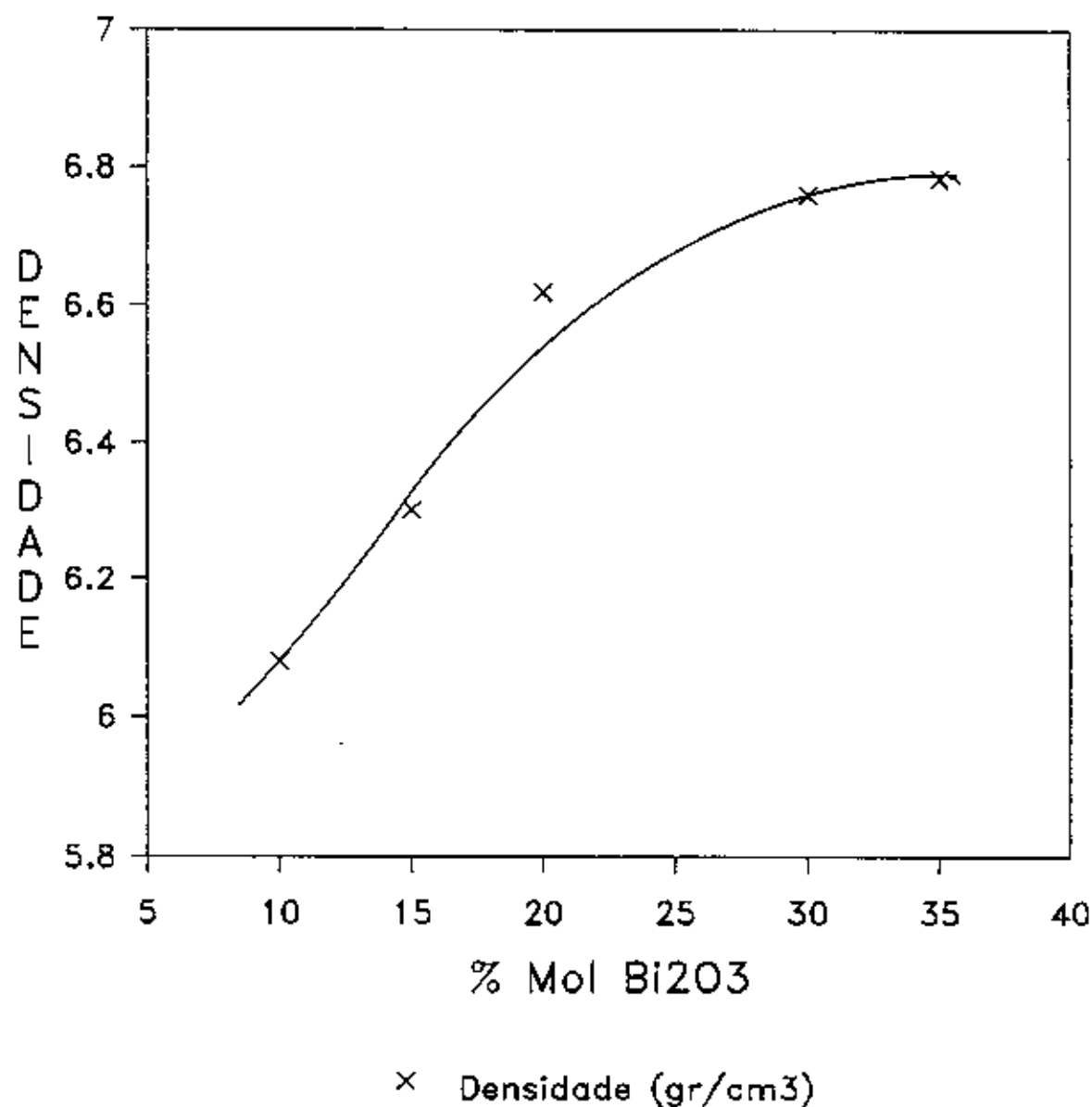


Figura 3.26: Densidade em gr/cm³ em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

diferentes comportamentos, como: máximos em vidros em que se manteve fixos as composições de PbO e GeO_2 e um mínimo em vidros com Bi_2O_3 e B_2O_3 fixos, indicativo de que ocorreram para estas composições mudanças estruturais nos mesmos. As composições em que mantiveram fixos GeO_2 e B_2O_3 , a densidade apresentou comportamento clássico para estes vidros, não deixando de se observar os altos valores das mesmas, principalmente quando aumenta - se a concentração dos óxidos de metais pesados. Idem para composições em que se manteve fixos PbO e B_2O_3 .

3.2.5 Índice de refração linear

Este sistema de vidros mostra um alto índice de refração linear, conforme o ilustram as figuras 3.27, 3.28, 3.29 e 3.30. Observamos um aumento do mesmo quando as concentrações de Bi_2O_3 e PbO aumentam. Isto significa que nestes sistemas de vidros devemos ter um alto coeficiente de índice de refração não linear[7].

3.2.6 Espectro infravermelho

O espectro infravermelho dos vidros são mostrados nas figuras 3.31, 3.32, 3.33 e 3.34. Podemos observar uma forte banda larga situada na região de $650cm^{-1} - 1000cm^{-1}$ é típico de vidros que contem grupos $Ge - O - Ge$ [5].

Pelo aumento da concentração de Bi_2O_3 e de PbO neste sistema de vidros, os principais fatos são observados:

- A larga banda situada na região de $1350cm^{-1} - 1000cm^{-1}$ perde sua estrutura complexa e é definido um mínimo próximo de $1176cm^{-1}$.
- A larga banda citada acima com um mínimo situado em $727cm^{-1}$ progressivamente mostra um corrimento monotónico a um número de onda menor que $707cm^{-1}$ com uma diminuição na largura da banda como função da composição de Bi_2O_3 .
- As duas bandas situadas na região de $450cm^{-1}$ e $550cm^{-1}$ com aumento da concentração de Bi_2O_3 , desaparece e transforma-se em uma situada em $450cm^{-1}$.

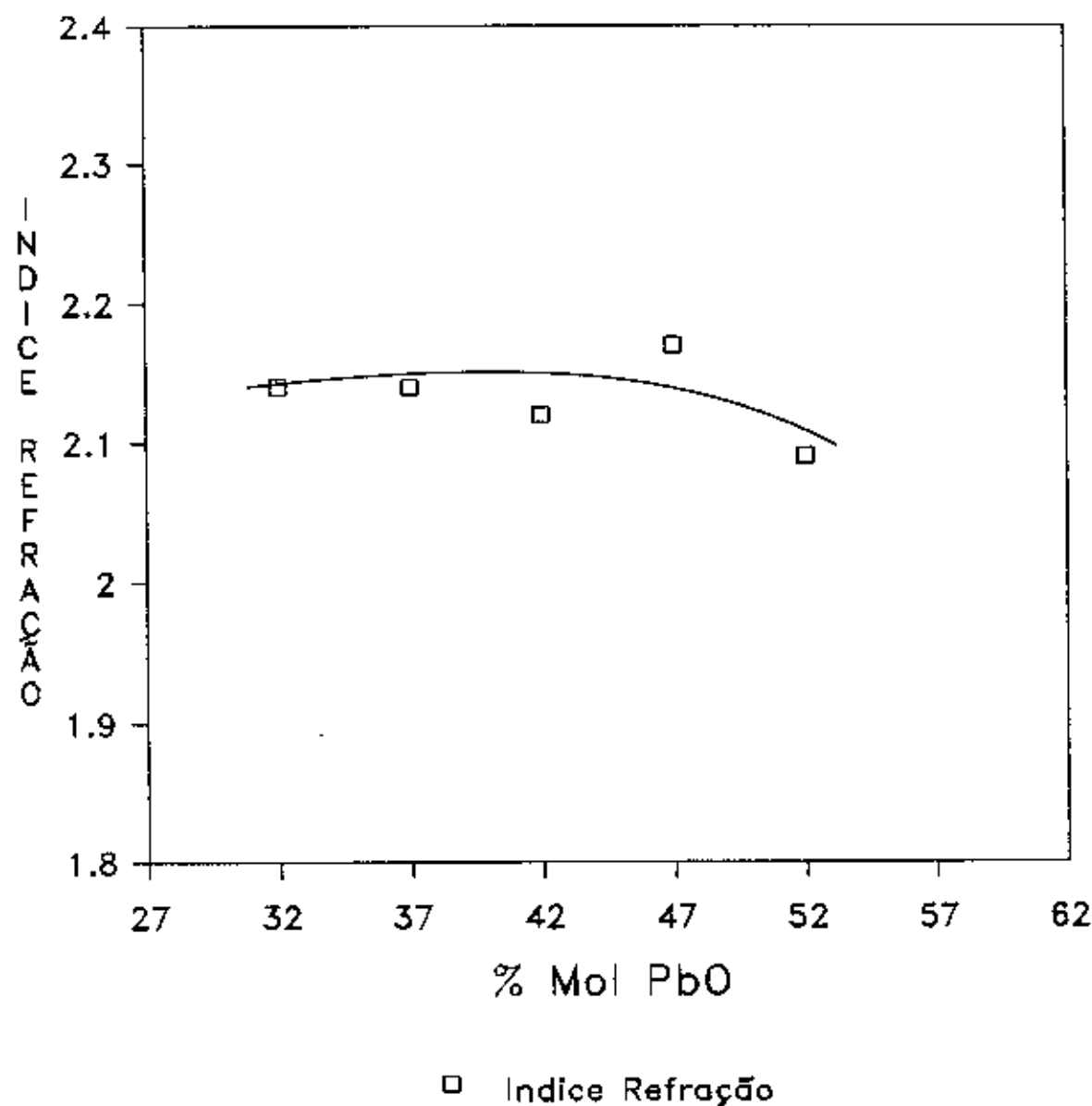


Figura 3.27: Variação do índice de refração em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

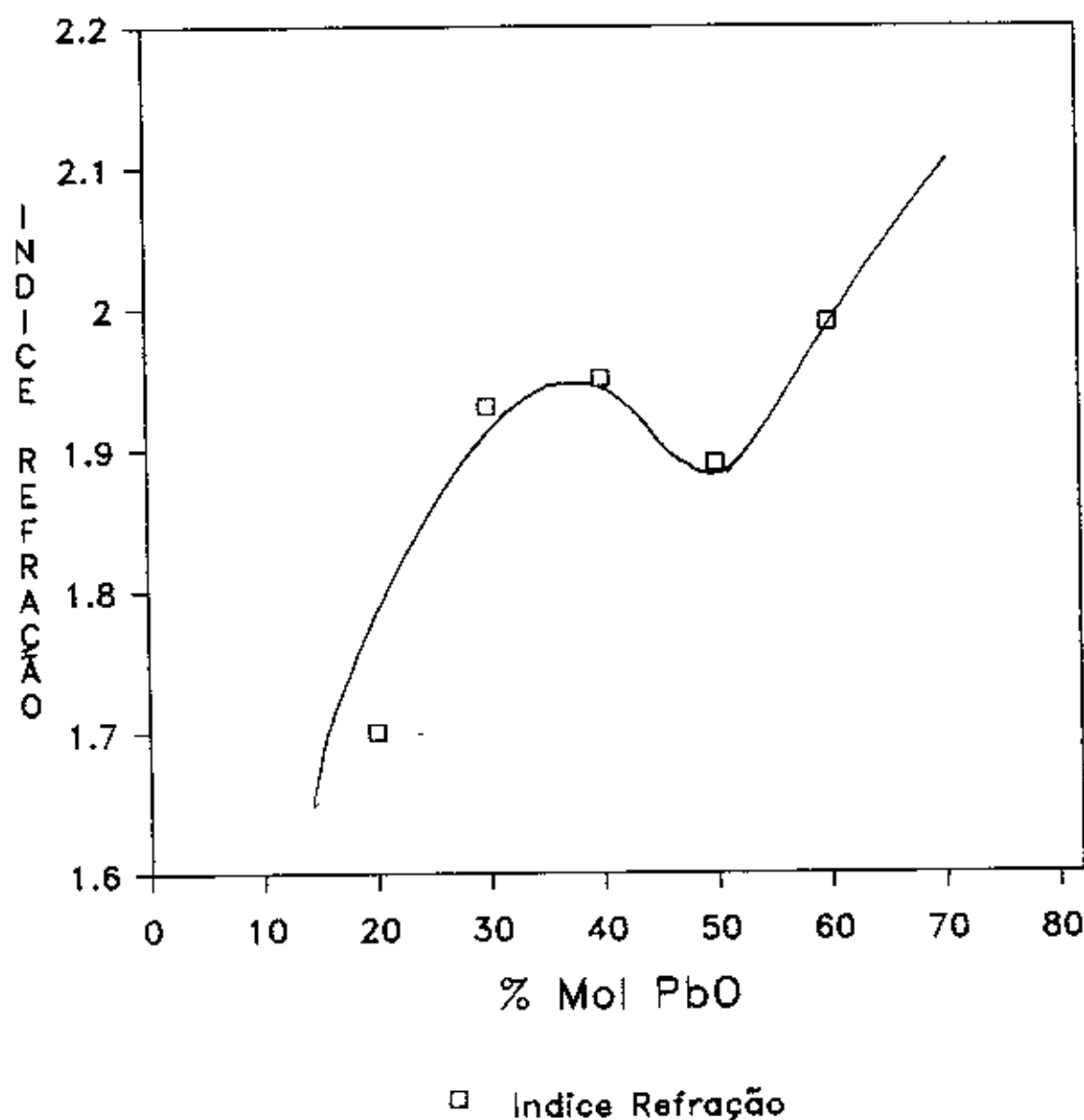


Figura 3.28: Variação do índice de refração em função da composição em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3-PbO-B_2O_3-GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

