



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Salmo Moreira Sidel

Síntese e caracterização de vidros teluritos

Ilha Solteira – SP
Março/2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e caracterização de vidros teluritos”

SALMO MOREIRA SIDEL

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP –
Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor
em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica.

Ilha Solteira – SP
Março/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S568s

Sidel, Salmo Moreira.

Síntese e caracterização de vidros teluritos / Salmo Moreira Sidel. – Ilha Solteira:
[s.n.], 2011.
86 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica, 2011

Orientador: KeizoYukimitu
Inclui bibliografia

1. Vidro. 2. Vidros teluritos. 3. Análise térmica. 4. Vidro – Propriedades térmicas.
5. Vidro – Propriedades óticas. 6. Expoente de Avrami.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e caracterização de vidros teluritos

AUTOR: SALMO MOREIRA SIDEL

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALURGICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO
Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade
de São Paulo

Prof. Dr. MAURO LUCIANO BAESSO
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá - Maringá/PR

Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA
Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo - São Carlos/SP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu pela dedicação como orientador e, principalmente, por sua amizade, o qual não mediu esforços para me proporcionar à oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Aos Professores Doutores do Departamento de Física e Química pelas cooperações diretas e indiretas no desenvolvimento desse trabalho, os quais, sempre que procurados não mediram esforços para me ajudar, e principalmente pela suas amizades.

Às secretárias, do Departamento de Física e Química, Rosemary e Solange pelo apoio prestado durante esses anos.

Ao pessoal da seção de pós-graduação: Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Onilda de Oliveira Akasaki, Márcia Regina Nagamashi Chaves e Ailton dos Reis pela atenção prestada quando precisei.

Aos técnicos de laboratório Mário, Levi e Gilberto pela amizade e assistência oferecida durante esses anos.

Aos servidores administrativos da biblioteca da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP pelo atendimento e atenção.

Aos colegas e amigos: Acelino, Adriano, Alaison (Lalo), Alex, Anderson Felix, Anderson Maurity, Andrea, Ângelo Pipi, Augusto, Bacus, Banarji Behera, Bruno Teiga, Bruna Mantovani, Cícero, Daniel, Daniela, Denise, Elen Poliani, Élio Idalgo, Eliza, Elton Lima, Elton Souza, Enderson, Fábio Alencar, Fabrícia Lunas, Fernando, Francine Bettio, Gilberto, Giovana, Gisele, Glauco, Guilherme Ferreira, Guilherme Torsoni, Gustavo, João Borges, Juliana, Juliana Jorge, Júlio Nardi, Larissa, Layciane, Lilian, Lucas, Márcio, Michael Jones (Pirica), Michela, Milena, Nair, Niléia, Paulo Rebeque, Rafael Heleno, Raphael, Reginaldo Naves, Renata Gutierrez, Ricardo Santim, Ricardo Pedrosa, Rudi, Sérgio, Suelino,

Tiago Almeida, Vanessa Orsi e William pelos momentos alegres, pela feliz convivência e pelo companheirismo no decorrer de todos esses anos.

Aos demais colegas e amigos de curso que muito me ajudaram, em todos os aspectos para que pudesse concluir o curso.

Aos professores e servidores da Universidade Federal do Tocantins – UFT pelo apoio prestado nestes momentos de conclusão do curso, em especial, ao professor coordenador do curso de Engenharias Dr. Ricardo Descardecí.

E principalmente a Deus e aos meus pais José Silva Sidel e Maria Madalena Moreira Sidel, juntamente com meus irmãos Stênio Sidel e Mariana Sidel, e também a Maria Carolina D'Oliveira, por seus incentivos, apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, as quais espero um dia poder retribuir todo esse carinho, mas por enquanto só posso dizer que vocês foram sem dúvida às pessoas mais importantes na realização deste sonho. Obrigado por vocês existirem em minha vida!

RESUMO

O desenvolvimento de sistemas e dispositivos ópticos deu origem à área hoje conhecida como fotônica. A busca por novas aplicações ou aprimoramento de sistemas optoeletrônicos tem levado à obtenção de novos materiais vítreos, os quais exigem minuciosa investigação com relação às suas propriedades físicas. Entre os vários sistemas vítreos estudados, os vidros teluritos destacam-se como um dos mais promissores vidros óxidos já desenvolvidos quando comparados com outros vidros clássicos, como os vidros silicatos, fosfatos e boratos. Desta forma, neste trabalho foram preparados vidros com diferentes composições para o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{R}$ (R: WO_3 e Nb_2O_5), e caracterizados usando técnicas de análises térmicas, estruturais e ópticas. O estudo das propriedades térmicas é importante na determinação e entendimento do mecanismo de nucleação e crescimento de cristais, sendo, essencial este conhecimento quando o intuito for preparar vidros de alta qualidade exigidos para aplicações tecnológicas. O desenvolvimento tecnológico destes vidros requer que a nucleação intrínseca e o crescimento de cristais sejam suficientemente reduzidos para evitar perdas ópticas. O estudo estrutural destes vidros também é importante para determinação das unidades estruturais constituintes dos vidros. Sabe-se que a adição de metais de transição na matriz telurito provoca a diminuição das unidades TeO_3 e aumenta as TeO_4 , assim, causando aumento da densidade do vidro e, conseqüentemente, aumento no índice de refração. As técnicas utilizadas foram as de análise térmica (DSC), FTIR, XRD, lente térmica (LT) e método de ângulo de Brewster para a obtenção do índice de refração.

Palavras Chave: Vidros, Teluritos, Análise Térmica, Propriedades Termo-Ópticas e Expoente de Avrami.

ABSTRACT

The development of optical systems and devices is the area known as photonics. The search for new applications or improvements of optoelectronic systems has led to the obtaining of new glassy materials, which require thorough investigation with respect to their physical properties. Among the various glass systems studied, the tellurite glasses are presented as one of the most promising oxide glasses that have been developed, when compared with other classic glasses like silicates, phosphates and borates. Thus, in this work were prepared with different glass compositions for the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{R}$ (R: WO_3 and Nb_2O_5) and characterized using techniques of thermal analysis, structural and optical properties. The study of thermal properties is important in determining and understanding the mechanism of nucleation and crystal growth and this knowledge is essential when the purpose is to prepare high-quality glasses required for technological applications. The technological development of these glasses demands sufficiently low intrinsic nucleation and crystal growth to avoid optics losses. The structural study of these glasses is also important for determining the structural units constituting the glass. It is known that the addition of transition metals in the tellurite glass matrix causes a decrease in the TeO_3 and increases the TeO_4 units and thus causing the increased density of the glass and, consequently, increasing the refractive index. The techniques used were differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) and thermal lens (TL) and Brewster angle method for obtaining the refractive index.

Keywords: Glasses, Tellurite, Thermal Analysis, Thermo-Optics properties and Avrami Exponent.

ARTIGOS PUBLICADOS

Artigos publicados em periódicos

1. MORAES, J. C. S.; NARDI, J. A.; SIDEL, S. M.; MANTOVANI, B. G.; YUKIMITU, K.; REYNOSO, V. C. S.; MALMONGE, L. F.; GHOFRANOHA, N.; RUOCCO, G.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M. Relation among optical, thermal and thermo-optical properties and niobium concentration in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, n. 41-42, p. 2146-2150, 2010. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.044
2. SIDEL, S. M.; CAPANEMA, W. A.; ARAUJO, E. B.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K. Thermally stimulated crystallization of $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ glass system. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 184, n. 5, p. 1216-1220, 2011. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.03.013
3. SIDEL, S. M.; SANTOS, F. A.; GORDO, V. O.; IDALGO, E.; MONTEIRO, A. A.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K. Avrami exponent of crystallization in tellurite glass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, *In Press*, 2011. DOI: 10.1007/s10973-011-1312-4
4. CAPANEMA, W. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; SANTOS, F. A.; FIGUEIREDO, M. S.; SIDEL, S. M.; REYNOSO, V. C. S.; SAKAI, O. A.; MEDINA, A. N. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical Materials**, Amsterdam, *In Press*, 2011. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.03.053

Artigos aceitos para publicação

1. MORAES, J. C. S.; SIDEL, S. M.; YUKIMITU, K.; MANTOVANI, B. G.; LIMA, S. M. Thermo-optical properties measurement in tellurite glasses by thermal lens spectrometry. **AIP Conference Proceedings**, Woodbury, *In Press*, 2011.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. SIDEL, S. M.; MONTEIRO, A. A.; GORDO, V. O.; IDALGO, E.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S. Avrami exponent of crystallization in tellurite glasses. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 7., 2010, São Pedro. **Anais...** São Pedro: ABRATEC, 2010. p. 1-4.

2. SANTOS, F. A.; SIDEL, S. M.; GORDO, V. O.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M. Espectrometria de lente térmica aplicada em vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: CBCIMAT, 2010. p. 555-562.
3. TORSONI, G. B.; CARVALHO, C. L.; SIDEL, S. M. Estudo da estabilidade da solução precursora polimérica para obtenção de filmes supercondutores em função do tempo. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: CBCIMAT, 2010. p. 2298-2305.
4. NARDI, J. A.; GORDO, V. O.; MONTEIRO, A. A.; SIDEL, S. M.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S. Relação entre propriedades ópticas e estruturais em vidros do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: CBCIMAT, 2010. p. 706-714.
5. IDALGO, E.; SIDEL, S. M.; ARAÚJO, E. B. Determinação do parâmetro de AVRAMI no sistema vítreo $20\text{Li}_2\text{O-80TeO}_2$. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: CBCIMAT, 2008.
6. MONTEIRO, A. A.; GORDO, V. O.; CAPANEMA, W. A.; SIDEL, S. M.; YUKIMITU, K. Estudo de absorção óptica dos vidros $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: CBCIMAT, 2008.
7. SIDEL, S. M.; MONTEIRO, A. A.; GORDO, V. O.; IDALGO, E.; YUKIMITU, K. Parâmetros de cristalização não-isotérmica do sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2\text{-WO}_3$. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: CBCIMAT, 2008.

Artigos submetidos

1. SIDEL, S. M.; IDALGO, E.; SANTOS, F. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S. Expoente de Avrami pela equação de JMAK para método não-isotérmico de análise térmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, 2010.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Vidros	18
2.2 Vidros teluritos	23
2.2.1 <i>Estruturas dos vidros teluritos</i>	26
2.3 Cristalização em vidros	31
2.3.1 <i>Caso isotérmico</i>	33
2.3.2 <i>Caso não-isotérmico</i>	37
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
3.1 Método de síntese dos vidros.....	45
3.2 Caracterização e Análise	47
5. RESULTADOS	52
5.1 Difração de raios-X (XRD)	52
5.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	57
5.3 Análise térmica (DSC)	64
5.4 Medidas da densidade e do índice de refração	73
5.5 Medidas termo-ópticas (Lente Térmica)	74
6. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da pré-história, a maneira pela qual se difundia o conhecimento, as informações e a troca de experiências entre indivíduos ou grupos distintos era excessivamente lenta. Com a domesticação dos animais (revolução agrícola) o deslocamento humano por longas distâncias foi facilitado mudando esse panorama pré-histórico e, neste contexto, a propagação de conhecimentos e informações começava a acelerar. A revolução industrial consistindo de um conjunto de mudanças tecnológicas com profundo impacto no processo produtivo em nível econômico e social consolidou o domínio dos homens sobre as máquinas, e com o conhecimento e aplicação do eletromagnetismo a velocidade de propagação de informações atingiu níveis nunca esperados, devido ao uso do telégrafo e do telefone.