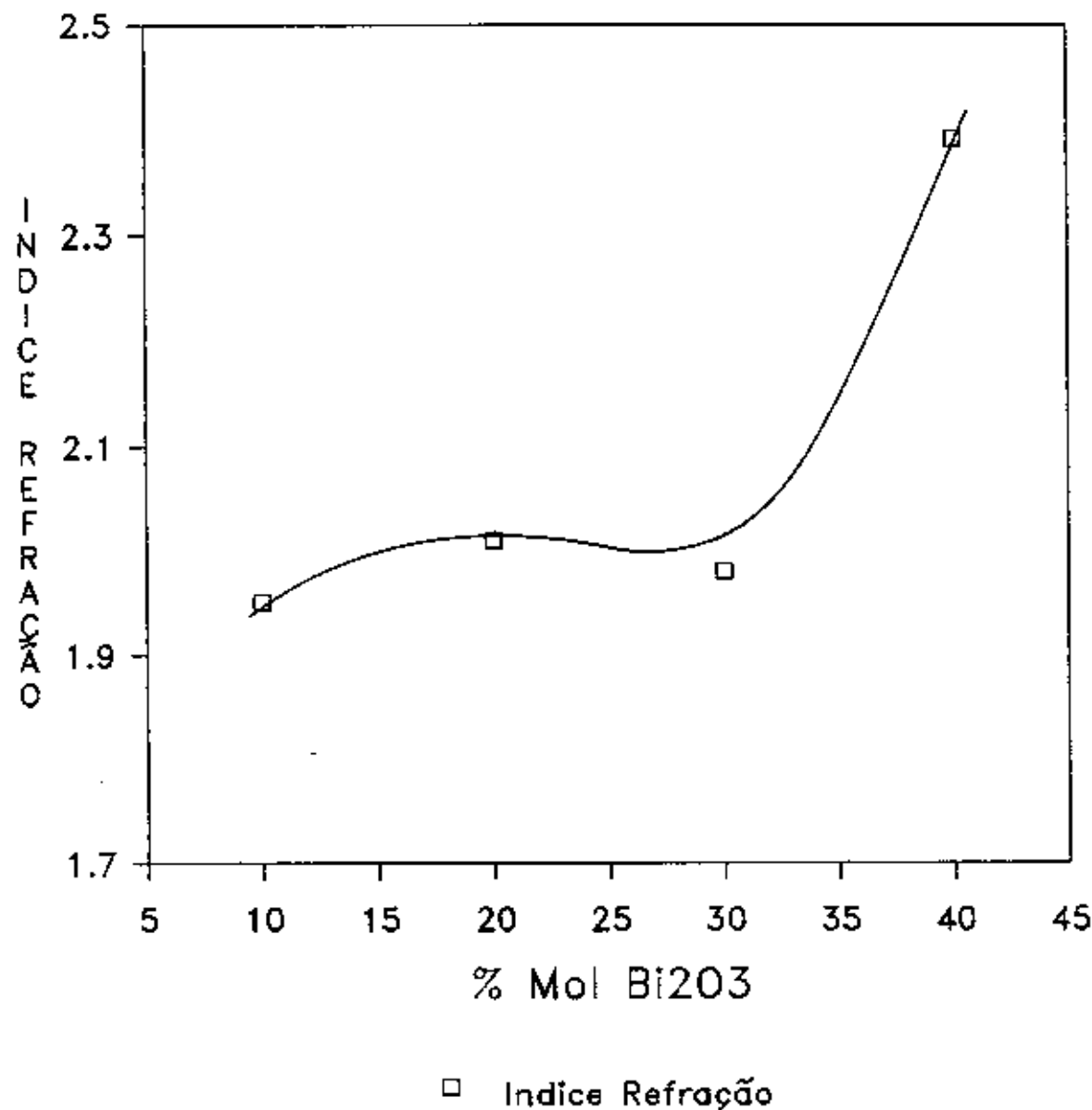


Figura 3.29: Variação do índice de refração em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos GeO_2 e PbO

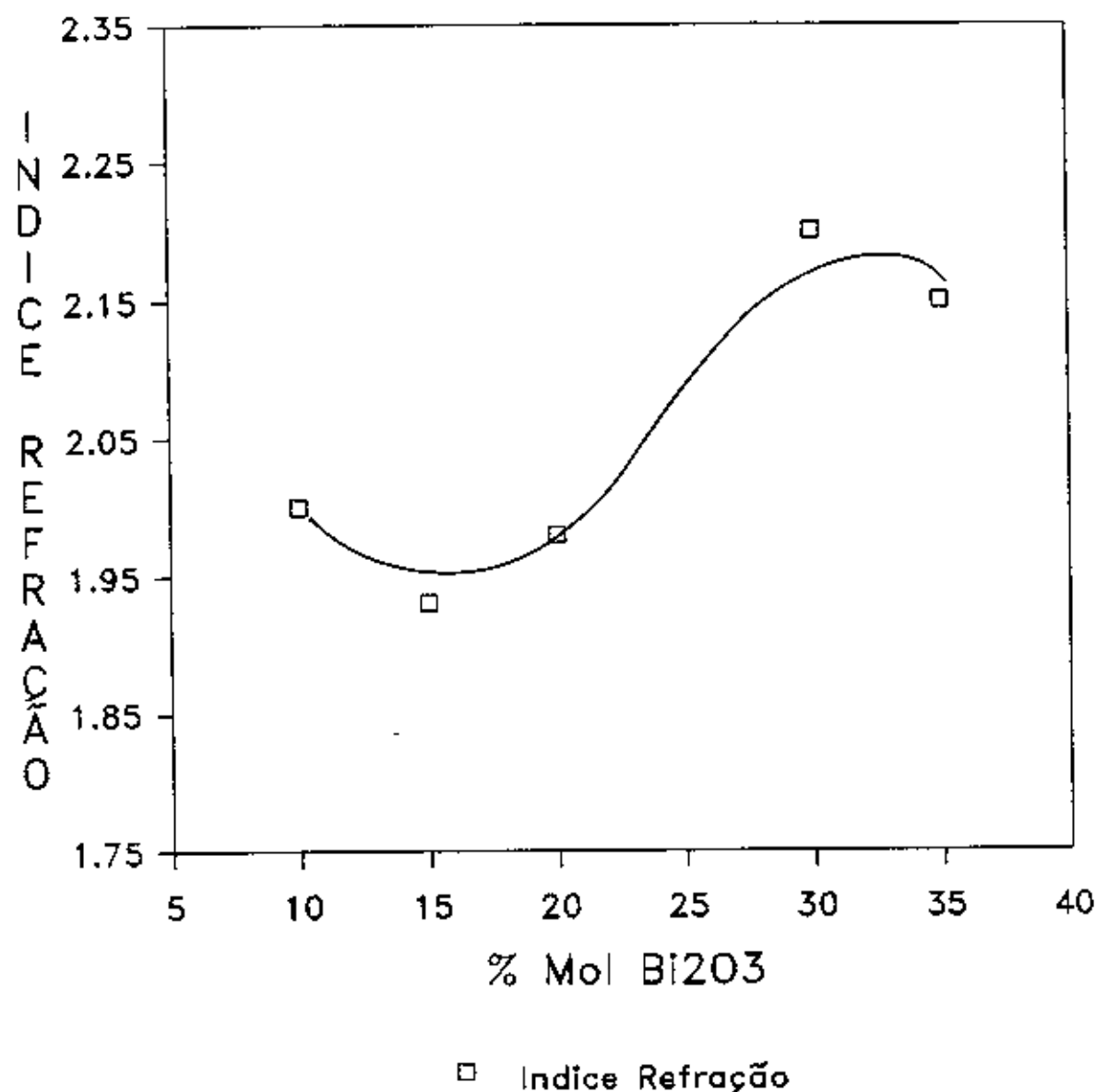


Figura 3.30: Variação do índice de refração em função da composição em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

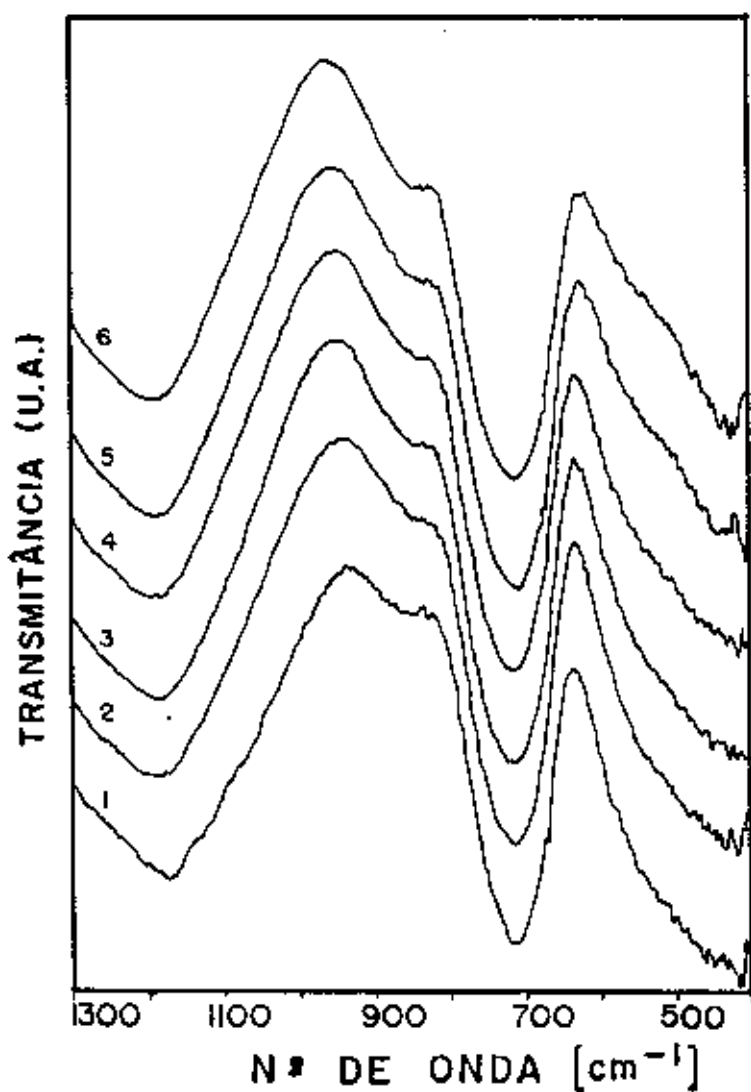


Figura 3.31: Espectros infravermelho variando - se Bi_2O_3 e PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

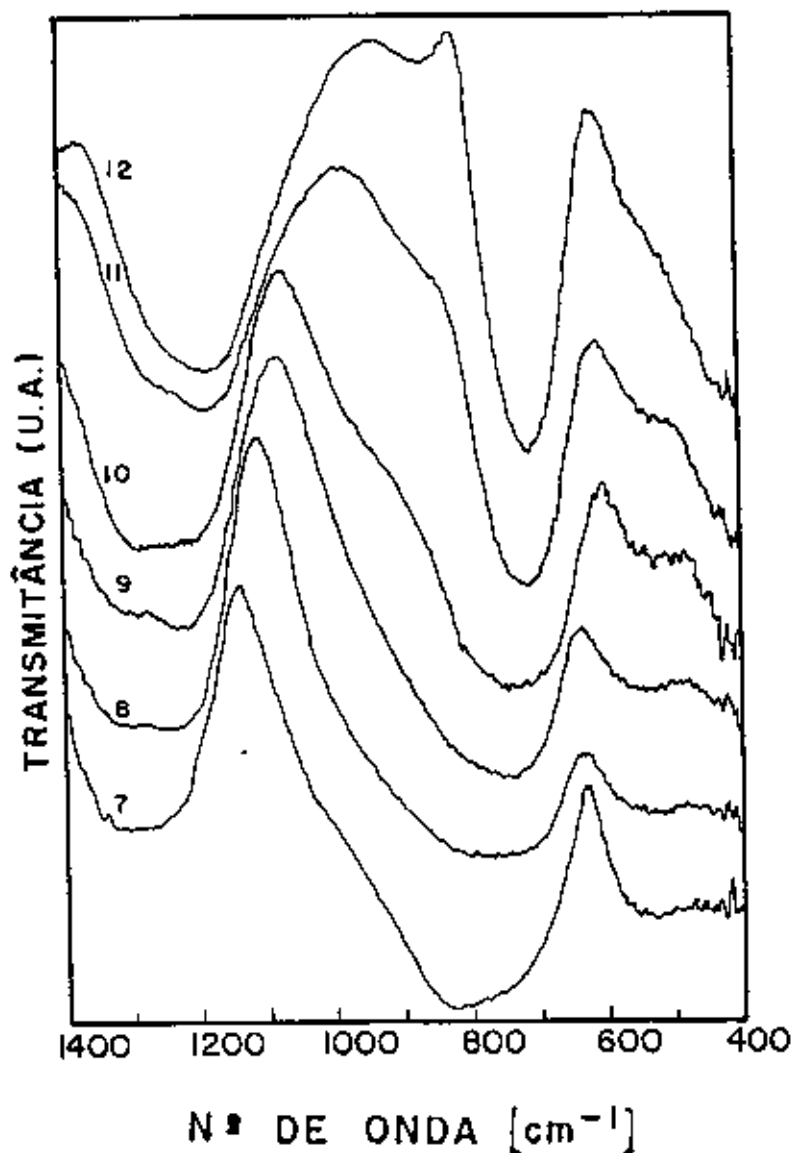


Figura 3.32: Espectros infravermelho variando - se GeO_2 e PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

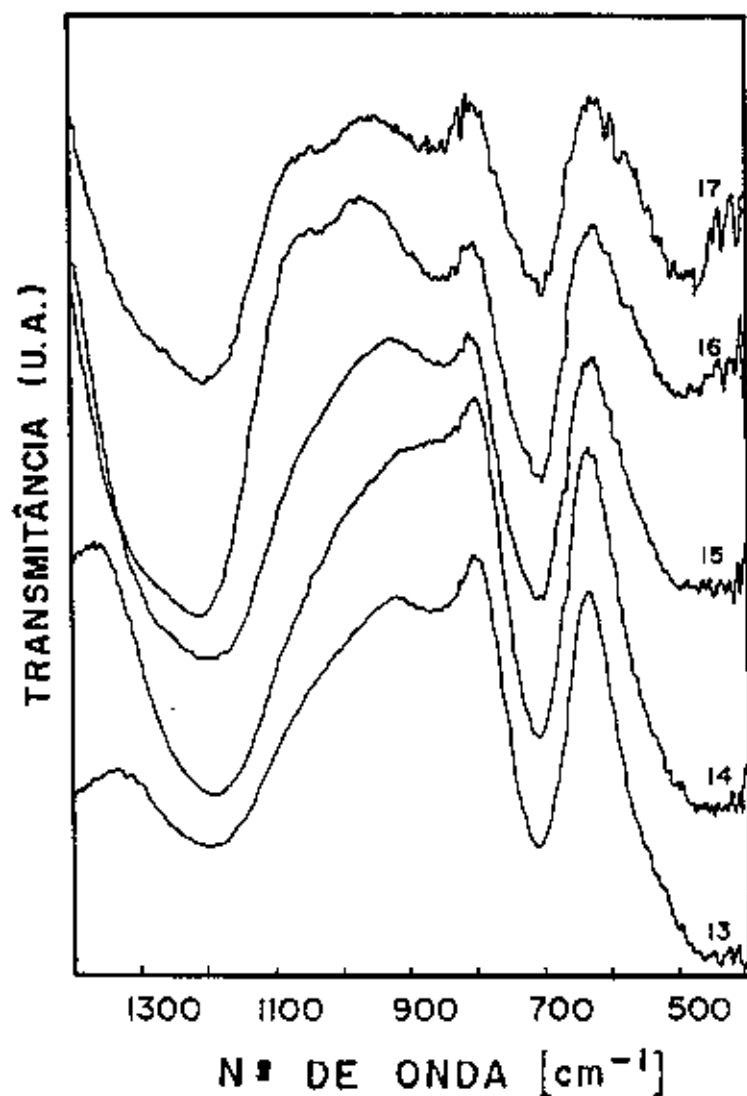


Figura 3.33: Espectros infravermelho variando - se Bi_2O_3 e B_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2

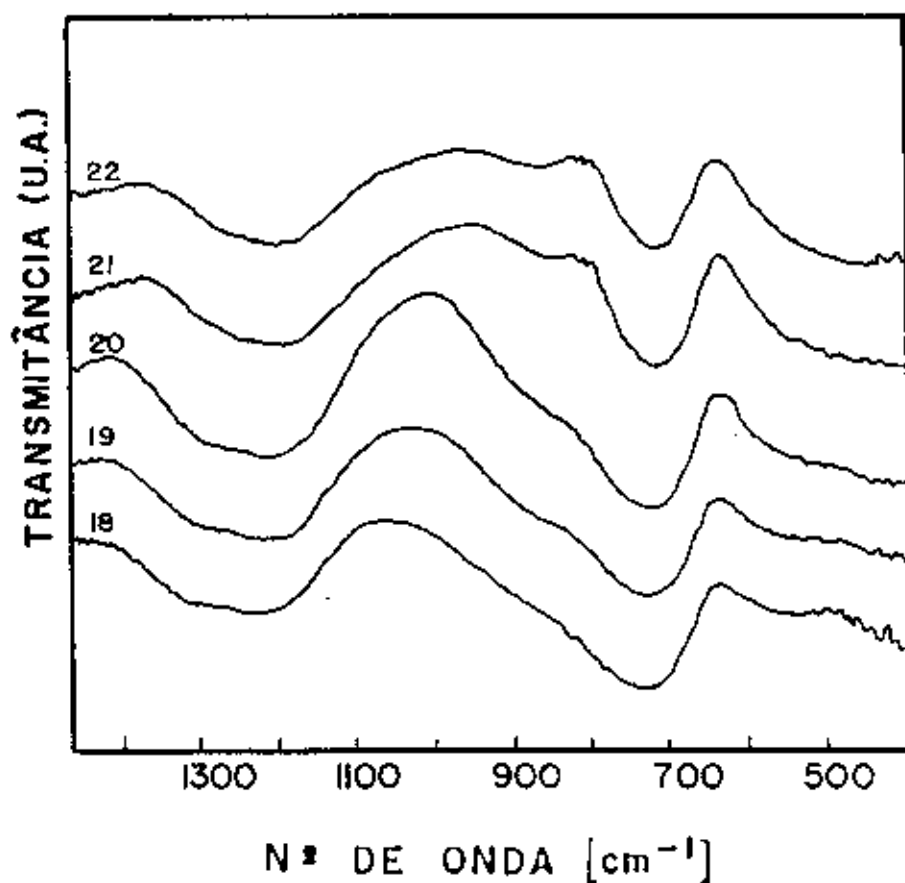


Figura 3.34: Espectros infravermelho variando - se Bi_2O_3 e GeO_2 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

- O ombro em $860cm^{-1}$ com aumento da composição dos sistemas de vidros em que variamos Bi_2O_3 e PbO transforma - se em uma nova banda, observando - se além disso, o red shift desta banda para regiões de menores números de onda para os sistemas de vidros das figuras 3.32 e 3.34.

Destes resultados surge que Bi^{3+} e Pb^{2+} joga o papel de formador de rede rompendo as cadeias de germanio . A banda em $720cm^{-1}$ sugere a presença de grupos GeO_6 em nossos vidros como observado para outros vidros de germanio[5].

Bandas em $550cm^{-1}$ e $450cm^{-1}$ são atribuídas a vibrações de estiramento das ligações $e - O$ e $Bi - O$, respectivamente[5].

O deslocamento da banda situada em $727cm^{-1}$ é atribuída a formação de oxigênios não ligados ("nonbridging") sobre os grupos de germanio e/ou a mudança no número de coordenação do germanio[8].

Bishay e Maghrabi apontou a banda $860cm^{-1}$ no espectro infravermelho a um modo de vibração de estiramento ("stretching vibration") totalmente simétrico do Bi_2O_3 piramidal do grupo C_{3v} [9]. Porém, Miyaji et al. assume que octaedros distorcidos de Bi_2O_3 envolve uma espécie Bi_2O_3 no sistema vítreo $Bi_2O_3 - SrO - CuO$, com três distâncias $Bi - O$ no octaedro BiO_6 são quase iguais [10]. Isto significa que existem octaedros BiO_6 que apresentam três distâncias curtas $Bi - O$ produzindo bandas em $860cm^{-1}$.

Por sua vez, no sistema vítreo $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ Miyaji e Sakka [11] encontraram que ions Bi^{+3} podem estar presentes como octaedros distorcidos (BiO_6) com seis diferentes distâncias de ligação $Bi - O$, semelhante ao cristal $\alpha - Bi_2O_3$ [12]. Então esta grande distribuição nas distâncias de ligação $Bi - O$, faz com que a formação vítrea para composições ricas de Bi_2O_3 no sistema $Bi_2O_3 - B_2O_3 - PbO - GeO_2$.

3.2.7 Espectros de Absorção UV-Vis e "Cutt off"

Os espectros eletrônicos dos sistemas de vidros estudados estão ilustrados nas figuras 3.35, 3.36, 3.37 e 3.38.

Podemos observar dependendo da composição dos sistemas de vidros, red shifts

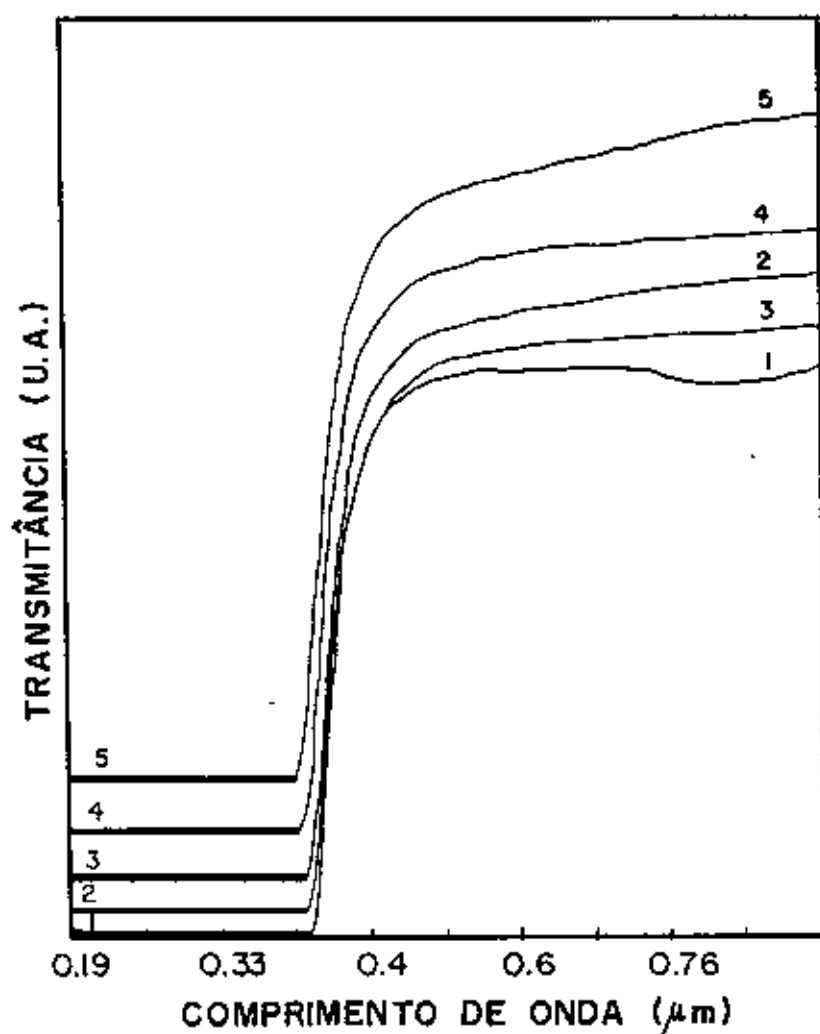


Figura 3.35: Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou Bi_2O_3 e PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

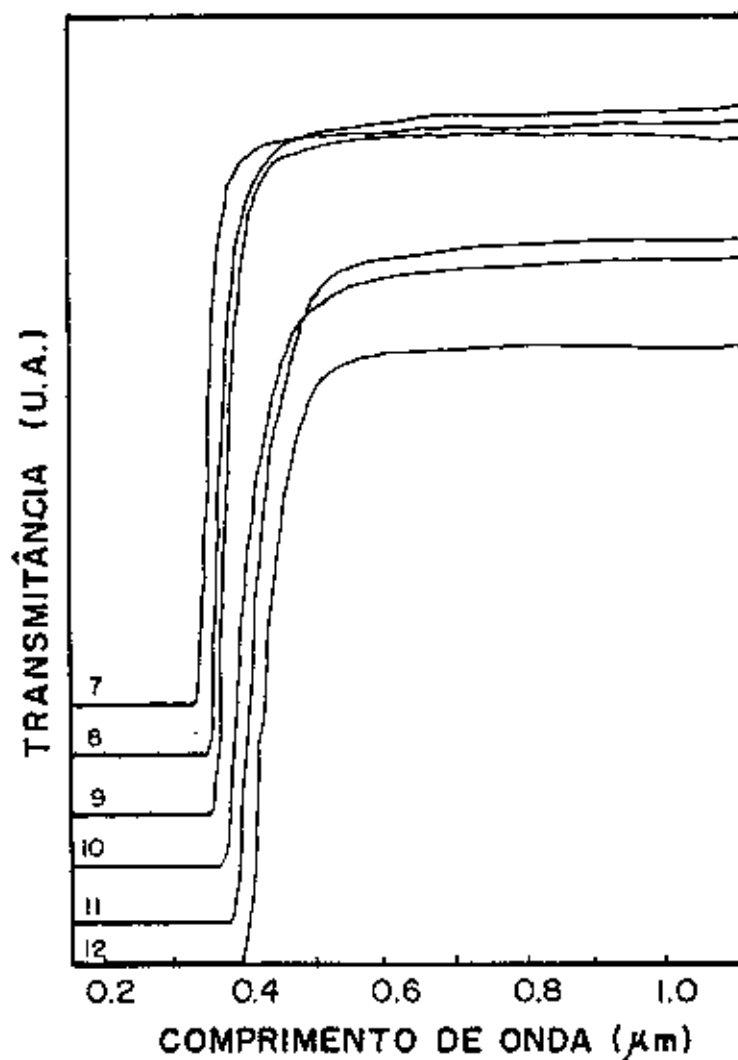


Figura 3.36: Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou GeO_2 e PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

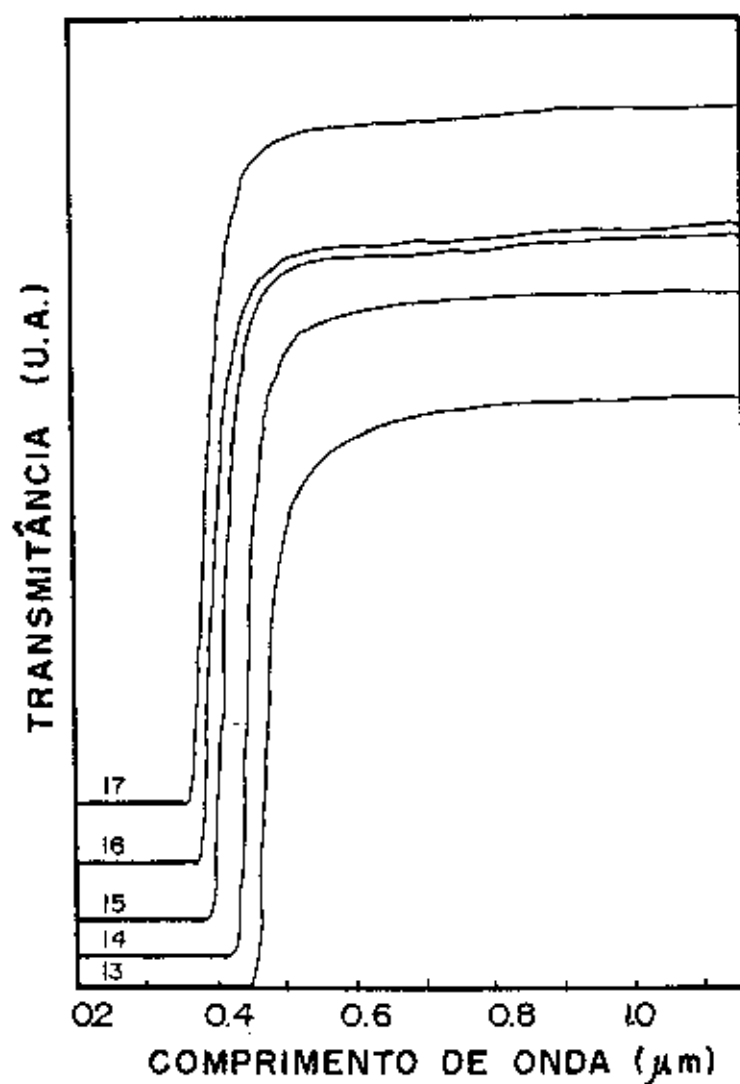


Figura 3.37: Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou Bi_2O_3 e B_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2