Em tempos mais recentes, o surgimento dos computadores portáteis e suas redes de comunicações globais como a *internet* colocou a humanidade frente a uma nova onda de transformações. Atualmente usar o termo “tempo real” dá ideia da velocidade com a qual informações são transmitidas por meio dos canais de comunicação para qualquer parte do globo terrestre. Deste modo, após a revolução agrícola e a revolução industrial, a humanidade tem vivido a revolução do conhecimento, pois, devido às redes de computadores, da microeletrônica e das telecomunicações as transformações são instantâneas, cujo efeito é imediatamente sentido no trabalho, na economia, no entretenimento, e em todas as esferas sociais. Inevitavelmente, essas transformações atingem o meio científico impulsionando a busca por novas tecnologias. Portanto, tal busca leva a novas aplicações ou aprimoramento de sistemas pré-estabelecidos, ao desenvolvimento de novas técnicas e a obtenção de novos materiais, por exemplo, para telecomunicações onde o intuito é substituir os sistemas eletrônicos por sistemas completamente ópticos, a comunicação óptica [1].

A comunicação óptica deu origem a uma nova área da física, a fotônica, que consiste na utilização de fótons para transmissão, amplificação, modulação, manipulação e

armazenamento de informações [2,3]. O desenvolvimento desta área é de tal ordem, sobretudo no domínio da transmissão de informação à longa distância, seja transoceânica ou terrestre, que atualmente substitui quase completamente à eletrônica, pois, sistemas totalmente ópticos podem operar com baixíssima dissipação de energia, ter interfaces com perdas de inserção mínima (atenuação), ser interligados facilmente em dimensões microscópicas simplificando a arquitetura dos sistemas [1]. Como consequência, essas e outras aplicações tecnológicas cada vez mais sofisticadas vêm demandando maior conhecimento sobre a estrutura e as propriedades dos materiais utilizados na produção dos dispositivos projetados. Neste caso, destaca-se a utilização dos vidros como matéria prima, pois, podem ser preparados para apresentar propriedades específicas à aplicação desejada com a possibilidade de produção em larga escala e economicamente viáveis.

Os vidros podem ser aplicados em amplificadores [4], fibras fotônicas [5], guias de onda [6] e lasers [1]. No entanto, embora as principais aplicações dos vidros envolvam o campo da ótica, outras importantes aplicações também são encontradas. Por exemplo, alguns vidros apresentam o fenômeno de chaveamento elétrico *switching* [7] permitindo sua utilização em dispositivos elétricos (fenômeno apresentado pelo material quando sujeito a um intenso campo elétrico, de tal forma que ao atingir determinado valor sua condutividade elétrica aumenta abruptamente por várias ordens de grandeza e o material passa do estado de alta resistência elétrica para o estado de condução), outros, porém, são utilizados como materiais sujeitos a tensão em dispositivos de segurança para a prevenção de acidentes possibilitando uma fragmentação controlada do vidro.

Recentemente, uma pesquisa sugeriu a utilização dos vidros na tecnologia de display de cristal líquido – LCD (*liquid crystal display*), a mesma utilizada nas TVs de tela plana, tal que um vidro para janelas foi produzido podendo ser transparente (como qualquer outro vidro de janela), ser opaco (diminuindo a passagem de luz) ou ser uma tela LCD para transmitir

mensagens digitais [8]. Outras duas pesquisas recentes elucidam a utilização de vidros metálicos [9,10], de maneira que o resultado é um material resistente a danos superando a tenacidade e a resistência de qualquer material conhecido, e ainda apresentam excelente plasticidade em resposta ao estresse permitindo o material se curvar, em vez de se quebrar.

Dentre os diversos materiais vítreos encontrados atualmente, por exemplo, para aplicações em fibras e amplificadores ópticos destaca-se a utilização da sílica como matriz vítrea [4,5,11]. No entanto, não existe empecilho quanto à utilização de outras composições vítreas para substituir e/ou complementar as atuais aplicações dos vidros silicatos. Neste sentido, pode-se evidenciar a utilização de vidros fluoretos [12], vidros fosfatos [13] e vidros calcogenetos [14]. Contudo, os vidros fluoretos têm o problema de serem higroscópicos (absorvem água), os fosfatos não comportam altas concentrações de terras raras e os calcogenetos são difíceis de serem preparados. Portanto, vidros baseados em óxido de telúrio, os vidros teluritos [15], são materiais cujas propriedades os tornam uma opção com potencial para substituir e/ou melhorar as características de sistemas vítreos convencionais, como os vidros silicatos.

O intuito de utilizar vidros cuja sílica não seja o principal constituinte da matriz vítrea ocorre, sobretudo, pelo fato destes sistemas vítreos apresentarem energia de fônon relativamente alta ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$), além de possuir baixa solubilidade para íons de terras raras [16]. Em vidros dopados com íons terras raras a máxima energia de fônon do vidro hospedeiro é importante, pois, a relaxação devido ao processo de multi-fônons dos íons terras raras num vidro depende da máxima energia de fônon do vidro hospedeiro. Por exemplo, nos vidros silicatos dopados com érbio (Er^{3+}) a eficiência quântica dos íons de érbio é diminuída devido à alta energia de fônon da matriz. Neste caso a utilização dos vidros teluritos também é justificável, pois, apresentam baixa energia de fônon ($600-800\text{ cm}^{-1}$) com capacidade de suprimir as transições não radiativas [16].

Esses materiais vítreos a base de TeO_2 (vidros teluritos), de acordo com a literatura [17,18], possuem excelentes propriedades óticas não-lineares e dependendo da composição apresentam geração de terceiro harmônico (χ^3) com cerca de uma ordem de magnitude maior quando comparado com outros vidros óxidos importantes, como por exemplo, os vidros silicatos e os boratos [2]. Além destas propriedades, pode-se justificar o estudo de vidros teluritos devido a possibilidade de sua utilização na produção de fibras fotônicas [5] e amplificadores totalmente óticos [19].

Os vidros teluritos têm atraído muito interesse na aplicação de dispositivo ótico por apresentarem ampla região de transparência ótica indo desde a região do visível até a região do infravermelho, alto índice de refração, baixa dispersão, estabilidade térmica e química, e baixas temperaturas de fusão [20]. Deste modo, devido as possibilidades de aplicações de vidros a base de TeO_2 em diversos ramos da tecnologia, aumentou o interesse, por exemplo, pela produção de vidros contendo microcristalitos dispersos em seu volume denominado as vitrocerâmicas. Além disso, existe ainda o interesse em adicionar terras-raras na matriz telurito com o intuito de obter fontes de luz no visível e infravermelho próximo. Por fim, estudar as propriedades térmicas e estruturais de vidros teluritos torna-se importante para compreensão dos processos que envolvem a nucleação e o crescimento de cristais, pois, são propriedades essenciais na obtenção de vidros de alta qualidade, por exemplo, quando o objetivo é aplicação em sistemas óticos [21,22].

Muitos trabalhos discutem as propriedades térmicas a partir dos resultados da utilização de métodos de análises isotérmicas e não isotérmicas [23,24]. O método não-isotérmico oferece algumas vantagens em relação ao método isotérmico, por exemplo, os experimentos não isotérmicos podem ser realizados em menor tempo e dentro de uma ampla faixa de temperatura. Além disso, algumas transformações de fase ocorrem muito

rapidamente não podendo ser observadas sob condições isotérmicas, isto ocorre devido transientes inerentes ao aparato experimental [25,26].

Desta forma, os vidros teluritos, em geral, são bons candidatos para muitas aplicações tecnológicas, devido suas qualidades, entre outras já citadas, como por exemplo: relativamente baixa temperatura de fusão ($\approx 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), não são higroscópicos, tem baixa temperatura de transição vítrea ($T_g < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), alta constante dielétrica, alto coeficiente de expansão térmica e alta transmissão óptica na região espectral do infravermelho [27,28]. Além disso, esses vidros invariavelmente são de alta densidade e possuem alto índice de refração linear ($n' > 2$) [29,30].

Com a evolução das comunicações, devido à utilização de dispositivos ópticos, as pesquisas concentram-se principalmente no estudo de novos materiais a partir de vidros modificados procurando aperfeiçoar propriedades e parâmetros já estabelecidos. A fabricação destes materiais requer controle e conhecimento detalhado dos processos de nucleação e cristalização da matriz vítrea [24,31]. Além disso, conhecer estes processos é fundamental para prever a evolução das fases cristalinas na estrutura amorfa e os efeitos desta transformação sobre as propriedades físicas e térmicas dos vidros.

Os vidros teluritos quando sofrem a cristalização apresentam propriedades estruturais que revelam duas formas cristalinas estáveis para a estrutura TeO_2 : $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratелurito) [32] e $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito) [20]. A estrutura básica é constituída pela bipirâmide trigonal (TeO_4), ligada pelos vértices na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e pelas arestas na fase $\beta\text{-TeO}_2$. Além disso, no início deste século, alguns trabalhos indicaram a formação de novas fases cristalinas polimórficas, $\delta\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$, quando os vidros teluritos são cristalizados [33,34]. A estrutura $\gamma\text{-TeO}_2$ é constituída por uma bi-pirâmide trigonal distorcida (TeO_4E) com um dos vértices ocupado por um par de elétrons livres.

Atualmente as propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos vidros teluritos estão sendo minuciosamente investigadas com o intuito de viabilizar aplicações tecnológicas, principalmente, em óptica integrada [7]. Desta forma, o sistema vítreo proposto neste projeto de pesquisa é o $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{R}$ (R: WO_3 e Nb_2O_5), com o intuito de sintetizar e estudar suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas. Segundo a literatura [35], esses vidros possuem uma extensa região de formação vítrea sugerindo serem apropriados para estudos estruturais, da estabilidade térmica, da relaxação estrutural e da cristalização.

Portanto, neste trabalho foram obtidas amostras de vidros teluritos com composições diferentes a partir do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{R}$ (R: WO_3 e Nb_2O_5). As amostras estudadas foram preparadas pelo método de fusão/resfriamento (*melt/quenching*) seguido de um recozimento, em temperatura pré-determinada, com intuito de aliviar tensões mecânicas induzidas nas amostras devido ao processo de resfriamento rápido. Estas amostras foram submetidas às técnicas experimentais de caracterização térmica, estrutural e termo-óptica.

As propriedades térmicas das amostras dos vidros teluritos foram analisadas a partir dos dados experimentais das medidas de calorimetria exploratória diferencial – DSC (*differential scanning calorimetry*). Esta técnica consiste na comparação da variação de temperatura entre a amostra e uma referência (material inerte) durante um processo controlado de aquecimento ou resfriamento. Os resultados possibilitam determinar diretamente a partir das curvas de DSC parâmetros como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura do pico de cristalização (T_p). Além destas propriedades pode-se analisar e determinar como ocorrem e quais são os processos de nucleação e cristalização nos vidros, para isto, calcula-se a energia de ativação (E) e o expoente de Avrami (n).

O processo de devitrificação dos vidros teluritos (nucleação e cristalização) também foi analisado pelas técnicas de difração de raios-X – XRD (*X-ray diffraction*) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR (*Fourier transform infrared*

spectroscopy). Para o estudo destas propriedades estruturais utilizando as técnicas de XRD e FTIR as amostras foram previamente submetidas a tratamentos térmicos.

A difração de raios-X é o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, cujo efeito é um espalhamento elástico sem perda de energia pelos elétrons dos átomos (dispersão ou espalhamento coerente). Se o espalhamento for gerado por átomos arranjados de maneira sistemática como em uma estrutura cristalina, onde as distâncias entre eles sejam próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e, portanto, o efeito de difração de raios-X é observado. A técnica de XRD foi utilizada neste trabalho tanto para o estudo das propriedades estruturais, especificamente para determinação das fases cristalinas formadas nos vidros devido aos tratamentos térmicos, como também simplesmente para confirmação da característica amorfa das amostras.