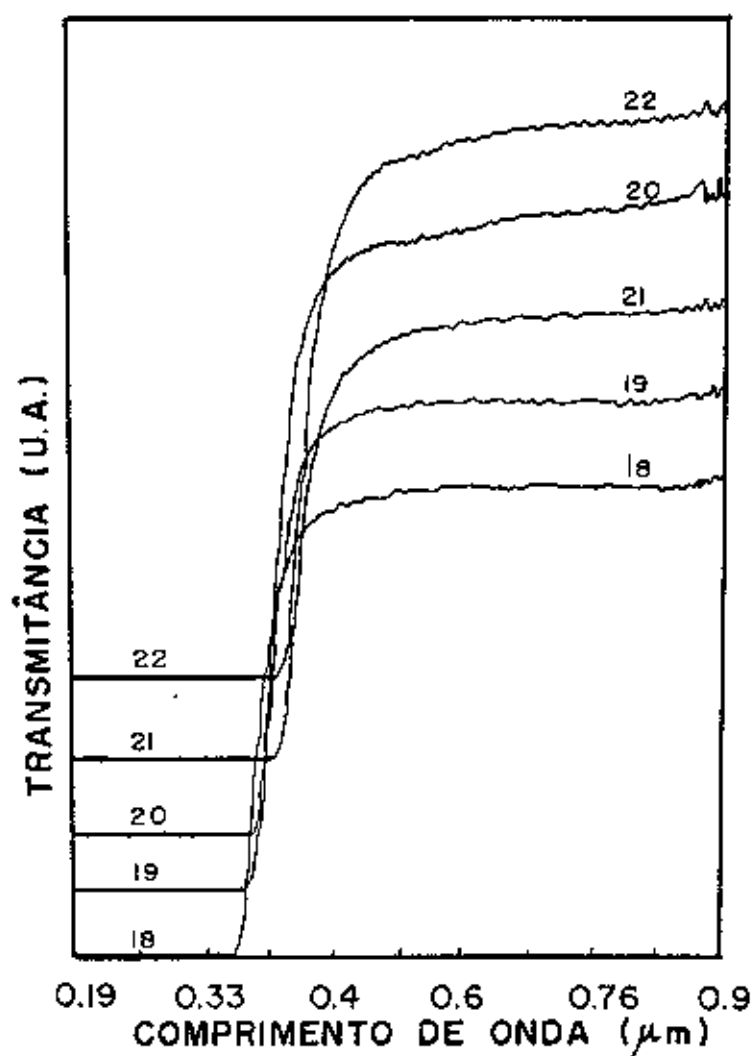


Figura 3.38: Espectros eletrônicos para sistemas de vidros em que se variou Bi_2O_3 e GeO_2 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

como blue shifts do “cut off” UV-Vis. As figuras 3.39, 3.40, 3.41 e 3.42 ilustram estes “cut off” em função da composição dos vidros.

O comportamento para todos os quatro sistema de vidros estudados é linear com relação ao componente estudado, com excessão da família em que se manteve fixos B_2O_3 e GeO_2 . Este comportamento é característico de sistema de vidro em que se está ocorrendo a despolimerização da rede vítrea do germânio pelos óxidos de metais pesados. Produzindo maior quantidade de oxigenios não ligados.

O comportamento anômalo da figura 3.39 é difícil de ser explicado até o presente momento. Pode - se dizer que os íons dos óxidos de metais pesados inicialmente entram na rede vítrea do germânio como formador de rede para finalmente com o aumento da concentração tornar - se um modificador de rede.

Entretanto esta explicação deve ser tomada com cuidado, pois será necessário utilizar outras ferramentas mais potentes, como espectroscopia Raman, EXAFS, etc.

3.2.8 Volume e Refração Molar

As figuras 3.43, 3.44, 3.45 e 3.46 ilustram as curvas tanto do volume molar como da refração molar por mol de oxigenio em função da composição do óxido de metal pesado estudado.

Tanto o volume como a refração molar mostram comportamento crescente com o aumento da concentração do óxido de metal pesado, com excessão das composições em que mantiveram fixos o GeO_2 e B_2O_3 , em que se mostrou comportamento descendente com a concentração. Os comportamentos anômalos observados para estas duas propriedades estão condizentes com o fenômeno de variação do número de coordenação, e/ou aumento de oxigenios não ligados, fato observado por outros autores em sistemas de vidros semelhantes a estes[5].

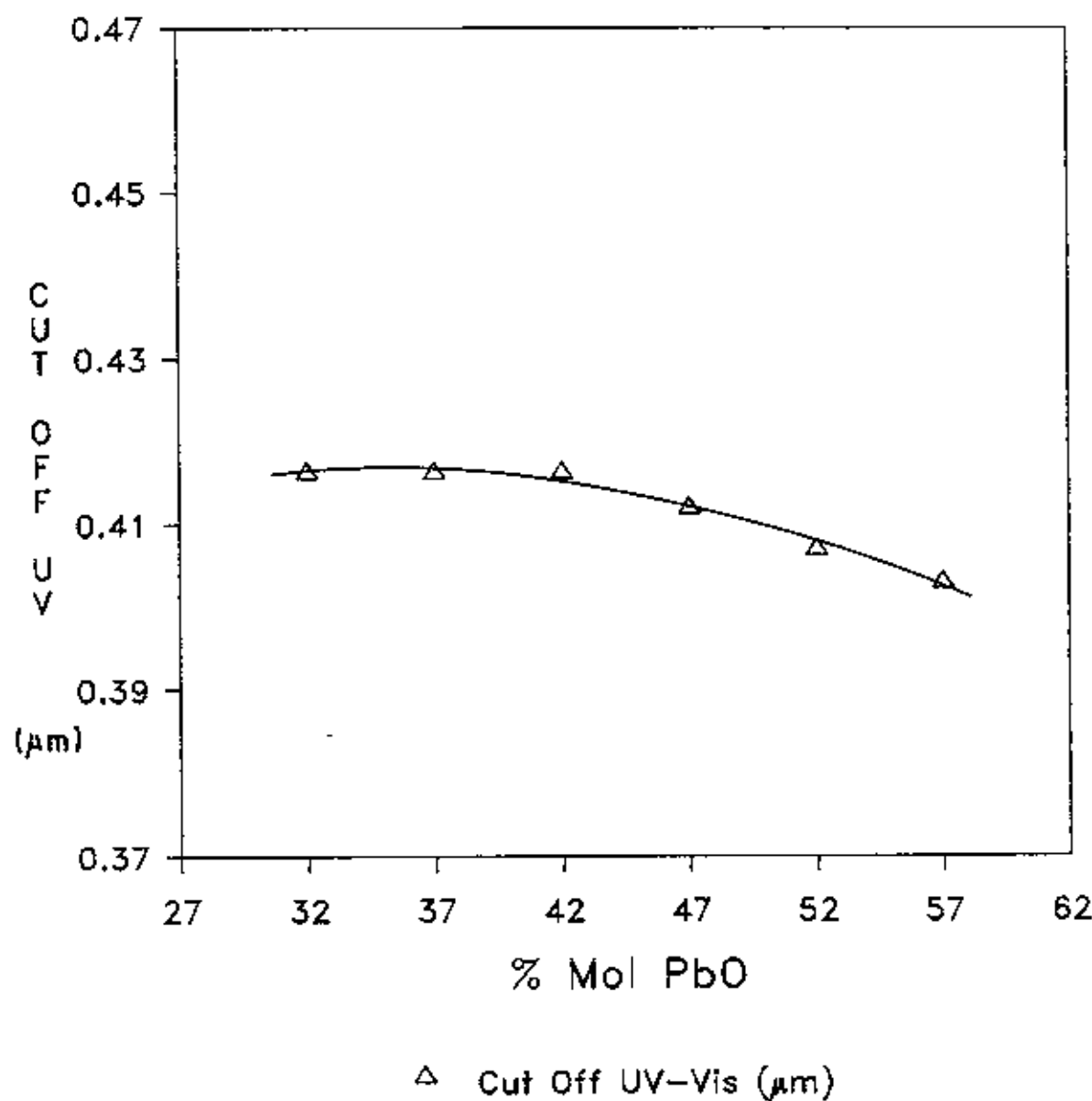


Figura 3.39: Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

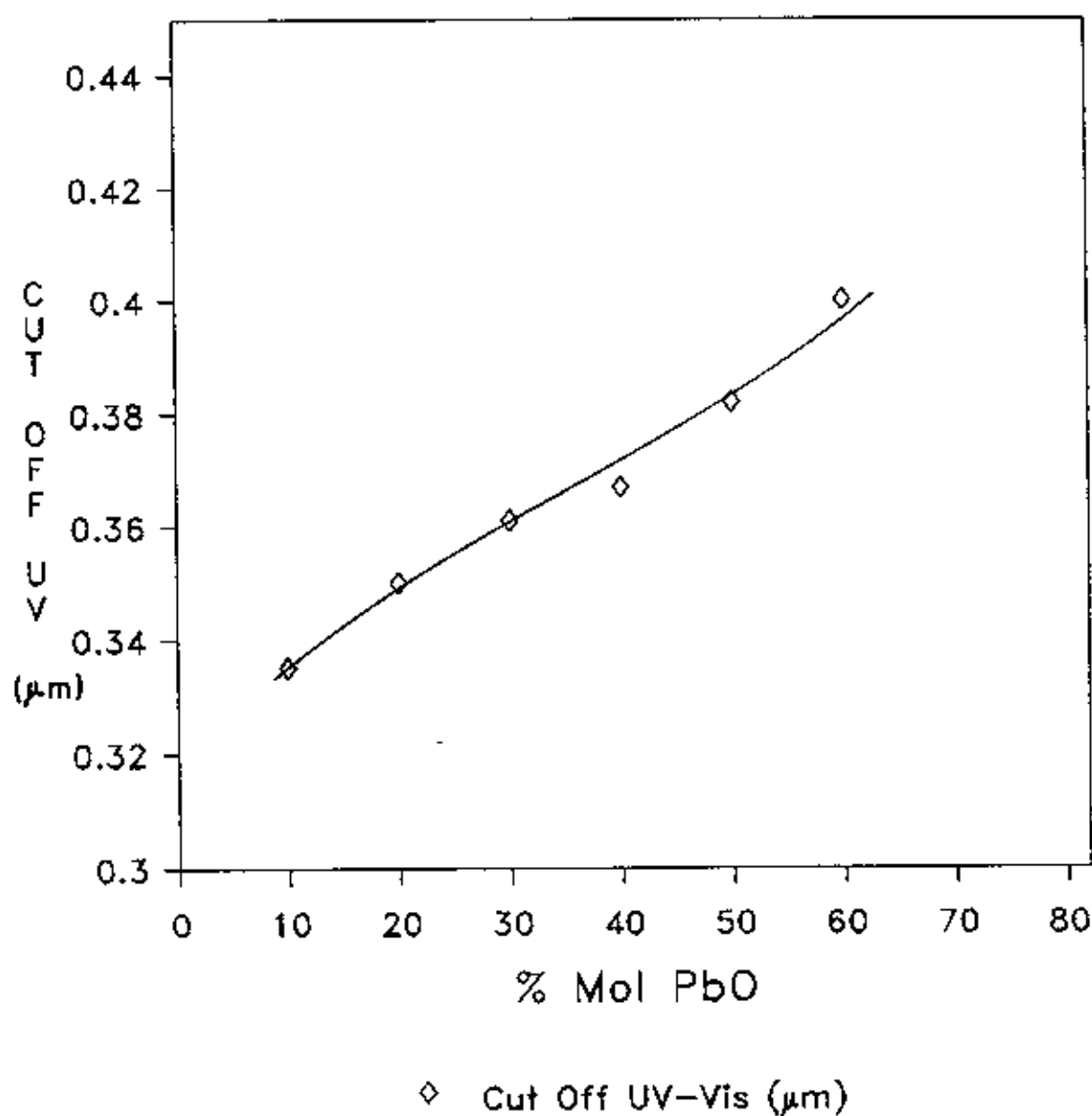


Figura 3.40: Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

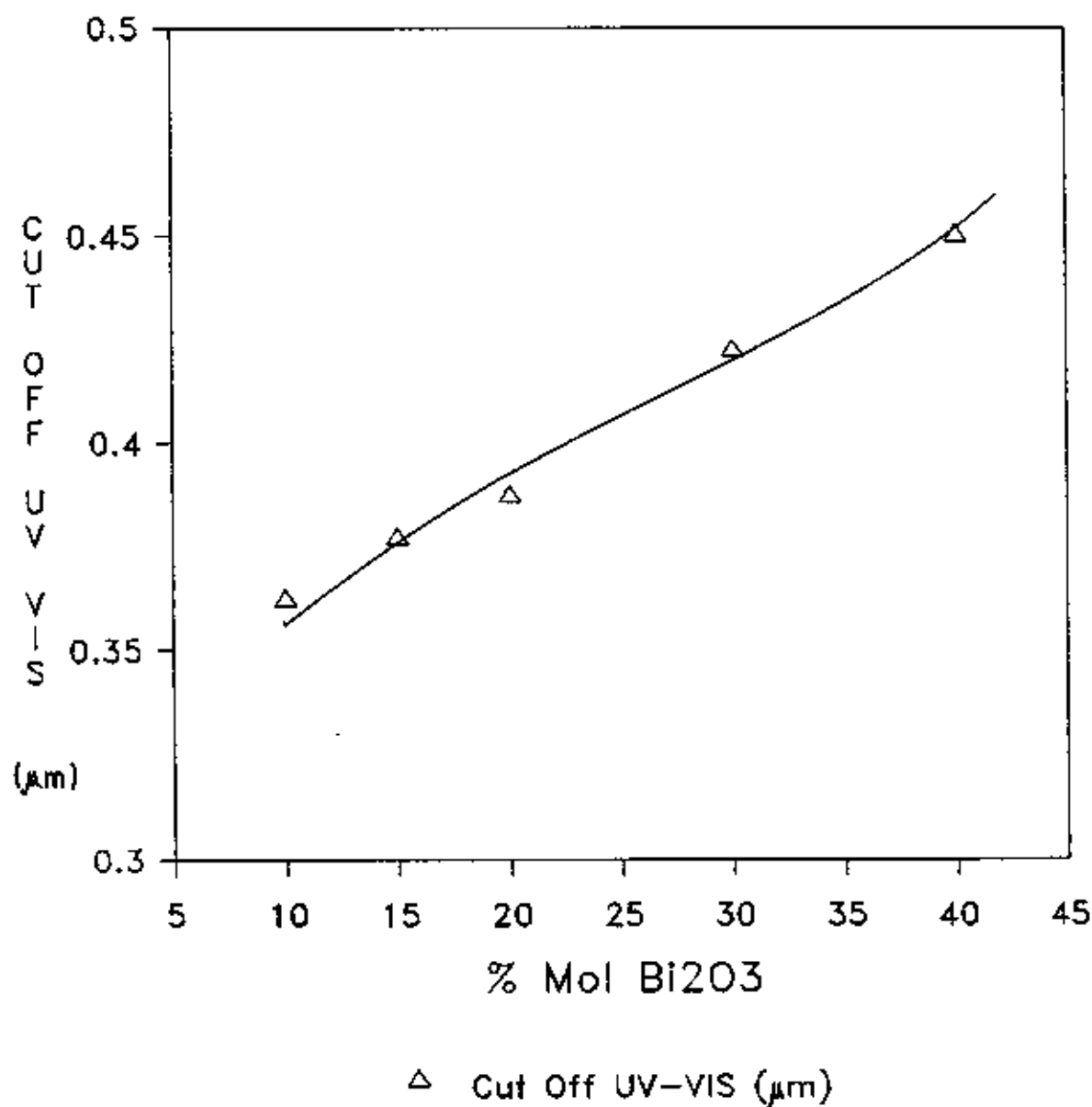


Figura 3.41: Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2

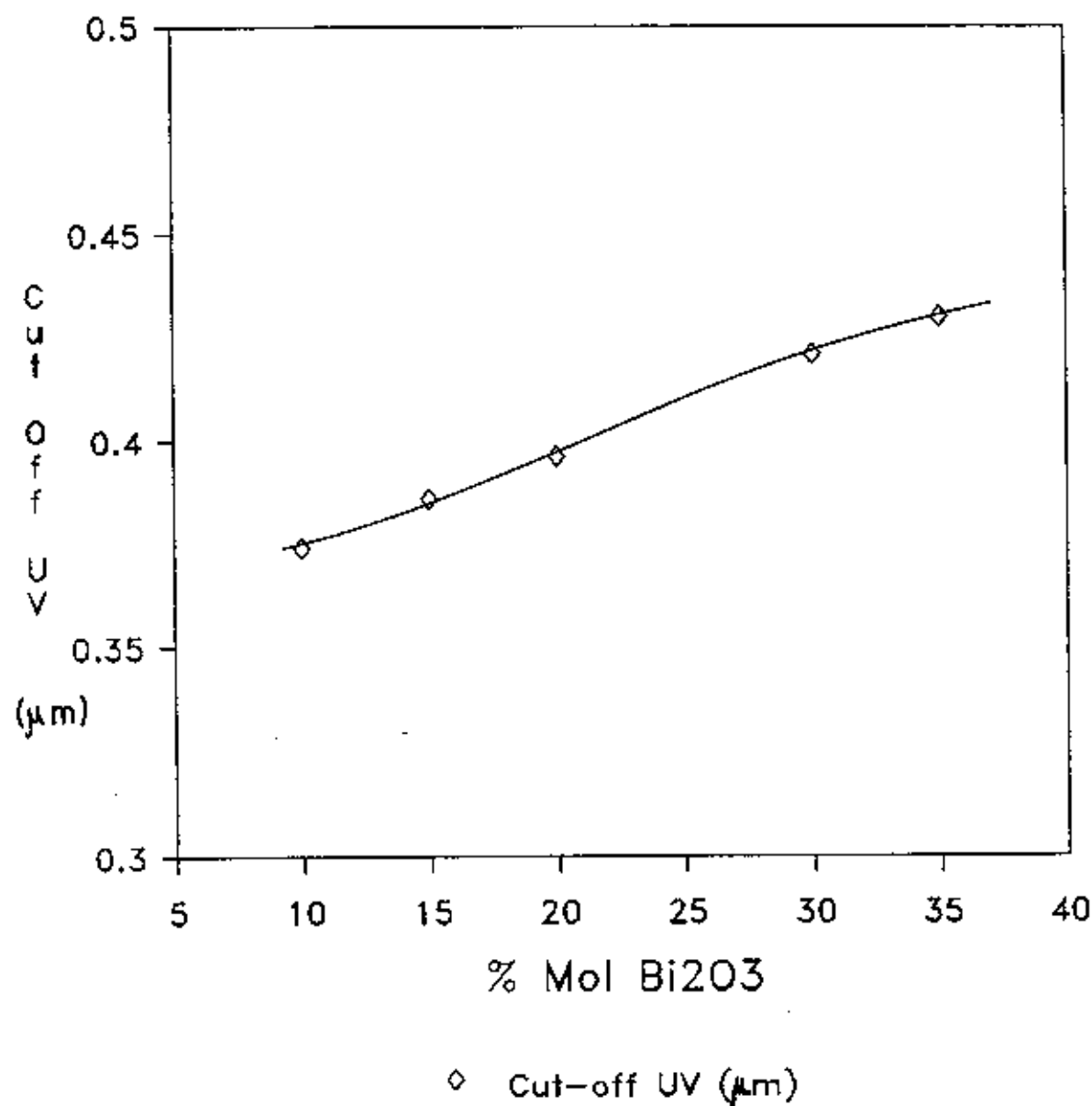


Figura 3.42: Variação do "Cut off" UV-Vis em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

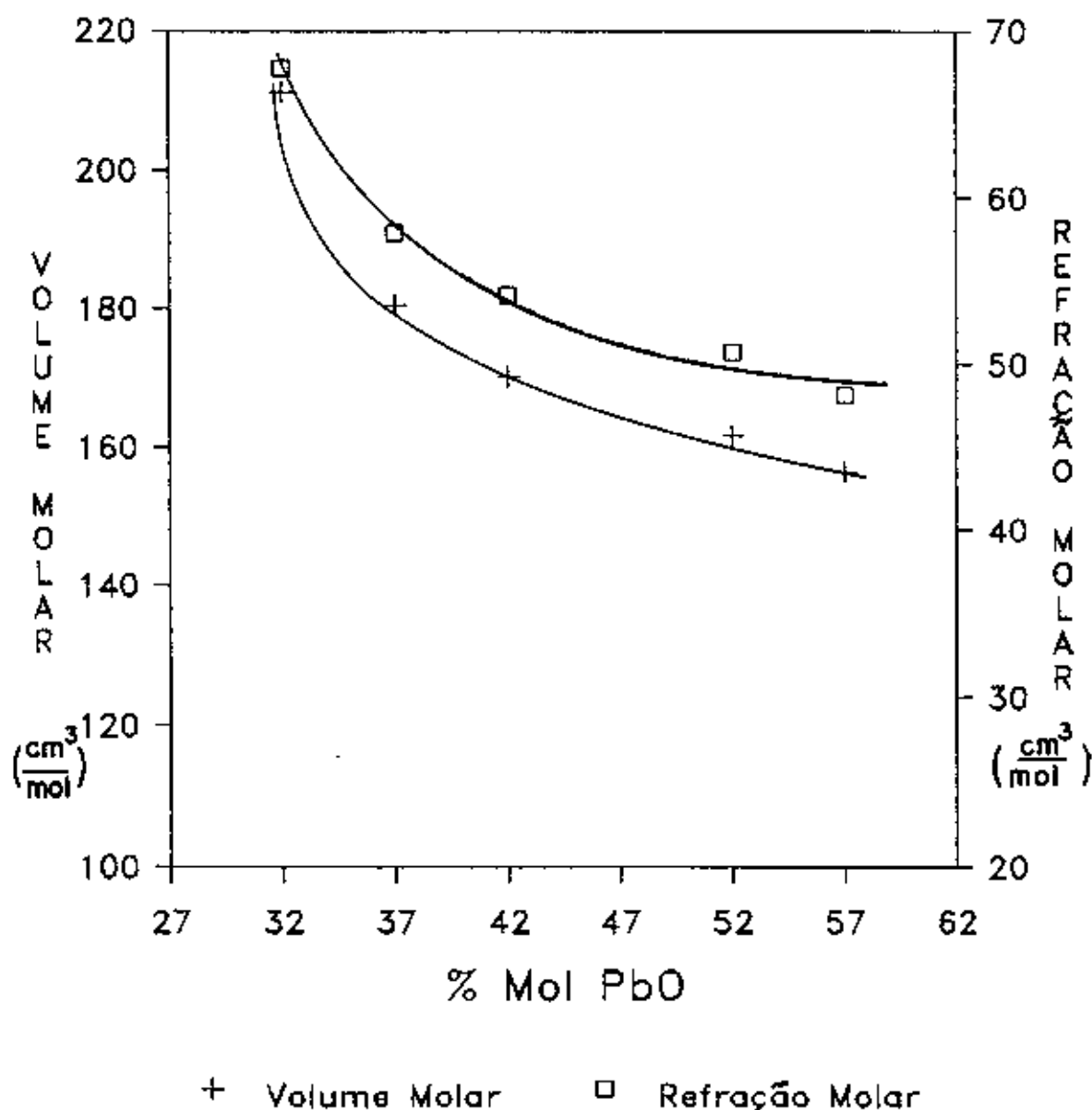


Figura 3.43: Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigênio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos B_2O_3 e GeO_2

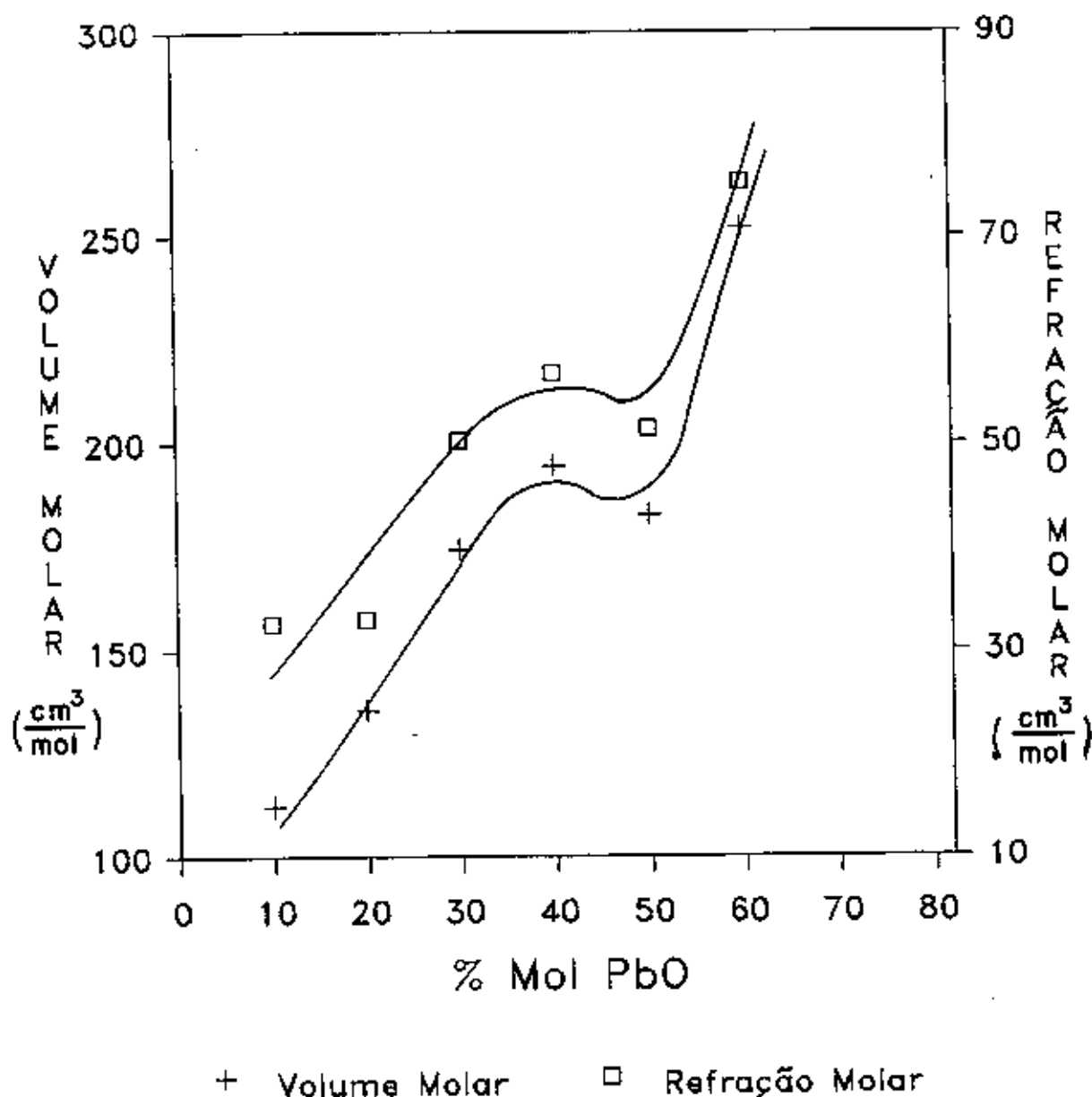


Figura 3.44: Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigênio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de PbO do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e Bi_2O_3