A técnica de FTIR fornece informações a respeito das ligações entre os átomos arranjados na estrutura vítrea ou cristalina das amostras. A importância dessa técnica na caracterização de vidros reside no fato de boa parte dos sistemas considerados possuírem frequências normais de vibração ativa na região do infravermelho, sendo estas frequências sensíveis a pequenas deformações nas estruturas. Portanto, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada no estudo das propriedades estruturais dos vidros e, também como técnica complementar à difração de raios-X na determinação das fases cristalinas induzidas nas amostras por tratamento térmico.

Outra técnica importante também utilizada neste trabalho foi a espectrometria de lente térmica – TL (*thermal lens*). O princípio básico desta técnica é medir o calor gerado na amostra após uma radiação luminosa ser absorvida. Portanto, fazendo-se a análise da resposta temporal do efeito de lente térmica, gerado por causa do aquecimento local, torna-se possível determinar algumas propriedades termo-ópticas dos vidros teluritos, das quais pode-se

destacar a difusividade térmica (D), a condutividade térmica (K) e o desvio do caminho óptico com a temperatura (ds/dT). Nas medidas de lente térmica foram utilizadas lâminas polidas dos vidros teluritos.

Para determinação das propriedades termo-ópticas, além das medidas de lente térmica, foram realizados experimentos complementares para obtenção dos valores do calor específico (C_p), da densidade (ρ) e do índice de refração linear (n'). Estas medidas são indispensáveis, pois, propriedades como a condutividade térmica e o desvio do caminho óptico com a temperatura não podem ser obtidos somente a partir dos dados de lente térmica. Neste sentido, foi utilizada a técnica de análise térmica modulada – MDSC (*modulated differential scanning calorimetry*) para obtenção do calor específico. A densidade foi obtida aplicando-se o princípio de Arquimedes, a partir das medidas da massa das amostras dentro e fora d'água. Por fim, foi realizado o experimento que usa o método do ângulo de Brewster para determinação do índice de refração linear.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros

No cotidiano os vidros tornaram-se itens importantes para diferentes aplicações, pois, seja qual for a necessidade quase sempre existe uma possibilidade de utilizá-los. Ou seja, esses materiais podem ter aplicações desde utensílios domésticos (copos, taças, xícaras, garrafas, espelhos, objetos de decoração e televisores), medicina (sistema laser-fibra óptica para tratamento de câncer, tomografia e cirurgia) até os mais avançados sistemas de comunicação óptica (fibras fotônicas e amplificadores totalmente ópticos). A aplicação dos vidros em diferentes contextos se dá ao fato destes materiais serem produzidos a centenas de anos e ter sua história intimamente ligada à da própria humanidade. Deste modo, na linguagem do dia-dia a palavra vidro designa um material conhecido desde a antiguidade, o qual é sinônimo de material transparente e facilmente quebradiço. No entanto, existem muitos vidros opacos na região do espectro visível, tais como os vidros calcogenetos [14], e outros que além desta opacidade são extremamente resistentes a choques mecânicos, como o caso de alguns vidros metálicos [9,10].

Embora sejam conhecidos e produzidos a centenas de anos, ainda existe muita discussão quanto à definição de vidro. Tal controvérsia permanece devido à dificuldade em explicar como é seu arranjo estrutural, e principalmente pelo fato do surgimento constante de novas técnicas de obtenção de vidros. As primeiras definições tratavam o vidro como sendo **um produto inorgânico fundido cuja condição rígida era atingida a partir do resfriamento sem permitir a cristalização**, ou então, **um material fundido constituído de cristais altamente dispersos**. Essas definições foram abandonadas, pois, o método de fusão/resfriamento não é o único possível para obtenção de vidro, e também pelo fato de estar comprovado que não é possível a existência de cristalitos dispersos na estrutura vítrea [2,36].

Buscando entender e explicar o comportamento estrutural dos vidros, Zachariazen foi o primeiro a propor uma definição na qual a ausência de simetria e periodicidade era o principal fator de diferenciação entre o vidro e um cristal [37]. Para Zachariazen, **o vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual é resfriado para uma condição rígida sem cristalização cuja estrutura tridimensional não possui simetria de longo alcance e periodicidade** [36,37]. Todavia, esta definição tem suas limitações, pois, mesmo a grande maioria dos vidros tendo em sua composição produtos inorgânicos sabe-se que não necessariamente precisam ser de sílica, e por outro lado, atualmente, destacam-se também vidros metálicos e orgânicos. Além do mais, a obtenção de um vidro não está restrita somente a um único método, pois, várias técnicas podem ser utilizadas para prepará-los, como por exemplo, deposição química a vapor, evaporação catódica (*sputtering*), pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel [36].

Ao longo dos anos, além da evolução dos métodos de análise estrutural de vidros, que possibilitou confirmar a ausência de ordem de longo alcance, também evoluíram os métodos de sínteses cujas técnicas permitem obter vidros com maior diversidade de constituintes em sua composição. Deste modo, fica evidente a necessidade de uma renovação contínua quanto à definição de vidro. Portanto, atualmente a definição de vidro mais satisfatória é a seguinte: **vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro** [2].

Na maioria das definições atuais para vidro sempre está evidente a expressão “região de transição vítrea” [36,38]. A propriedade física relacionada a esta região é denominada de temperatura de transição vítrea (T_g), que corresponde à região na qual um material passa de um estado físico da matéria para outro. Por exemplo, quando um vidro é submetido a um

aquecimento e atinge esta temperatura característica, neste instante há a possibilidade das cadeias começarem a escoar umas em relação às outras dentro do vidro promovendo então a passagem do estado vítreo para o estado líquido (viscoelástico), tal efeito é denominado de relaxação estrutural.

Por outro lado, esta mudança de estado também é observada quando um líquido, em alta temperatura, é resfriado rapidamente (método tradicional de obtenção de vidros *melt/quenching*). Este resfriamento rápido não permite aos átomos constituintes do líquido se organizar, ou seja, impede a cristalização. À medida que a temperatura do líquido diminui, conseqüentemente, sua viscosidade é aumentada resultando no “congelamento” progressivo dos átomos. Neste instante, a mobilidade a nível atômico praticamente deixa de existir forçando os átomos a se fixar espacialmente de forma randômica e desordenada. Este evento ocorre em uma faixa de temperatura correspondente a região de transformação ou transição do estado líquido (viscoelástico) para o estado vítreo, a qual é denominada de temperatura de transição vítrea [38].

A temperatura de transição vítrea pode ser observada acompanhando a evolução da variação do volume específico com relação à temperatura a partir do resfriamento de um fundido, conforme ilustrado na Figura 1. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento a qual o material é submetido. Portanto, para um líquido (L) a uma temperatura elevada (fundido), a diminuição de sua temperatura causa inicialmente contração em seu volume, logo, quando o ponto de fusão ou solidificação (T_f) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer: o material se tornar um cristal, caracterizado por uma descontinuidade no seu volume específico (ΔV_f) e geralmente associado a uma contração volumétrica, ou então, a cristalização ser evitada e o material passar para o estado de líquido super-resfriado (LS),

neste caso, não ocorre descontinuidade no volume específico quando a temperatura de fusão é atingida [38,39,40].

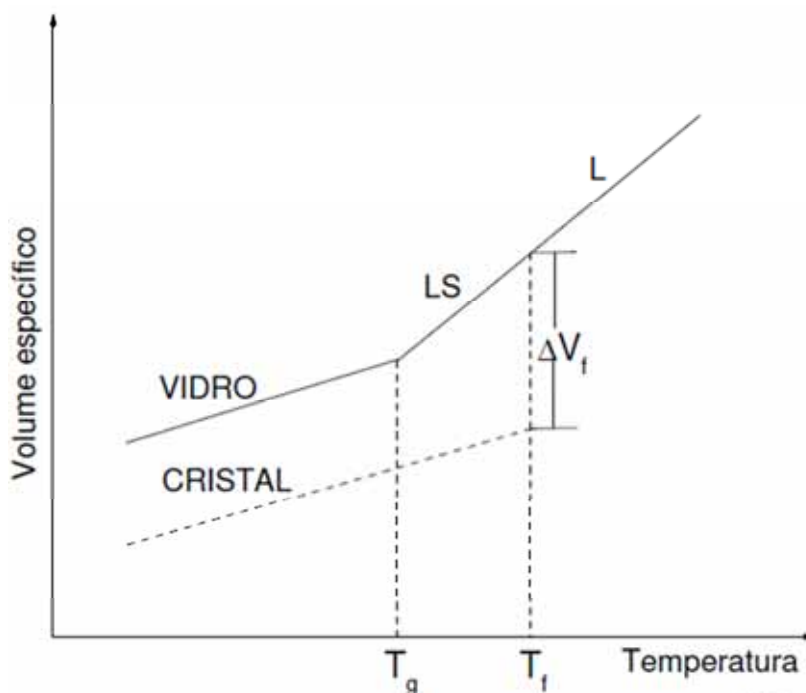


Figura 1 – Variação do volume específico em função da temperatura de um líquido sendo resfriado [40]. (L: líquido, LS: líquido super-resfriado).

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material ele continua contraindo, mas agora com uma taxa menor do que no estado líquido. Isto pode ser observado na Figura 1 ao fazer a comparação da inclinação das curvas, para a fase líquida antes da temperatura de fusão (T_f) e, para a formação do cristal após a descontinuidade no volume específico (ΔV_f) [38].

Por outro lado, no segundo caso a diminuição da temperatura provoca a contração do líquido super-resfriado com a mesma taxa da fase líquida inicial, como se o ponto de fusão não existisse (linha LS tem a mesma inclinação da linha L, ver Figura 1). No entanto, quando a região de temperatura T_g é atingida o líquido super-resfriado solidifica-se rapidamente, e o

coeficiente angular da curva decresce aproximando-se ao do sólido cristalizado (na Figura 1 as linhas referentes ao vidro e ao cristal são praticamente paralelas). Esta mudança na curva de resfriamento indica a passagem do líquido super-resfriado para o vidro, por isso, a T_g é chamada de temperatura de transformação vítrea ou de transição vítrea [38].

A transição do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo nem sempre ocorre em uma temperatura fixa, como é o caso da fusão, pois a taxa de resfriamento (β) a qual o líquido é submetido provoca um deslocamento na posição da temperatura característica deste fenômeno. Logo, quando o líquido é submetido a uma taxa de resfriamento maior sua T_g é deslocada para altas temperaturas, enquanto um resfriamento com taxa menor desloca a T_g para baixas temperaturas, conforme está representado na Figura 2 [38,40].