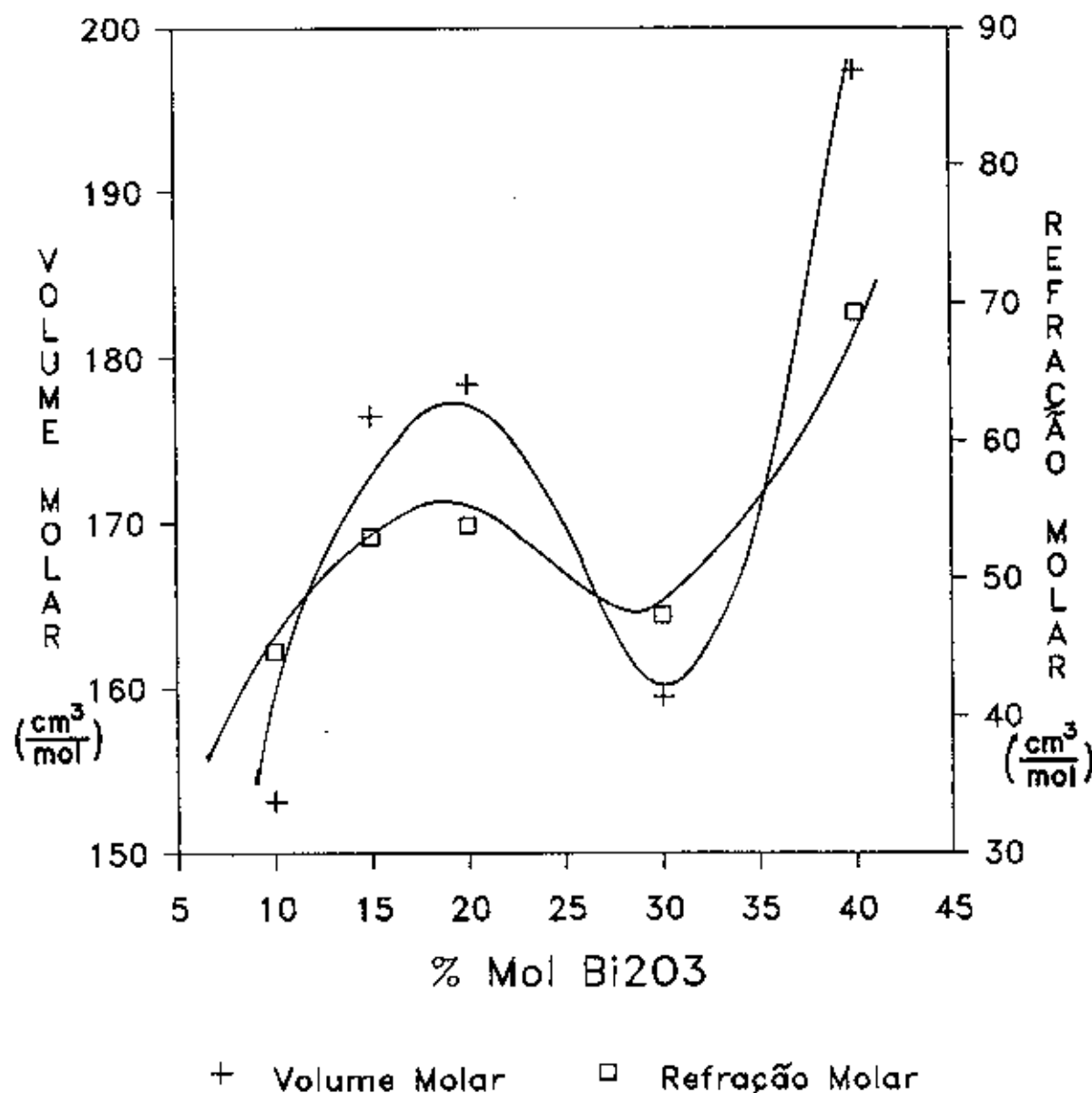


Figura 3.45: Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigênio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ mantendo fixos PbO e GeO_2

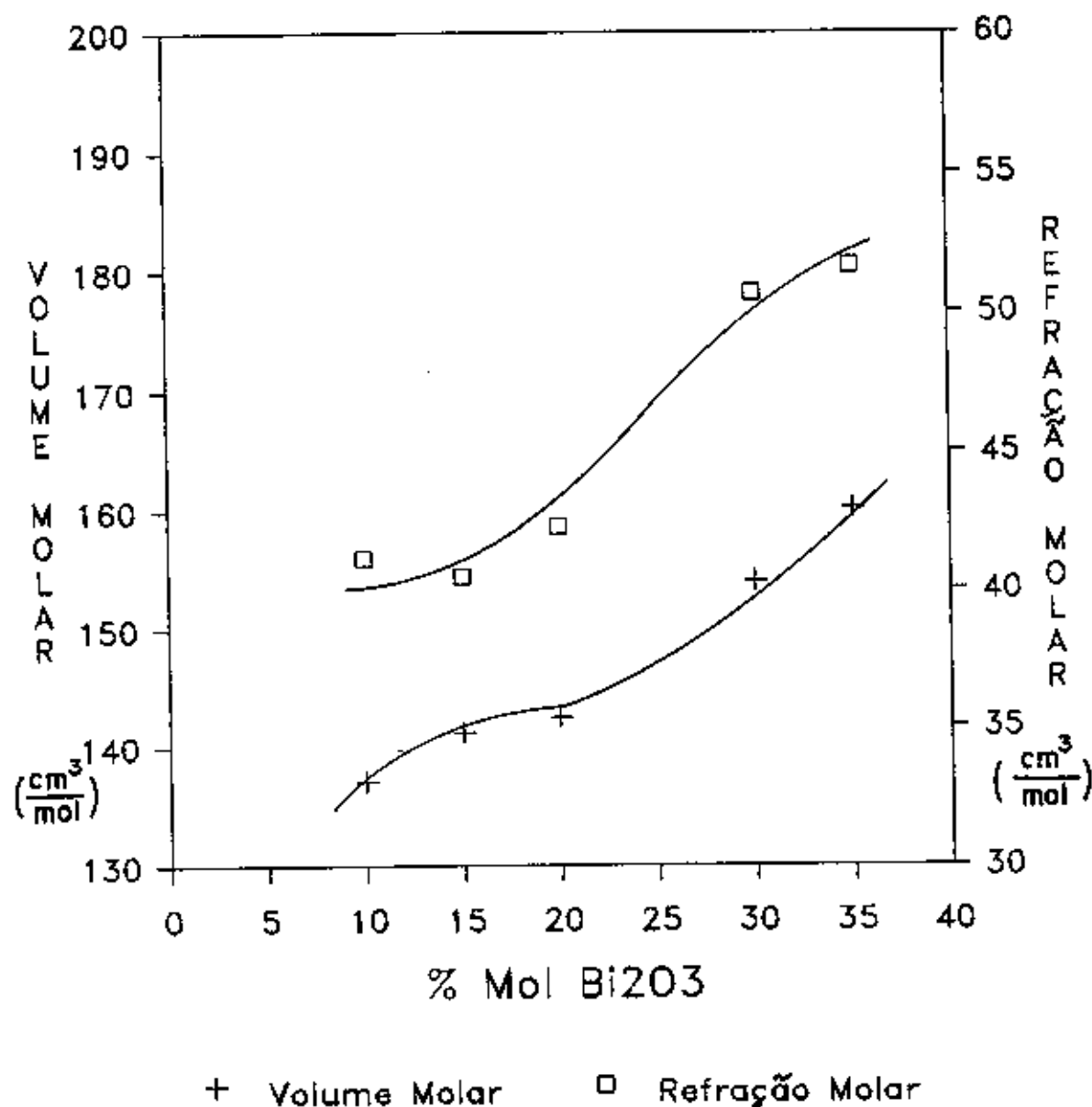


Figura 3.46: Variação do Volume e da Refração Molar por mol de Oxigênio (cm^3/mol de O) em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ mantendo fixos B_2O_3 e PbO

3.2.9 Refração Parcial Molar do Bi_2O_3 e Distâncias de Ligação $Bi - O$

Para o caso do sistema $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$ na qual aumentou-se o Bi_2O_3 e diminuiu-se GeO_2 , mantendo fixos B_2O_3 e PbO , fizemos o cálculo da Refração parcial do Bi_2O_3 plotando o número de moles de Bi_2O_3 com a Refração molar total deste grupo de vidros. O resultado está mostrado na figura 3.47.

Pode-se notar que três e dois valores dos dados ajustam a duas retas indicando que o Bi_2O_3 tem dois valores de Refração Parcial Molar o que por sua vez indicam diferentes números de coordenação, indicando que o Bi_2O_3 mudou seu número de coordenação nestes vidros, este resultado está em concordância com os espectros infravermelhos para esta família de vidros.

Achando seguidamente o valor da Refração Aniônica para este óxido, encontramos deste o raio iônico com a equação de Kordes, segundo o método já mostrado na parte experimental; a tabela 3.1 resume estes resultados.

Número Moles Bi_2O_3	REFRAÇÃO MOLAR				RAIO IÔNICO		Distância $d(Bi - O)$ (Å)
	TOTAL (cm^3)	PARCIAL			Bi^{3+} (Å)	O^{2-} (Å)	
		Bi_2O_3	Bi^{3+}	O^{2-}			
0.4	73.20	15.65	3.8	2.683	1.20	1.110	2.310
0.6	74.04	15.65	3.8	2.683	1.20	1.110	2.310
0.8	79.46	15.65	3.8	2.683	1.20	1.110	2.310
1.2	100.26	22.45	3.8	4.950	1.20	1.272	2.472
1.4	104.76	22.45	3.8	4.950	1.20	1.272	2.472

Tabela 3.1: Refração Molar Parcial do Bi_2O_3 , raios iônicos e distâncias de ligação $d(Bi - O)$ calculadas da família de vidros BPGB18 ao BPGB22

O valor da Refração iônica do Bi^{3+} é um valor estimado da literatura e por ser do cátion, segundo o modelo, assumimos ser constante. Os valores achados para as distâncias de ligação, $Bi - O$ estão de acordo com outros autores, em vidros que contem Bi_2O_3 .

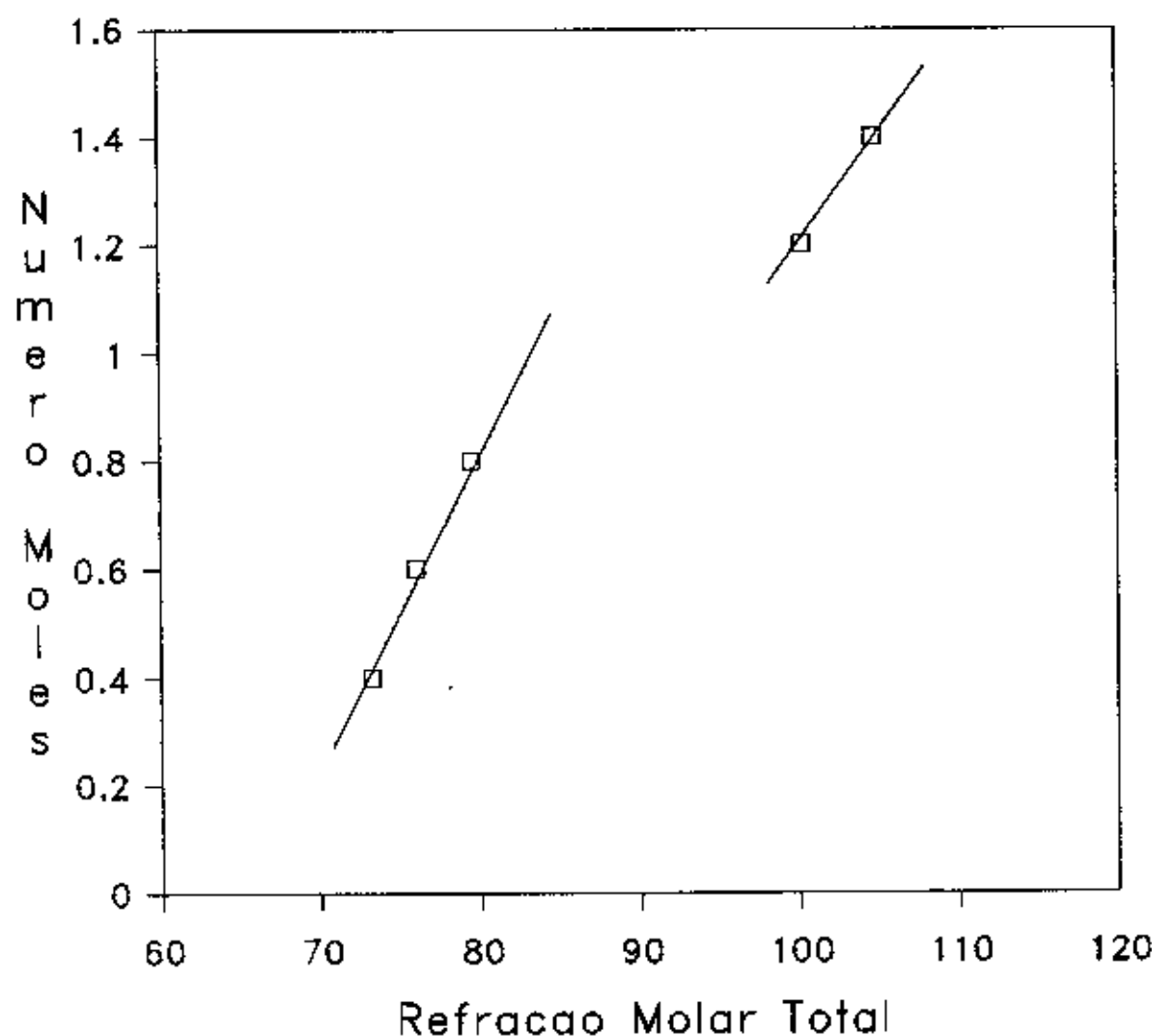


Figura 3.47: Variação do Número de Moles com a Refração Molar Total do sistema de vidros $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$, aumentando Bi_2O_3 , diminuindo GeO_2 ; fixos B_2O_3 e PbO

3.2.10 Cauda de Urbach, Gap Óptico e Índice de Refração não linear

Para o sistema de vidros em que se manteve fixos a composição de PbO e B_2O_3 , através das medidas de transmissão de filmes finos destes vidros produzidos pela técnica de assopramento, obteve-se os valores dos coeficientes de absorção α e após conversão dos comprimentos de onda a valores de energia E em eV, construímos gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de E ; obtivemos retas, onde a intersecção destas com o eixo das abcissas (E), determinamos os valores dos gap ópticos e das inclinações do gráfico de $\ln \alpha$ em função da energia em eV obtivemos os valores das energias das caudas de Urbach para esta famílias de vidros.

Utilizamos o modelo de Davis - Mott [13]. De acordo com Lines [7] o gap óptico em vidros de óxidos de metais pesados estão relacionados com os valores do gap de Sellmeier conforme $E_s \approx 2(E_{opt} + \Delta E)$.

A figura 3.48, ilustra os gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de E para as composições dos vidros da família BPGB-18 ao BPGB-22.

A figura 3.49 ilustra o gráfico do gap óptico em função da composição do vidro BPGB-18 ao BPGB-22.

Por sua vez na figura 3.50 apresentamos o gráfico da energia da cauda de Urbach ΔE em função da concentração de Bi_2O_3 para o sistema de vidros da família BPGB-18 ao BPGB-22. A tabela 3.2, abaixo, mostra estes resultados em função da composição para estes vidros.