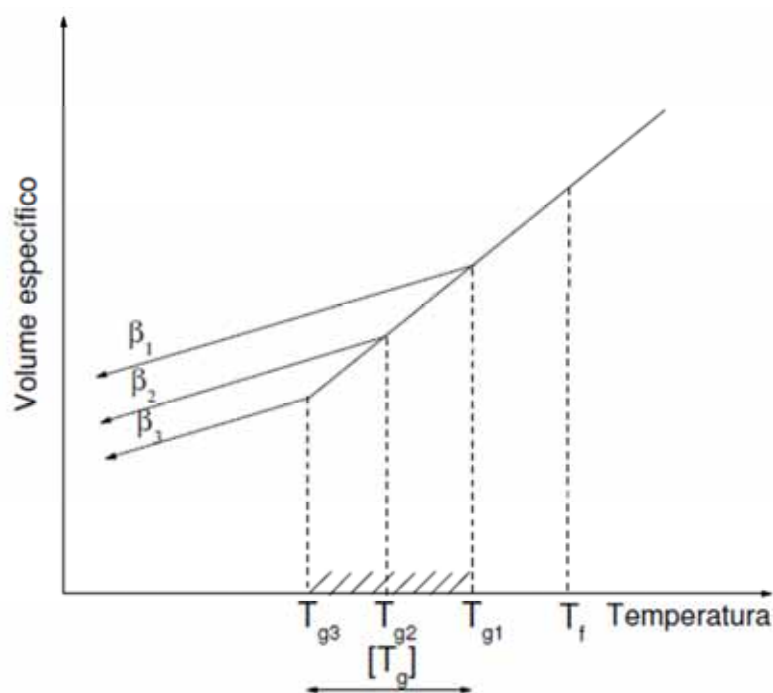


Figura 2 – Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto correspondente à temperatura de transição vítrea [40]. β é a taxa de resfriamento, onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Porção hachurada: intervalo de transição $[T_g]$.

Por exemplo, com taxa de resfriamento β_1 a temperatura de transição vítrea correspondente é T_{g1} , a qual é maior do que a temperatura de transição T_{g2} cuja taxa de resfriamento β_2 foi menor. Portanto, por essa razão muitas vezes o conceito de T_g é substituído por intervalo de transição vítrea ou intervalo de transformação vítrea (área hachurada na Figura 2), onde o limite superior e inferior é definido por uma alta e baixa taxa de resfriamento, respectivamente.

2.2 Vidros teluritos

As composições vítreas com alta percentagem de óxido de telúrio (TeO_2) são denominadas de vidros teluritos. Utiliza-se o TeO_2 por ser a forma mais estável do óxido de telúrio, pois, tanto o TeO é facilmente oxidado quanto o TeO_3 é facilmente decomposto quando submetidos a altas temperaturas. No entanto, sabe-se que o TeO_2 puro não se vitrifica facilmente sob condições usuais de resfriamento (*melt/quenching*) [41]. Por outro lado, é relativamente fácil obter vidros teluritos com a adição de modificadores de rede, vidros binários ou ternários, utilizando o método convencional de fusão/resfriamento. Neste caso, a presença do modificador de rede é importante na transição para o estado vítreo e, conseqüentemente, na configuração estrutural de curto alcance da rede vítrea [42].

Segundo Cassanjes, a possível formação de vidros binários a partir de óxidos de telúrio (TeO_2) foi verificada pela primeira vez por Berzelius, em 1834 [43]. Berzelius observou que com a adição de óxidos metálicos como V_2O_5 , WO_3 e BaO ao óxido de telúrio eram formados os chamados vidros binários. Desde então vários sistemas foram estudados para determinar a região de formação vítrea dos vidros teluritos. A maioria destes estudos com sistemas binários à base de TeO_2 usavam como modificadores de rede óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, além dos óxidos ZnO , Al_2O_3 , PbO , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , entre outros. A obtenção de vidros a base de óxido de telúrio também foi observada em

sistemas ternários, incluindo uma faixa extensa de composições vítreas, tais como, $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-CeO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-PbO-WO}_3$, entre outros.

O precursor de estudos com vidros binários e ternários a base de telúrio foi Stanworth na década de 50 [44,45]. Neste período crescia o estudo da química e das propriedades físicas e térmicas dos vidros, sendo a principal motivação em pesquisas com vidros o interesse na obtenção de lasers e dispositivos ópticos. Stanworth pesquisou vidros em diversos sistemas binários ($\text{TeO}_2\text{-PbO}$, $\text{TeO}_2\text{-BaO}$, $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$) e ternários ($\text{TeO}_2\text{-PbO-A}$, $\text{TeO}_2\text{-BaO-A}$, com $A = \text{LiO}_2$, Na_2O , B_2O_3 , Cd_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnF_2 , V_2O_5 , MgO , CdO , TiO_2 , GeO_2 , ThO_2 , Ta_2O_5 ou La_2O_3), provando algumas características e propriedades. Desde então, a habilidade de formação vítrea, densidade, constantes ópticas e propriedades espectrais de outros sistemas binários e ternários à base de TeO_2 vem sendo investigados.

Os vidros teluritos apresentam acentuados índices de refração linear e não-linear quando comparados com matrizes vítreas clássicas. Esses vidros possuem propriedades interessantes, não somente do ponto de vista fundamental, como também em aplicações práticas, entre elas, baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea e alta constante dielétrica se comparada aos vidros silicatos, alto índice de refração e transparência numa faixa espectral considerável.

Na Tabela 1 são apresentados valores de algumas propriedades físicas para os vidros teluritos, fluoretos, calcogenetos e silicatos [46]. A partir da análise das propriedades indicadas na Tabela 1 justifica-se a busca por novas matrizes vítreas capazes de substituir os atuais vidros silicatos. Neste caso, os vidros teluritos têm sido muito investigados e são promissores substitutos dos vidros silicatos, pois, conforme indicado na Tabela 1 suas propriedades apresentam valores mais expressivos quando comparadas às dos vidros silicatos. Por outro lado, algumas propriedades dos vidros fluoretos e calcogenetos são semelhantes às

dos vidros teluritos, por exemplo, o índice de refração, a energia de fônon e a temperatura de transição vítrea. Mesmo assim, a utilização destes vidros na tecnologia pode-se tornar impraticável, pois, os vidros fluoretos possuem alta higroscopicidade e os calcogenetos precisam de condições especiais em seu preparo, como por exemplo, altas taxas de resfriamento.

Tabela 1 – Comparação das propriedades ópticas e físicas dos vidros [46].

Propriedades	Teluritos	Fluoretos	Calcogenetos	Silicatos
Índice de refração (n') (589,9 nm)	1,8 – 2,3	1,5	2,83	1.46
Índice de refração não-linear ($n_2, m^2/W$)	$2,5 \times 10^{-19}$	10^{-21}	Alto	10^{-20}
Energia de fônons mais alta (cm^{-1})	800	500	300	1100
Gap (eV)	≈ 3	–	1-3	≈ 10
Transição vítrea ($T_g, ^\circ C$)	300	300	300	1000
Densidade (g/cm^3)	5,5	5,0	4,51	2,2
Constante dielétrica (ϵ)	13 – 35	–	–	4,0

A partir da Tabela 1 pode-se destacar o alto valor do índice de refração, a baixa energia de fônon e o baixo valor da temperatura de transição vítrea dos vidros teluritos em relação aos silicatos. O índice de refração alto de um determinado material é indicativo de maior eficiência na propagação da luz [6]. A baixa energia de fônon condiciona o vidro como promissor hospedeiro de íons terras raras [16]. Por fim, vidros com baixa temperatura de transição vítrea são preparados com maior facilidade [20].

Os vidros teluritos também são conhecidos por apresentar expressivas não-linearidades de terceira ordem χ^3 , no caso dos teluritos chegando a ser 40 vezes maior que os dos vidros a base de SiO_2 , conforme apresentado na Tabela 2. Dentre os valores indicados na Tabela 2 destaca-se a susceptibilidade não-linear de terceira ordem do sistema vítreo $10Li_2O-$

80TeO₂-10TiO₂ sendo de 8×10^{-13} *esu* [18]. Esses valores da susceptibilidade não-linear dos vidros teluritos sugerem sua utilização em sistemas de processamento óptico de sinais no infravermelho.

Tabela 2 – Susceptibilidade não-linear de terceira ordem, χ^3 , e índice de refração linear (n') de vidros do sistema Li₂O-TeO₂-TiO₂, comparados com dados da literatura para outros vidros óxidos [18,47].

Composição (mol%)	χ^3 (<i>esu</i>)	n'
20Li ₂ O-80TeO ₂	2.4×10^{-13}	2.1
10Li ₂ O-85TeO ₂ -5TiO ₂	3.4×10^{-13}	2.1
10Li ₂ O-80TeO ₂ -10TiO ₂	8.0×10^{-13}	2.2
20Li ₂ O-75TeO ₂ -5TiO ₂	4.3×10^{-13}	2.1
20Li ₂ O-70TeO ₂ -10TiO ₂	3.9×10^{-13}	2.0
SiO ₂	2.8×10^{-14}	1.45
NbO _{5/2} -TiO ₂ -Na ₂ O-SiO ₂	$0.7-5.8 \times 10^{-14}$	1.54-1.95
Outros vidros silicatos	$4.4-7.5 \times 10^{-14}$	1.77-2.02
Vidros germanatos	$4.8-8.0 \times 10^{-14}$	1.84-1.94
Vidros galiatos	4.2×10^{-13}	2.30

2.2.1 Estruturas dos vidros teluritos

Vidros teluritos parcialmente cristalizados (vitrocerâmicas) atualmente são estudados para aplicações ópticas, pois, apresentam propriedades ópticas não-lineares, como a geração de segundo harmônico (efeito eletro-óptico) [48] e a geração de terceiro harmônico (efeito Kerr) [18]. Desta forma, estudos têm sido desenvolvidos no sentido de compreender e interpretar as formas estruturais do TeO₂ que, em condições de pressão ambiente, pode ser encontrado nas formas estruturais α -TeO₂ (paratelurito) [32] e β -TeO₂ (telurito) [20].

Além das fases α e β -TeO₂, pesquisas recentes relatam à existência de novas fases cristalinas em vidros teluritos puros e, em vidros binários e ternários com alta porcentagem de

telúrio [33,34]. As novas fases cristalinas descobertas nos estudos da cristalização dos vidros teluritos são δTeO_2 e γTeO_2 . Segundo a literatura, a fase cristalina γTeO_2 é obtida quando vidros de TeO_2 puro ou vidros ricos em TeO_2 contendo de 5-10 mol% de óxidos como WO_3 , Nb_2O_5 ou PbO , são recristalizados a baixa temperatura [34].

Os vidros teluritos são formados por uma rede tridimensional, composta de bipirâmides trigonais TeO_4 ligadas pelos vértices formando infinitas cadeias, que são definidas como sendo a distorção da estrutura cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Além disso, na formação vítrea, algumas ligações Te-O são quebradas, criando pirâmides trigonais TeO_3 . Em vidros binários contendo óxidos alcalinos como modificadores de rede, a estrutura transforma-se de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedro TeO_{3+1} e então para pirâmides trigonais TeO_3 , de acordo com o aumento da concentração do óxido alcalino [49]. A Figura 3 ilustra cada uma das unidades estruturais citadas [50].