Pode-se notar o fato interessante que com o aumento de Bi_2O_3 observamos o aumento desta cauda, mostrando com isto que a estrutura do vidro vai se alterando o que por sua vez deve provocar o aumento por exemplo no índice de refração não linear.

Com os valores deste gap de Sellmeier e os valores dos índices de refração determinados acima, podemos encontrar os valores dos índices de refração não linear n_2 , utilizando a fórmula desenvolvida por Lines [7], já mostrada na nossa introdução. A tabela 3.3 ilustra os dados obtidos.

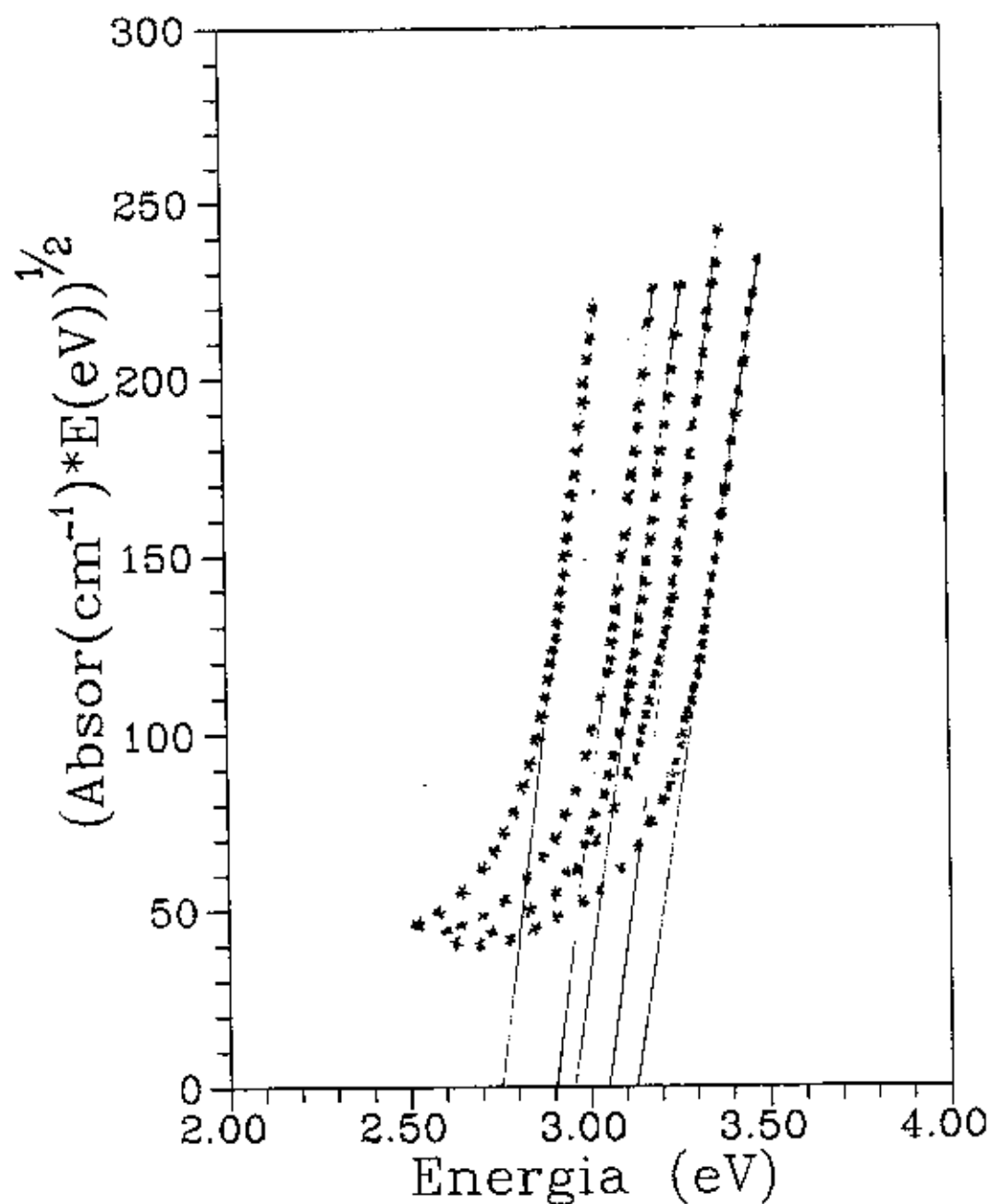


Figura 3.48: Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da Energia, aumentando a concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidros BPGB18 ao BPGB-22.

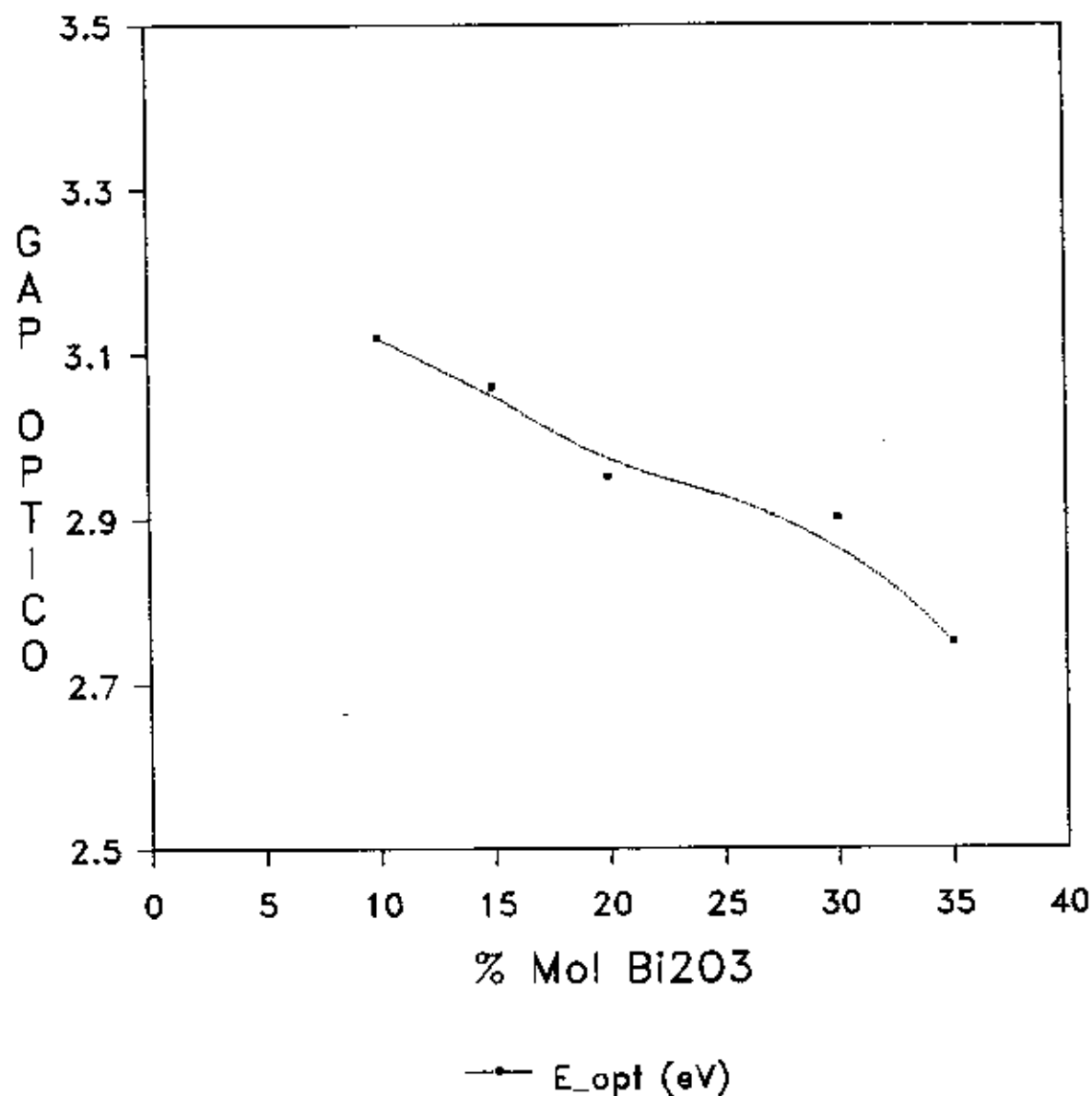


Figura 3.49: Gráfico do Gap óptico em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidro BPGB-18 ao BPGB-22

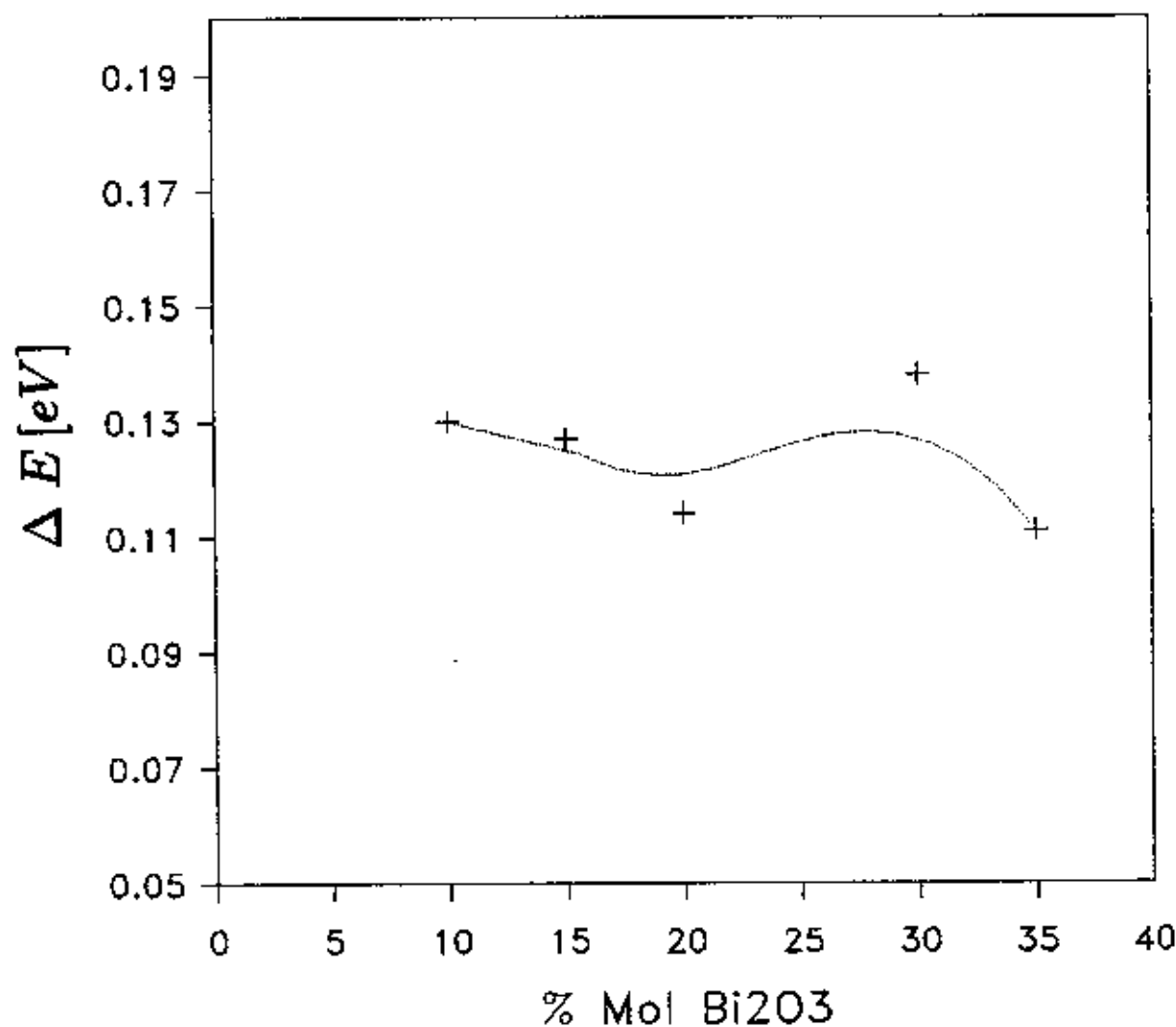


Figura 3.50: Gráfico da Energia da cauda de Urbach ΔE em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidro BPGB-18 ao BPGB-22

COMPOSIÇÃO				Gap Óptico $E_{opt}(eV)$	Cauda ΔE (eV)	Gap Sellmeier $E_s(eV)$
Bi_2O_3 (Mol%)	GeO_2 (Mol%)	B_2O_3 (Mol%)	PbO (Mol%)			
10	42	8	40	3.12	0.130	6.50
15	37	8	40	3.06	0.127	6.37
20	32	8	40	2.95	0.114	6.13
30	22	8	40	2.90	0.138	6.08
35	17	8	40	2.75	0.111	5.72

Tabela 3.2: Gap Óptico, Cauda de Urbach e Gap de Sellmeier em função da composição de Bi_2O_3 dos vidros da família BPGB - 18 a BPGB - 22

COMPOSIÇÃO				Índice Refração n_o	Distância $d(Bi - O)$ (Å)	Gap Sellmeier $E_s(eV)$	n_2 ($\times 10^{-16}$) cm^2/W
Bi_2O_3 (Mol%)	GeO_2 (Mol%)	B_2O_3 (Mol%)	PbO (Mol%)				
10	42	8	40	2.00	2.31	6.50	69.57
15	37	8	40	1.92	2.31	6.37	59.91
20	32	8	40	1.98	2.31	6.13	74.64
30	22	8	40	2.20	2.47	6.08	142.70
35	17	8	40	2.15	2.47	5.72	144.70

Tabela 3.3: Índices de Refração, distâncias de ligação, Gap de Sellmeier e Índices de Refração não linear em função da composição de Bi_2O_3 dos vidros da família BPGB-18 a BPGB-22

Observamos que o Gap óptico diminui com o aumento da concentração de Bi_2O_3 , mostrando transições indiretas. Este “blue shift” sugere que os óxidos de metais pesados como o Bi_2O_3 e o PbO quebram as ligações $Ge - O$, produzindo oxigênios não ligados, isto é, a despolimerização da rede vítrea. Confirmando outras medidas realizadas no trabalho.