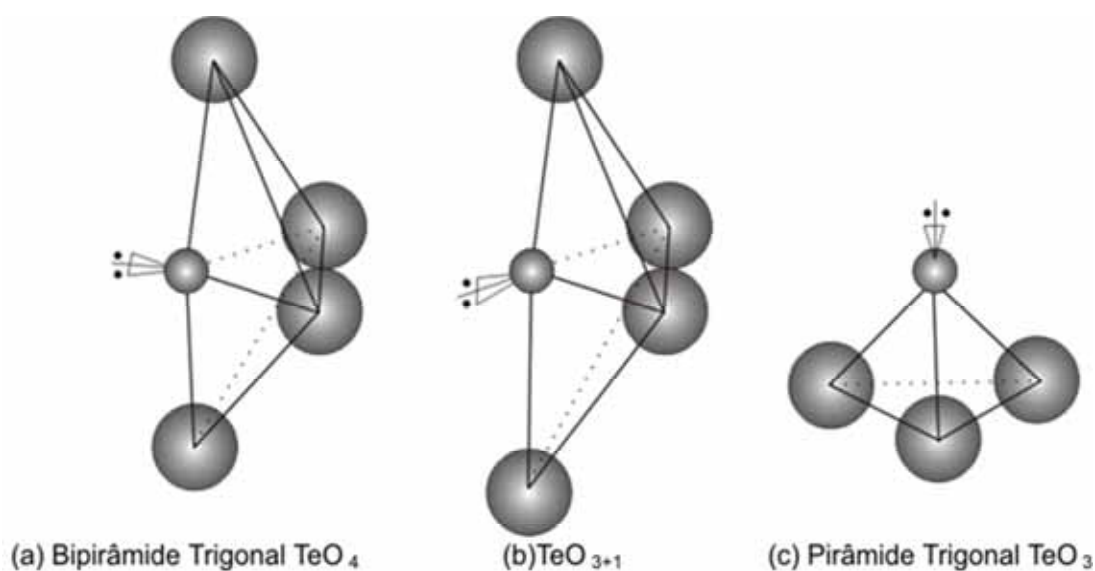


Figura 3 – Esquema ilustrativo das coordenações das ligações TeO_4 : (a) bipirâmide trigonal, TeO_4 , (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3 [50].

A bipirâmide trigonal correspondente a fase cristalina α -TeO₂ possui um átomo de telúrio no centro (Figura 3-a) circundado por quatro átomos de oxigênio [34]. A Figura 4 ilustra essa fase cristalina, onde o átomo de telúrio faz duas ligações axiais com os átomos de oxigênios, cuja distância interatômica Te-O_{ax}=Te-O_{ax} é 2,12 Å e duas ligações equatoriais com distâncias interatômicas Te-O_{eq}=Te-O_{eq} de 1,87 Å, tendo ainda um par de elétrons livres na terceira posição equatorial E (E = 5s²) [34,51].

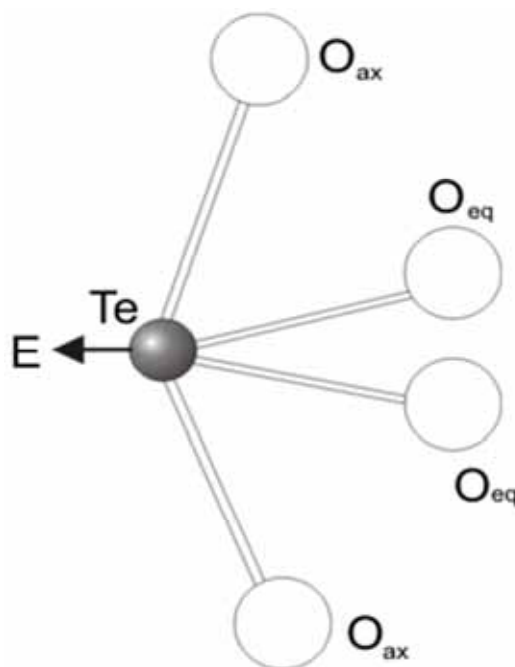


Figura 4 – Modelo estrutural para as unidades TeO₄ presentes nas fases cristalinas α e β -TeO₂ (a seta indica a posição do par de elétrons livres). O_{ax} e O_{eq} representam as posições axiais e equatoriais dos oxigênios, respectivamente [34].

A fase cristalina β -TeO₂ também é representada pela Figura 4, contudo, possui duas ligações mais curtas, sendo uma ligação axial Te-O_{ax} com distância de 2,07 Å e a outra uma ligação equatorial Te-O_{eq} com distância de 1,88 Å. Esta fase também possui ligações axiais e equatoriais mais longas, cujas distâncias das ligações são respectivamente Te-O_{ax} de 2,19 Å e Te-O_{eq} 1,93 Å [34]. A disposição do átomo de telúrio e dos oxigênios na estrutura desta fase

tem coordenação do poliedro TeO_{3+1} (Figura 3-b). O átomo de telúrio também apresenta número de coordenação TeO_{3+1} para a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$. Nessa fase o átomo de telúrio é circundado por quatro átomos de oxigênios, sendo duas ligações axiais com distâncias Te-O_{ax} de 2,02 e 2,20 Å e duas ligações equatoriais com distâncias Te-O_{eq} de 1,86 e 1,94 Å [33,34,51].

A Figura 5 ilustra uma perspectiva de duas dimensões das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelerito) e $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito), e em três dimensões da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ [51]. Na Figura 5-a o átomo telúrio é representado pelas esferas em negrito e os átomos de oxigênio pelas esferas vazias. Na Figura 5-b e 5-c os átomos de telúrio também estão em negrito, os dois oxigênios do sítio O(1) são representados pelas esferas hachuradas e os dois do sítio O(2) pelas esferas vazias. As ligações $\text{Te-O}(1)$ e $\text{Te-O}(2)$ representam as ligações equatoriais e as ligações axiais, respectivamente.

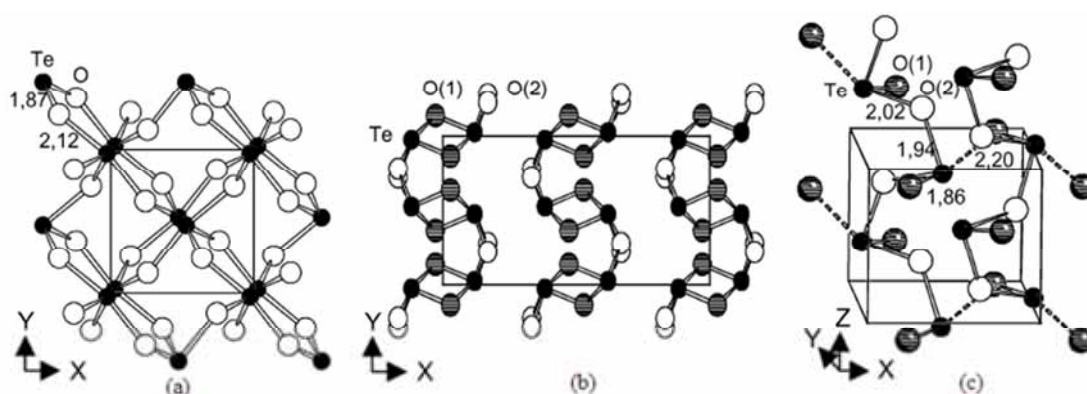


Figura 5 – Estrutura dos diferentes polimorfos cristalinos TeO_2 : projeção bidimensional da rede cristalina (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ e (b) $\beta\text{-TeO}_2$; (c) estrutura espacial da rede $\gamma\text{-TeO}_2$ (os contatos entre as cadeias vizinhas TeO_2 são representadas pelas linhas tracejadas) [51].

Uma comparação da estrutura $\gamma\text{-TeO}_2$ com a paratelerito e a telurito, revela uma analogia geral entre seus constituintes. Segundo a literatura, essas estruturas são constituídas de unidades básicas semelhantes, interconectadas da mesma maneira por pontes simples de oxigênio $\text{Te-eqO}_{\text{ax}}\text{-Te}$ [50]. Entretanto, a estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$ contém um conjunto de pontes de

oxigênio que são essencialmente assimétricas (1,87-2,12 Å), Figura 5-a, constituindo uma rede bidimensional regular. Considerando a fase cristalina γ -TeO₂, suas unidades TeO₄E são unidas alternadamente por pontes de oxigênios quase simétricas (1,94-2,02 Å) e altamente assimétricas (1,86-2,20 Å), Figura 5-c, formando assim uma rede estrutural particular, sendo que as cadeias citadas são identificadas com muita facilidade.

O comportamento dos vidros teluritos frente à cristalização juntamente com a habilidade de formação vítrea, cujo fenômeno da cristalização durante o resfriamento dificilmente ocorre dispensando altas taxas de resfriamento [52], também são aspectos de interesse científico e tecnológico. A condição de estabilidade térmica dos vidros teluritos, durante o processo de formação vítrea, pode ser influenciada com a adição de cátions modificadores de rede (óxidos que não tem a função de formar vidros). Entretanto, para vidros de TeO₂ puro a condição de estabilidade não foi observada, mesmo a elevadas taxas de resfriamento [35].

Ao adicionar um modificador, geralmente óxido alcalino ou alcalino terroso, algumas ligações Te_{-eq}O_{ax}-Te das bipirâmides trigonais são estiradas e rompidas, dando origem a pirâmides trigonais TeO₃ [53]. O modificador é incorporado a partir da região quimicamente mais ativa da rede, rompendo as ligações Te_{-eq}O_{ax}-Te, fazendo com que o número de coordenação do telúrio passe de TeO₄ para TeO₃₊₁ e depois para TeO₃ na forma de pirâmide trigonal (como ilustrado na Figura 3) [42,54].

A coordenação dos átomos de Te, a estrutura do vidro e as propriedades físicas e ópticas podem sofrer mudanças devido ação dos cátions modificadores. Tais alterações podem contribuir diretamente no aumento ou diminuição dos índices de refração linear e não-linear, além de favorecer o surgimento de propriedades como a condutividade iônica, o efeito eletro-óptico [48] e o efeito Kerr [18].

2.3 Cristalização em vidros

Considerando o resfriamento de um líquido ou de uma massa fundida, pode-se dizer que, a cristalização é o fenômeno por meio do qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável [38]. As substâncias vítreas sob condições apropriadas podem transformar-se em espécies cristalinas estáveis. Neste caso, o processo de cristalização denomina devitrificação, pois este fenômeno é oposto à natureza do vidro. A devitrificação é composta principalmente por dois mecanismos: nucleação e crescimento de cristais. Enquanto a nucleação é um processo altamente crítico na formação da estrutura cristalina em uma escala microcristalina, o crescimento de cristais é de considerável importância na determinação da morfologia do cristal [38].

No estágio da nucleação são formados aglomerados que servem de início para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Os aglomerados ou embriões formam-se e desaparecem devido a flutuações térmicas. Para que esse embrião sirva como ponto de início do desenvolvimento de uma nova fase (cristalina), é necessário que ele atinja certo tamanho crítico, isto é, deve constituir um núcleo.

A nucleação pode ocorrer de duas formas diferentes: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea é aquela em que os núcleos são formados a partir dos próprios constituintes do fundido, isto é, apresentam a mesma composição química do vidro precursor. Por outro lado, na nucleação heterogênea os núcleos são formados a partir das interfaces (bolhas, impurezas e agentes nucleantes), que possuem composição química diferente do vidro precursor [38].

A mudança de fase ocorre em pequena escala. Inicialmente são formados os núcleos de uma nova fase, contendo somente algumas centenas de átomos. Em seguida, estes núcleos começam a crescer, até que todo material seja transformado. A cinética com que ocorrem ambos os processos de nucleação e crescimento de cristais tem grande influência sobre o

resultado final da cristalização. A cristalização pode ser volumétrica ou superficial. A cristalização volumétrica ocorre quando os cristais se formam ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor. Por outro lado, a cristalização superficial ocorre na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular a essa superfície [38].

No estudo das propriedades cinéticas, em particular a cristalização e nucleação de materiais vítreos, frequentemente são utilizadas técnicas de análise térmica, como por exemplo, a análise térmica diferencial (*differential thermal analysis* – DTA), que mede a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), baseada na medida da variação de energia entre a amostra e a referência. Dois métodos de medidas podem ser empregados na obtenção dos parâmetros que regem o comportamento cinético da cristalização: o isotérmico e o não-isotérmico. Embora medidas isotérmicas apresentem, na maioria dos casos, resultados mais precisos, análises não-isotérmicas tornam-se mais vantajosas principalmente pelo menor tempo com a qual essas medidas são realizadas num amplo intervalo de temperatura.

O modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [55,56,57] possibilita a determinação de como ocorre o processo de nucleação e cristalização em vidros, assim estudar estes mecanismos torna-se essencial no desenvolvimento de novas tecnologias direcionadas principalmente às telecomunicações, por exemplo, fibras ópticas, amplificadores, entre outros.

O modelo proposto por JMAK parte do princípio de que um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase. Tais embriões são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, inerentes do processo de preparo ou formados devido a tratamentos térmicos específicos, com composições semelhantes às moléculas da nova fase. Quando a mudança de fase se inicia e alguns desses embriões começam a crescer, adquirindo

estabilidade termodinâmica e não se dissolvendo, estes atingem um tamanho crítico transformando-se em núcleos. Nesse processo, o número de embriões vai decaindo com o passar do tempo, devido a dois mecanismos: embriões que se transformam em núcleos e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento. Desta forma, a cristalização ocorre devido às aglomerações de núcleos em crescimento que é descrita por processos isotérmicos ou não-isotérmicos [58,59,60,61].

2.3.1 *Caso isotérmico*

A teoria de JMAK estabelece que a cristalinidade desenvolvida por um material aquecido em regime isotérmico, por um tempo t , pode ser correlacionada com o tipo de nucleação e crescimento de cristais [62]. Assim, a equação de JMAK descreve transformações isotérmicas no estado sólido e tem a seguinte forma:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

sendo x a fração de massa cristalizada após um tempo t , n o expoente de Avrami, o qual depende do mecanismo de crescimento e da dimensionalidade do cristal, e k a constante cinética definida como a taxa de reação efetiva [63]. A taxa de reação tem dependência com a temperatura que é descrita pela equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

sendo E a energia de ativação mínima necessária para início da formação dos cristais, R a constante dos gases, T a temperatura absoluta e A o fator de frequência.

Resultados de medidas isotérmicas podem ser analisados ao fazer duas vezes o logaritmo da Eq. (1), ou seja:

$$\begin{aligned}\ln(1-x) &= -(kt)^n \\ \ln[-\ln(1-x)] &= n \ln k + n \ln t\end{aligned}\quad (3)$$

Para uma dada temperatura, os valores de n e k são determinados a partir da curva $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$. Por fim, a energia de ativação E e o fator de frequência A são determinados pelo ajuste do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ quando se faz o logaritmo da Eq. (2), obtendo-se:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}\quad (4)$$

O processo de cristalização ocorre quando a temperatura do sistema é mantida abaixo da temperatura na qual começam a crescer as fases cristalinas. A Figura 6 ilustra a fração cristalizada x em função do tempo t , cuja forma da curva (sigmoidal “S”) é característica da mudança de fase em sistemas super-resfriados [64]. No início da formação de uma fase cristalina a taxa de crescimento dos cristais é lenta, conforme ilustrado na Figura 6 até a região t_a . Isso é devido ao processo de incubação, em que pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase antiga. Na segunda etapa do processo de cristalização, entre t_a e t_b , o número máximo de núcleos é atingido aumentando significativamente a taxa de transformação; a variação desta taxa é notada devido à mudança na inclinação da curva. A partir da região t_b ocorre a saturação do crescimento de cristais, tal

saturação ocorre devido os mesmos estarem ocupando quase todo volume do material, resultando na diminuição da taxa de transformação. Nesta parte do processo a taxa de transformação depende principalmente da “rigidez” das fases em relação ao movimento das partículas constituintes do meio em transformação.

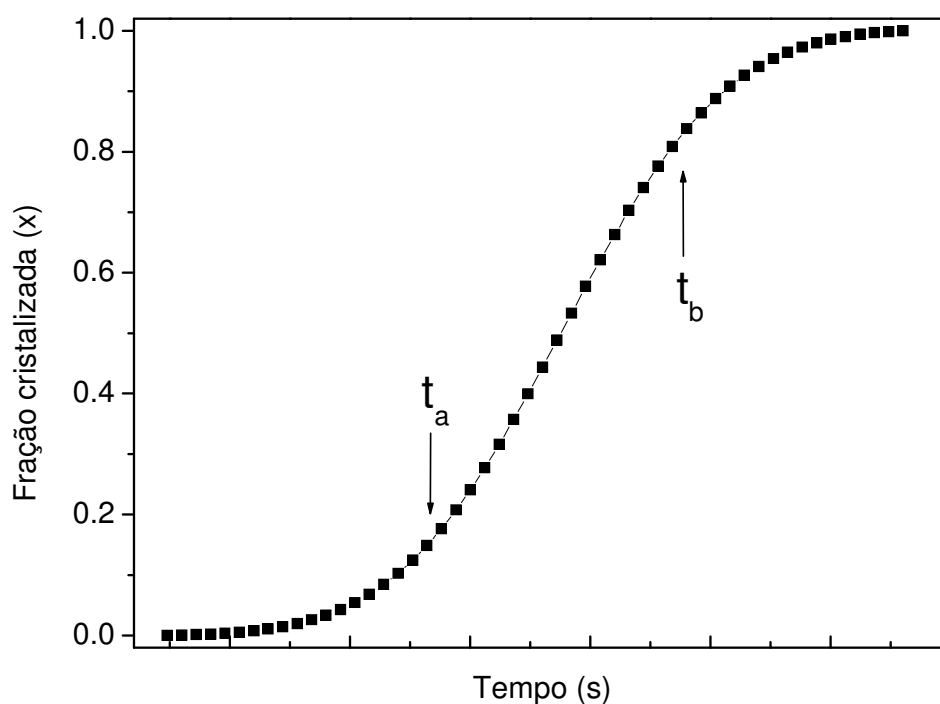


Figura 6 – Curva genérica para a fração cristalizada em função do tempo.

A fração cristalizada em função do tempo pode ser obtida dos picos de cristalização apresentados na curva de DSC. Os valores da cristalinidade [23] podem ser determinados pela seguinte equação:

$$x(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} = \frac{A_0}{A} \quad (5)$$

onde t_0 e t_f representam os tempos de início e término da cristalização, respectivamente, e t um tempo intermediário qualquer. Os termos A_0 e A são, respectivamente, a área parcial e total sob a curva de DSC. Determinando as áreas parciais e aumentando gradativamente até a área total, é possível obter-se a fração cristalizada fazendo a razão dos diferentes valores de áreas parciais pelo valor da área total, como ilustrado na Figura 7.

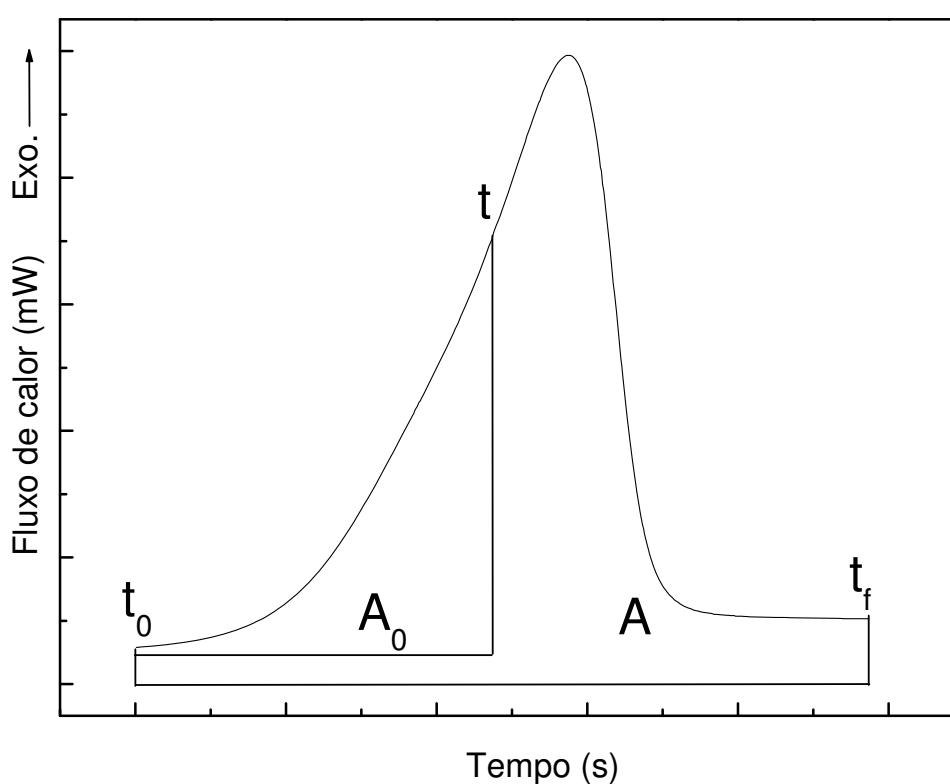


Figura 7 – Curva de DSC para o processo de cristalização entre o instante inicial (t_0) e o instante final (t_f). A_0 é a área parcial, entre o instante inicial (t_0) e um instante qualquer (t), e A é a área total, entre o instante inicial (t_0) e um instante final (t_f).

Conforme descrito, a determinação do expoente de Avrami depende da linearização da curva ilustrada na Figura 6, conforme definido pela Eq. (3). No entanto, a linearização do gráfico da fração cristalizada em função do tempo fornecerá uma curva possuindo três regiões distintas: as partes inicial ($< t_a$) e final ($> t_b$) não apresentam a linearidade proposta pela

teoria de JMAK, entretanto a região central é linear (entre t_a e t_b). No processo inicial da cristalização a área sob o pico endotérmico é muito pequena dificultando a determinação da fração cristalizada (x) e, como pequenas diferenças de x afetam diretamente nos valores de $\ln[-\ln(1-x)]$, esses valores tendem a se desviar da linearidade. Na parte final, a saturação dos sítios de nucleação e o contato mútuo dos cristais, também levam ao desvio da linearidade para os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$. Como isso não é previsto pela teoria de JMAK, somente a região central (entre t_a e t_b) é utilizada para o cálculo de n e k [61,62].

O valor do expoente de Avrami corresponde ao tipo de nucleação, homogênea ou heterogênea, e também a dimensionalidade de crescimento dos cristais [62]. Os valores de $n=1$ e $n>1$ indicam que a nucleação é superficial e volumétrica, respectivamente [65]. A dimensionalidade da cristalização é definida com base no mecanismo de transformação relacionada com a taxa de nucleação do material. A equação de JMAK, que permite determinar o valor de n , foi desenvolvida considerando crescimento de cristais com geometria esférica (tridimensional), planar (bidimensional, tipo disco) e cilíndrica (unidimensional, tipo agulha) [55,56]. Logo, o expoente de Avrami para a nucleação volumétrica indica como ocorre o crescimento de cristais: $n \geq 4$, indica crescimento tridimensional dos cristais; $n=3$, crescimento bidimensional; e $n=2$, crescimento unidimensional [66,67].