Os valores da cauda de Urbach estão dentro dos valores que normalmente são determinados em semicondutores. Isto estaria sugerindo que a regra de Urbach para este caso também é obedecida. Este valor da cauda de Urbach está associada a desordem da rede vítrea, conforme menciona Anderson [14]

Os valores dos gaps de Sellmeier estão de acordo com dados de vidros dopados com óxidos de metais pesados conforme menciona Lines [7]. Os valores de n_2 são da mesma ordem de grandeza obtidas em vidros semelhantes utilizando outras técnicas (ópticas)[15].

Finalmente mostramos a variação do índice de refração não linear em função do aumento da composição do Bi_2O_3 e os índices de refração não linear em função dos índices de refração linear para estes vidros; figuras 3.51 e 3.52.

Notamos o grande aumento do n_2 com a maior concentração do Bi_2O_3 , devido ao fato de ter estas duas últimas composições distâncias de ligação maiores, altos índices de refração linear e pequenos Gap de Sellmeier. Por outro lado o gráfico 3.52 mostra que os índices de refração linear e não linear escalam para estas composições.

Conseguimos através de um método simples, rápido e alternativo determinar o valor do índice de refração não linear de vidros.

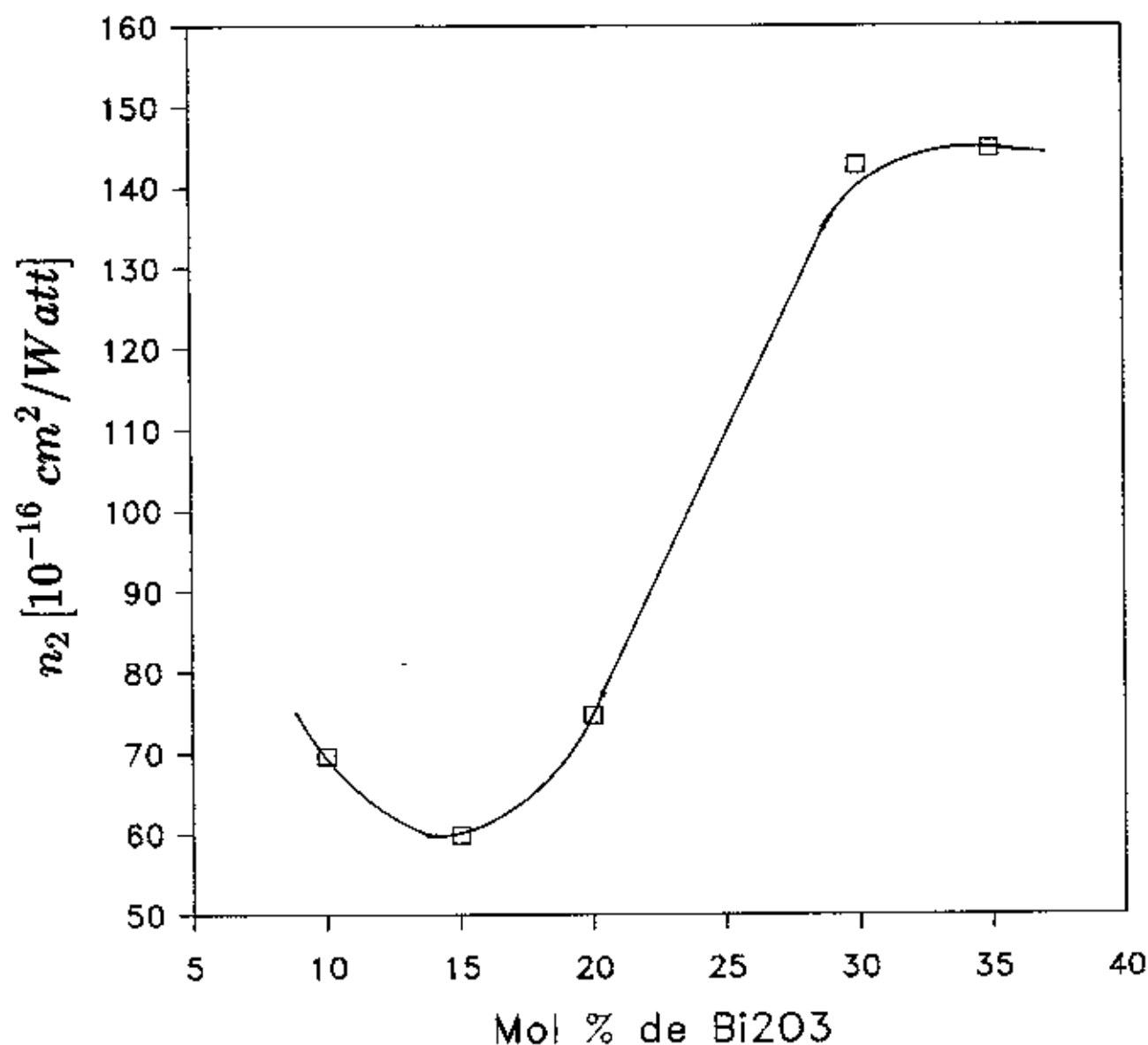


Figura 3.51: Gráfico do Índice de Refração não linear em função da concentração em mol % de Bi_2O_3 do sistema de vidro BPGB-18 ao BPGB-22

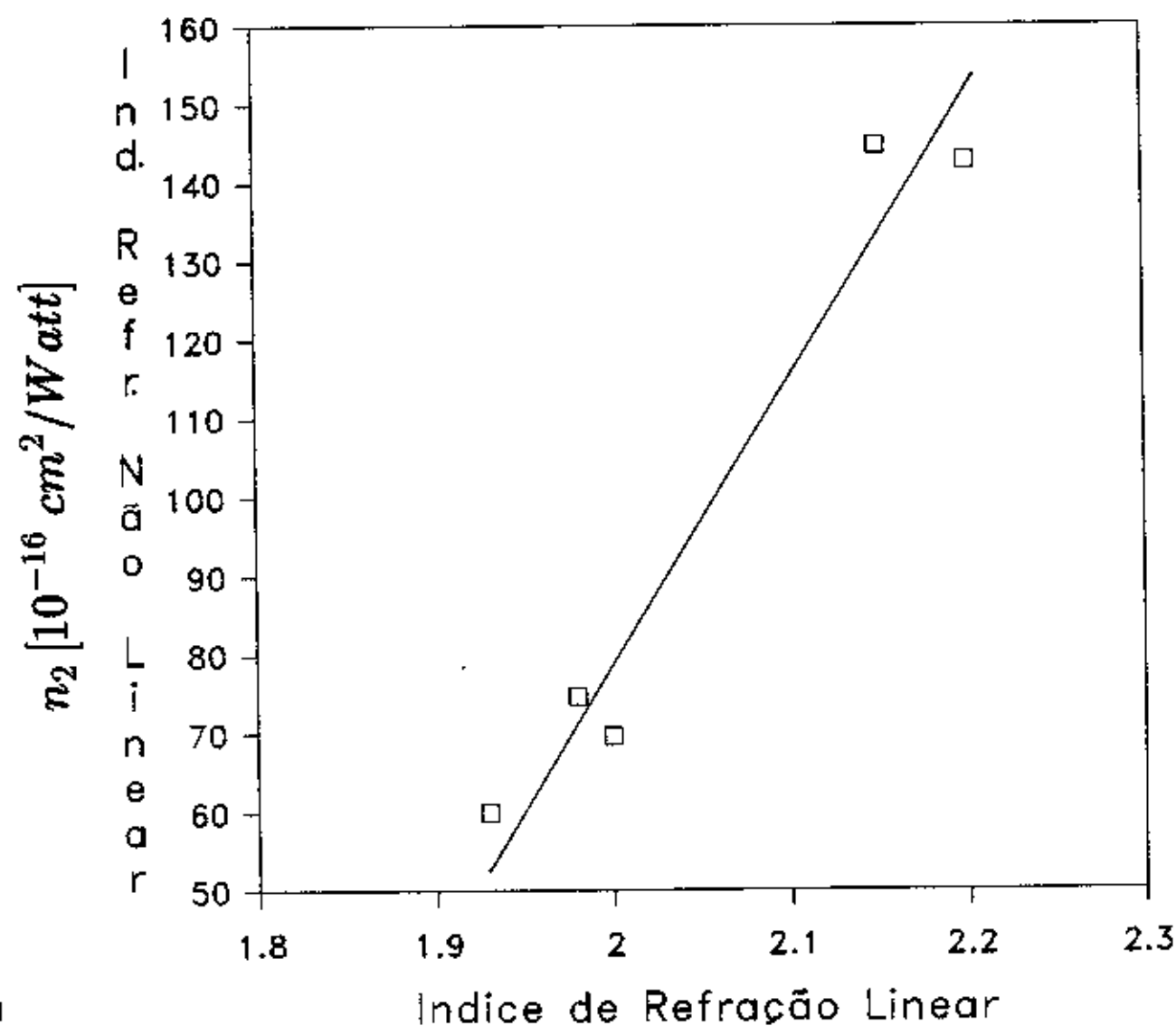


Figura 3.52: Gráfico dos Índices de Refração não linear em função do linear do sistema de vidro BPGb-18 ao BPGb-22

Bibliografia

- [1] J. E. Shelby, J. Non-Cryst. Sol., 49, 287 (1982).
- [2] M. K. Murthy and J. Ip., Nature, 201, 286 (1964).
- [3] J. L. Trap and J. M. Steves, Phys. Chem Glass., 1(4), 107 (1960).
- [4] V. V. J. Rao, Phys. Chem. Glass., 4(1963) 22
- [5] J. E. Canale, R. A. Condrate Sr., K. Nassau and B.C. Cornilsen. J. Can. Cer. Soc. 55(1986) 50.
- [6] H. J. L. Trap and J. M. Steves, Phys. Chem. Glass., 1 (1960) 181.
- [7] M. E. Lines, J. Appl. Phys., 69 (1991) 6876.
- [8] J. E. Canale, R. A. Condrate, and K. Nassau., Mat. Res. Symp. Proc., 88 (1987) 169.
- [9] V. V. J. Rao, Phys. Chem. Glass., 4 (1963) 22.
- [10] F. Miyaji, T. Yoko and S. Sakka. J. Non-Crys.Sol. 126 (1990) 170.
- [11] F. Miyaji and S. Sakka. J. Non-Crys. Sol. 134 (1991) 77.
- [12] G. Malmros. Acta Chem. Scand. 24 (1970) 384.
- [13] E. A. Davis e N. F. Mott Phil. Mag. 22 (1970) 903.
- [14] P. W. Anderson Phys. Rev. 109 (1958) 1492.
- [15] H. Nasu e J. D. Mackenzie, Opt. Eng., 26 (1987) 102.

Parte IV

CONCLUSÕES

Capítulo 4

CONCLUSÕES

4.1 Sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$

No sistema $TiO_2 - BaO - B_2O_3 - ZnO$, um aumento da concentração dos íons de Ti^{4+} produz uma relativa reforço da estrutura vítrea acima de uma concentração crítica de TiO^{4+} , além da qual se produz um relativo enfraquecimento da mesma.

O íon Ti^{4+} é um formador de rede e é capaz de tomar parte na rede vítrea na coordenação tetraedral e também octaedral, dependendo das condições. Reforça a rede quando está na posição tetraedral e a enfraquece quando na octaedral.

Podemos observar com este trabalho de tese que, uma variação na concentração do Ti^{4+} produz variações relativas na concentração de diferentes unidades estruturais, como, TiO_4 , TiO_6 e oxigénios não ligados. Estes resultados estão consistentes com a teoria de Lines dos efeitos dos íons que apresentam configurações com camadas d vazias nas propriedades ópticas não lineares.

Encontrou - se que para este sistema de vidro, um tratamento térmico em temperaturas acima da faixa de temperatura de recozimento, a produção de um aumento muito grande do índice de refração que por sua vez depende da temperatura e do tempo de tratamento. Este aumento no índice de refração pode ser produzido sem perda da transmissão, sem devitrificação ou qualquer efeito na coloração do vidro.

Este sistema de vidros poderá ter seu campo de aplicação em dispositivos ópticos. Por exemplo, pela utilização de escrita por laser "laser scribe" para produção de dispositivos ópticos.

4.2 Sistema $Bi_2O_3 - PbO - B_2O_3 - GeO_2$

O sistema vítreo $Bi_2O_3 - B_2O_3 - PbO - GeO_2$ forma vidros que mostram anomalias no coeficiente de expansão térmica linear (α). O comportamento das temperaturas T_g e T_d são dependentes da concentração de Bi_2O_3 .

O espectro infravermelho mostra fatos que podem ser interpretados como devido a presença de grupos BiO_6 como um formador de rede e íons Bi^{3+} podem estar presentes como octaedros distorcidos BiO_6 . A fração de oxigênios não ligados aumenta com o conteúdo de Bi_2O_3 .

Neste sistema vítreo podemos observar grupos GeO_6 . Estes fatos explicam as características estruturais deste sistema vítreo.

Os dados do gap óptico demonstram que com o aumento de concentração de Bi_2O_3 aumenta a concentração de oxigênios não ligados, indicando a ocorrência da despolimerização da rede vítreo de GeO_2 , aumentando a possibilidade da ocorrência de íons octadrais do tipo BiO_6 e GeO_6 . Entretanto devemos tomar cuidado com esta interpretação, pois necessitaríamos de ferramentas mais poderosas, como espectroscopia Raman, exafs, etc. A única informação que ajuda a corroborar com esta interpretação é pelos dados da energia da cauda de Urbach, que nos indica que a estrutura do vidro fica mais desordenada com o aumento da concentração dos óxidos de metais pesados.

Fato importante a ser mencionado desta tese é que conseguimos por um método relativamente simples determinar através de medidas do coeficiente de absorção o gap óptico, a cauda de Urbach, o Gap de Sellmeier e o índice de refração não linear, muito difícil de ser obtido por técnicas ópticas

Trabalhos futuros

Deste trabalho de tese sugerimos as seguintes linhas de pesquisa:

- Determinação dos índices de refração não linear para todas as outras composições deste trabalho de tese.
- Idem para os sistema $TiO_2 - BaO - ZnO - B_2O_3$, se conseguirmos obter lâminas finas pela técnica de assopramento.
- Ibidem para sistemas de vidros dopados com semicondutores II-VI.
- Dopagem da família de vidros BPGB com íons de terras raras e estudar as características de emissão na região de $1.5 \mu m$.