2.3.2 Caso não-isotérmico

Na aplicação do método JMAK para condições de cristalização não-isotérmica assume-se que a taxa de aquecimento (ϕ) seja uma constante [59,60,61]. Deste modo, a temperatura do sistema varia continuamente com o tempo a partir de uma temperatura inicial T_0 de acordo com a relação:

$$T = T_0 + \phi t \quad (6)$$

Por essa razão, torna-se necessário algumas considerações acerca da teoria de transformação de fases de JMAK para estudos em regimes não-isotérmicos. Basicamente, deve-se considerar que a temperatura aumente com taxa constante (uma leitura típica em análise térmica de DSC ou DTA) e a taxa de reação k , conforme Eq. (2), varie em função do tempo, devendo ser considerada em todo intervalo de leitura. Nessas condições [24,61,63], a Eq. (1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) dt \right)^n \right] \quad (7)$$

Assumindo que a Eq. (7) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} x &= 1 - \exp(-I^n) \\ (1-x) &= \exp(-I^n) \end{aligned} \quad (8)$$

onde, $I = \int_0^t A \exp \left(- \frac{E}{R(T_0 + \phi t)} \right) dt$. Assim, a derivada da Eq. (8) é igual a:

$$\frac{dx}{dt} = nkI^{n-1}(1-x) \quad (9)$$

Deste modo, a taxa máxima de cristalização é alcançada na temperatura de pico de cristalização (T_p), ou seja, no ponto de inflexão da curva de DSC $\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = 0 \right]$. Desta forma, aplicando a derivada de segunda ordem na Eq. (9), obtêm-se:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left[nkI^{n-1} (1-x) \right] = 0 \quad (10)$$

$$\left[nI^{n-1} (1-x) \frac{dk}{dt} \right] + \left[nk(1-x) \frac{dI^{n-1}}{dt} \right] + \left[nkI^{n-1} \frac{d}{dt} (1-x) \right] = 0 \quad (11)$$

Derivando a Eq. (11) obtêm-se:

$$nI^{n-1} (1-x) k \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} + nk(1-x)(n-1)I^{n-2} k - nkI^{n-1} \frac{dx}{dt} = 0 \quad (12)$$

De acordo com a Eq. (9), pode-se reescrever a Eq. (12) como:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} + \frac{dx}{dt} (n-1)I^{-1} k - nkI^{n-1} \frac{dx}{dt} &= 0 \\ \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} + (n-1)I^{-1} k - nkI^{n-1} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Sabendo que a taxa de aquecimento de um processo não-isotérmico é $\phi = \frac{dT}{dt}$, e

utilizando T_p para quando essa taxa é máxima, a Eq. (13) torna-se:

$$nk_p I_P^{n-1} = \frac{E}{RT_P^2} \phi + (n-1) I_P^{-1} k_p$$

$$nk_p I_P^n = \frac{E \phi I_P}{RT_P^2} + (n-1) k_p \quad (14)$$

onde o subscrito “P” denota a magnitude de valores na taxa máxima de cristalização.

A integral I não pode ser calculada de forma trivial. É necessário fazer uma troca de variáveis que permita representar a integral por uma série alternada [63]. Assim, considerando

$y = \frac{E}{RT}$, a integral I pode ser determinada pela seguinte série alternada:

$$I = -\exp(-y) y^{-2} \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i (i+1)!}{y^i} \right] \quad (15)$$

Utilizando este tipo de série alternada, e tendo em mente que a reação de cristalização

$y = \frac{E}{RT} \gg 1$ (normalmente $\frac{E}{RT} \geq 25$), é possível utilizar apenas os dois primeiros termos

desta série, assim:

$$I = -\exp(-y) y^{-2} + \exp(-y) y^{-2} \frac{2}{y}$$

$$I = -\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{RT}{E}\right)^2 + \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \frac{2RT}{E} \quad (16)$$

Fazendo $\frac{k}{\phi} = -\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{R}{E}$ e rearranjando a Eq. (16) obtêm-se:

$$I = \frac{RT^2k}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \quad (17)$$

como $y_0 = \frac{E}{RT_0}$ tende ao infinito quando assume-se que $T_0 \rightarrow T$, assim, isolando k na Eq.

(17) e substituindo na Eq. (14) para taxa máxima de cristalização, têm-se:

$$I_p = \left(1 - \frac{2RT}{nE}\right)^{1/n} \quad (18)$$

Igualando as Eqs. (17) e (18) e, usando a equação de Arrhenius, Eq. (2), temos:

$$\frac{RT_p^2}{\phi E} k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_p}\right) = \left(1 - \frac{2RT_p}{nE}\right)^{1/n} \left(1 - \frac{2RT_p}{E}\right)^{-1} \quad (19)$$

Aplicando o logaritmo, a Eq. (19) fica:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) + \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} = \frac{1}{n} \ln\left(1 - \frac{2RT_p}{nE}\right) - \ln\left(1 - \frac{2RT_p}{E}\right) \quad (20)$$

Expandindo a função $\ln(1+x)$ com $x = -\frac{2RT_p}{nE}$, numa série obtêm-se:

$$\ln(1+x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i+1} x^{i+1} \quad (21)$$

Neste caso, vamos considerar somente o primeiro termo da série, ou seja:

$$\ln(1+x) \approx x$$

$$\ln(1+x) \approx \left(-\frac{2RT_p}{nE} \right) \quad (22)$$

Substituindo a Eq. (22) na Eq. (20) temos:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) + \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \approx \frac{2RT_p}{E} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad (23)$$

Para o caso de $n=1$ o termo do lado esquerdo tende a zero e a Eq. (23) se reduz facilmente a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT_p} - \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) \quad (24)$$

Nesta equação o termo $\ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right)$ é uma constante, sendo assim, a Eq. (24) torna-se correspondente à equação desenvolvida por Kissinger [68,69] para o caso de reações homogêneas [63]. Portanto, reescrevendo a Eq. (24) pode-se obter a expressão conhecida como equação de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT_p} + cte \quad (25)$$

A partir de um ajuste linear do gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ versus T_p^{-1} pode-se obter a energia de ativação (E) associada ao processo de cristalização. Além disso, para a maioria das reações de cristalização o lado direito da Eq. (23) pode ser desprezado quando os termos são comparados individualmente com os termos do lado esquerdo para o caso de taxas de aquecimento comuns ($\leq 100 \text{ K min}^{-1}$). Portanto, conforme citado por Henderson [26], o método de Kissinger é apropriado tanto para análises de reações homogêneas quanto para análises de reações heterogêneas de acordo com a equação de JMAK em experimento isotérmicos [63].

Finalmente, o termo $\frac{2RT}{E}$ na Eq. (17) é desprezível quando comparado à unidade, pois, verifica-se experimentalmente que $\frac{E}{RT} \gg 1$ (usualmente $\frac{E}{RT} \geq 25$) [68,63]. Portanto, a Eq. (17) para a taxa máxima de cristalização pode ser reescrita como:

$$I_p = \frac{RT_p^2 k_p}{\phi E} \quad (26)$$

Substituindo o valor de I_p da Eq. (26) na Eq. (14), resulta:

$$nk_p I_p^n = \frac{E\phi}{RT_p^2} \frac{RT_p^2 k_p}{\phi E} + (n-1)k_p$$

$$I_p = 1 \quad (27)$$

Deste modo, a Eq. (9) é reduzida a:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_p = nk_p(1-x)_p$$

$$n = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p \frac{1}{k_p(1-x)_p} \quad (28)$$

De acordo com a Eq. (26), $k_p = \frac{\phi E}{RT^2} I_p$ com $I_p = 1$ e, considerando que x_p é 0,63

[25], a Eq. (28) pode ser reescrita como:

$$n = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p \frac{RT_p^2}{\phi E (1-0,63)_p}$$

$$n = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p \frac{RT_p^2}{0,37\phi E} \quad (29)$$

Esta equação possibilita calcular o expoente de Avrami (n) a partir da intensidade

máxima obtida para derivada da fração cristalizada $\left(\frac{dx}{dt}\right)_p$ [70].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Inicialmente será descrito o método de obtenção dos vidros teluritos estudados neste trabalho, os quais foram preparados a partir da mistura de óxidos e carbonatos usando o procedimento convencional de fusão/resfriamento (*melt/quenching*). Os vidros obtidos possuem as seguintes composições: 80TeO₂-20Li₂O (TL), 80TeO₂-15Li₂O-5Nb₂O₅ (TLN5), 80TeO₂-10Li₂O-10Nb₂O₅ (TLN10), 80TeO₂-5Li₂O-15Nb₂O₅ (TLN15), 80TeO₂-15Li₂O-5WO₃ (TLW5) e 80TeO₂-10Li₂O-10WO₃ (TLW10).

Os vidros obtidos foram submetidos a diferentes métodos de análises experimentais com intuito de caracterizá-los de acordo com suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas. Deste modo, foi utilizada a técnica de caracterização DSC para analisar as propriedades térmicas das amostras. Por outro lado, as técnicas de FTIR e DRX possibilitaram analisar as amostras quanto suas propriedades estruturais. Por fim, algumas propriedades ópticas foram analisadas a partir da aplicação do método do ângulo de Brewster e também da técnica de lente térmica.

Após as amostras serem submetidas às técnicas de caracterização térmica, estrutural e óptica os resultados obtidos foram analisados e tratados adequadamente por meio da utilização de tabelas e gráficos. Tais resultados possibilitam, por exemplo, determinar quais são as fases cristalinas formadas nos vidros devido a tratamentos térmicos, estimar a energia de ativação e o expoente de Avrami para o crescimento de cristais, durante as transições de fases, e verificar o comportamento do caminho percorrido por um feixe de luz ao atravessar uma amostra aquecida localmente (desvio do caminho óptico com a temperatura).

3.1 Método de síntese dos vidros

Os vidros teluritos estudados neste trabalho foram sintetizados no laboratório de Vidros e Cerâmicas da UNESP – campus de Ilha Solteira, utilizando os seguintes reagentes

analíticos: carbonato de lítio – Li_2CO_3 (*Sigma-Aldrich*, 99+%), óxido de telúrio – TeO_2 (*Sigma-Aldrich*, 99+%), óxido de tungstênio – WO_3 (*Sigma-Aldrich*, 99+%) e o óxido de nióbio – Nb_2O_5 (*Sigma-Aldrich*, 99+%), todos com pureza PA.

Os vidros estudados foram preparados a partir de proporções pré-determinadas estequiometricamente. Assim, com o advento de uma balança de precisão obteve-se a massa de cada reagente que, em seguida, foram misturadas e homogeneizadas em almofariz de ágata, por cerca de 1 h. A mistura foi colocada em cadinho de platina e levada ao forno resistivo para fusão. No entanto, antes de atingir a temperatura de fusão o sistema foi mantido a 673 K, por 1 h, para calcinar eventuais resíduos orgânicos e evitar a perda descontrolada de massa durante a liberação de gás carbônico (CO_2), proveniente do carbonato de lítio (Li_2CO_3). Portanto, após este patamar de temperatura o sistema foi aquecido até atingir a temperatura de fusão, permanecendo nesta temperatura por 30 min. O procedimento adotado foi o mesmo para todas as amostras estudadas neste trabalho, exceto para a temperatura de fusão e o método de tratamento térmico.

As temperaturas de fusão foram de 1073 K para a amostra TL, 1123 K para as amostras TLW5 e TLW10, e 1173 K para as amostras TLN5, TLN10 e TLN15. Assim, após o patamar de 30 min de fusão o material fundido (no estado líquido) foi vazado num molde de latão, a temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram levadas ao forno para recozimento, por um tempo pré-determinado, numa temperatura razoavelmente abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) para aliviar as possíveis tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico do resfriamento. O recozimento foi realizado nas temperaturas de 473 K para a amostra TL, 523 K para a amostra TLW5 e TLW10, e de 553 K para as amostras TLN5, TLN10 e TLN15. As amostras obtidas seguindo os métodos descritos anteriormente

serão referenciadas no texto usando a terminologia “como preparada” para diferenciá-las das amostras que em dado momento foram submetidas a tratamento térmico.

3.2 Caracterização e Análise

Neste trabalho as amostras foram caracterizadas por meio de várias técnicas com o intuito de analisar como os dados obtidos podem ser correlacionados. Assim, a aplicação de algumas técnicas experimentais fez-se necessário, conforme descrito a seguir:

i) As propriedades térmicas das amostras TL, TLW5 e TLW10 foram estudadas usando a técnica de análise térmica denominada calorimetria exploratória diferencial (DSC) [71]. Esta técnica foi empregada por apresentar vantagens consideráveis no processo de medida, por exemplo, facilidade de aplicação, sensibilidade térmica e por trabalhar com quantidade mínima de amostra. Trata-se de uma técnica simples que permite comparar a variação da temperatura entre a amostra (material de estudo) e a referência (material inerte), segundo um processo controlado de aquecimento ou resfriamento. Assim, transições envolvendo trocas de calor são detectadas como uma mudança na linha de base (*background*) da curva ou como picos endotérmicos ou exotérmicos. Mudanças na linha de base são associadas a transições de segunda ordem, como a transição vítrea. Os picos endotérmicos (reação de fusão) e exotérmicos (mudança de fase cristalina) são associados a transições de primeira ordem. Portanto, neste trabalho as medidas de análise térmica foram realizadas usando um equipamento da *TA Instruments DSC 2920*, cuja precisão é de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Em cada ensaio de DSC utilizou-se massa constante de 10 mg , hermeticamente arranjada em porta-amostras (panelinha) de alumínio sob fluxo constante de nitrogênio N_2 ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). As amostras utilizadas para estas medidas, inicialmente foram pulverizadas e separadas com tamanho de

partícula de 45–63 μm , e em seguida, foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento ϕ (2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 $K \text{ min}^{-1}$);

ii) Outra técnica que foi utilizada é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) [72], também importante no estudo de vidros, pois, fornece informações a respeito das ligações entre os átomos arranjados na estrutura vítrea e pode ainda ser fundamental para o estudo da dinâmica de nucleação e cristalização. A importância dessa técnica na caracterização de vidros reside no fato de boa parte dos sistemas considerados possuírem frequências normais de vibração ativa na região do infravermelho e suas frequências são sensíveis a pequenas deformações nas estruturas sofridas devido a vários fatores, como o tratamento térmico para controle da nucleação e cristalização. Portanto, nas medidas de FTIR as amostras foram dispersas em pastilhas de *KBr*, na proporção de 0,6 *mg* de vidro para 150 *mg* de *KBr*, e os espectros foram coletados utilizando um espectrômetro *Nicole Nexus 670 FTIR* no modo de transmissão com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de 1000–4000 cm^{-1} . As medidas de FTIR foram realizadas para as amostras como preparadas e também para amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Os tratamentos térmicos foram realizados em diferentes temperaturas durante 5 minutos (cada tratamento térmico), sendo, adotadas temperaturas para tratamento acima da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra. As amostras utilizadas nas análises de FTIR apresentavam tamanho de partículas < 38 μm ;

iii) A técnica de difração de raios-X (XRD) foi utilizada para confirmar a característica amorfa dos vidros e também identificar possíveis fases cristalinas dispersas na estrutura vítrea, induzidas por tratamento térmico. A identificação das fases cristalinas foi realizada

pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase. Esses padrões difratométricos são disponibilizados em cartas JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), que permitiram avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes. A determinação das fases cristalinas apóia-se na intensidade dos picos do difratograma, os quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem suas proporções na amostra. Nas medidas de DRX foram empregadas amostras com tamanhos de partículas $< 38 \mu\text{m}$. As medidas de difração foram realizadas com difratômetro de raios-X modelo *Rigaku Rotaflex RU200B* de radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de varredura 2θ . Os difratogramas foram obtidos para as amostras como preparadas e também para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. O procedimento de tratamento térmico foi o mesmo realizado nas amostras estudadas pela técnica de FTIR;

iv) A determinação da densidade foi realizada utilizando o princípio de Arquimedes. Este princípio assegura que qualquer sólido mergulhado em um fluido possui volume equivalente ao volume do fluido deslocado. Assim, a densidade da amostra foi determinada com a ajuda de um sistema contendo líquido com densidade conhecida (água destilada) e balança de precisão. Inicialmente, a massa de cada amostra foi obtida colocando-se a amostra diretamente sobre a balança e, em seguida, obteve-se a massa individualmente das amostras mergulhadas no fluido. Pelo princípio de Arquimedes tem-se que o peso do corpo dentro de um fluido (peso aparente) é igual ao peso do corpo fora do fluido menos o empuxo, onde, o empuxo possui intensidade igual ao peso do fluido deslocado cujo volume do fluido deslocado é igual ao volume do corpo. Deste modo, aplicando esta definição tem-se uma relação algébrica entre a massa da amostra (dentro e fora d'água) e a densidade (da amostra e do fluido). Portanto, a partir dessa relação e aplicando os valores das massas da amostra

dentro e fora d'água, medidas usando a balança, e da densidade do fluido ($\rho = 1,0 \text{ gcm}^{-3}$) determinou-se a densidade dos vidros estudados;

v) O índice de refração (n') foi obtido usando o método do ângulo de Brewster, que consiste basicamente na obtenção do ângulo de reflexão cuja intensidade do sinal é mínima e, assim, utilizando a equação de Brewster determina-se o índice de refração. O sistema de aquisição dos dados consiste em uma fonte de luz acoplada a um monocromador, um goniômetro (onde a amostra é afixada) e um detector (fotodiodo). Durante a medida o ângulo de incidência da luz sobre a amostra varia devido à rotação do goniômetro e, deste modo, registra-se no detector a variação da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência. Portanto, usando o valor do ângulo de incidência do feixe cuja intensidade do feixe refletido foi mínima e da equação de Brewster determinou-se o índice de refração das amostras (n'). Para a realização destas medidas foi necessário obter amostras na forma de lâmina com espessura conhecida e superfícies polidas;

vi) Por fim, foi utilizada a técnica de lente térmica para o estudo das propriedades termo-ópticas com intuito de determinar, principalmente, a difusividade térmica (D), a condutividade térmica (K) e o desvio do caminho óptico com a temperatura (ds/dT). Esta técnica consiste na utilização de dois feixes laser: um feixe gaussiano para gerar o efeito de lente térmica na amostra e o outro para provar este efeito. Nesta técnica foi utilizado um feixe de excitação de Ar^+ ($\lambda_{exc} = 476 \text{ nm}$) para gerar o efeito de lente térmica e um feixe de HeNe ($\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$) para provar tal efeito. O arranjo experimental apresenta configuração descasada, isto é, as posições das cinturas dos feixes de excitação e de prova não são coincidentes. Portanto, a partir da análise do comportamento temporal do feixe de prova no campo distante é possível obter, por meio do modelo teórico do método [73], as propriedades

termo-ópticas das diferentes amostras. Nesta técnica foram utilizadas amostras na forma de lâminas e com as superfícies polidas.

5. RESULTADOS

5.1 Difração de raios-X (XRD)

Com o intuito de verificar se as amostras estudadas neste trabalho apresentavam uma estrutura vítrea (materiais vítreos) foram realizadas medidas de XRD. Nestas medidas foram utilizadas amostras “como preparadas” com tamanho de partícula $< 38 \mu m$ e os difratogramas obtidos estão ilustrados na Figura 8. Os difratogramas da Figura 8 apresentam padrão de difração característico de materiais amorfos confirmando que as amostras obtidas pelo método fusão/resfriamento realmente são matrizes vítreas, ou seja, são vidros.

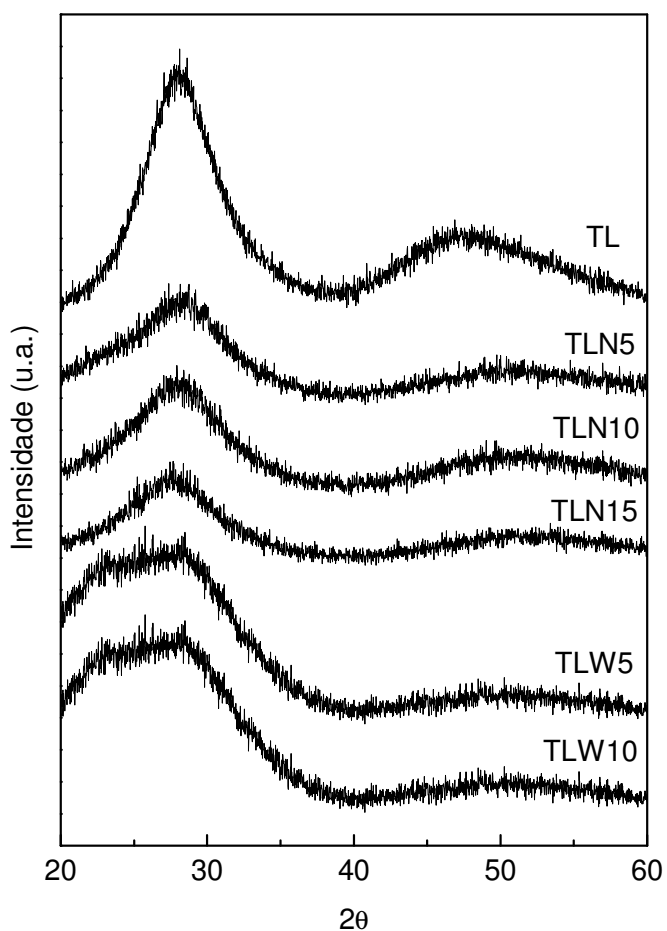


Figura 8 – Difratogramas de raios-X dos vidros teluritos como preparados.

A técnica de XRD não foi utilizada somente na verificação do caráter amorfo, mas também para identificar o surgimento de fases cristalinas nas amostras devido aos tratamentos térmicos. Neste contexto, amostras dos vidros TL, TLW5 e TLW10 foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas e submetidas às medidas de XRD, cujo intuito foi realizar os estudos sobre a evolução estrutural identificando a formação das fases cristalinas induzidas pelos tratamentos. Estes tratamentos foram realizados para diferentes temperaturas, acima de T_g , por 5 minutos. No tratamento amostras com tamanho de partícula $< 38 \mu m$ foram utilizadas e, em seguida, submetidas à análise estrutural pela técnica de XRD. Embora as medidas de XRD tenham sido realizadas para um bom número de amostras, contudo, neste trabalho foram utilizados somente os resultados para as amostras tratadas nas temperaturas listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperaturas de tratamento dos vidros para realização das medidas de XRD.

<i>Vidro</i>	<i>Temperaturas de tratamento térmico (K)</i>	<i>Tempo (min)</i>
TL	548 – 597 – 608 – 634	5
TLW5	553 – 643 – 653 – 663	5
TLW10	658 – 681 – 689 – 713	5

Na Figura 9 estão ilustrados os difratogramas de DRX do vidro TL como preparado e tratados termicamente em diferentes temperaturas, conforme apresentado na Tabela 3. Nesta figura observa-se nos difratogramas das amostras tratadas termicamente a 548 K (Figura 9-b) e a 597 K (Figura 9-c) o mesmo comportamento característico de material amorfo da amostra como preparada (Figura 9-a), indicando que não ocorreram modificações estruturais. Por outro lado, a amostra tratada a 608 K (Figura 9-d) exibiu um padrão de difração típico de vitrocerâmica, sendo observado a formação inicial das fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$. Por fim, o difratograma da amostra tratada a 634 K (Figura 9-e) é característico de material

cristalino, cuja indexação dos picos indicou as fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Conforme a literatura [74] os difratogramas da Figura 9 sugerem a formação separadamente das fases durante a cristalização do vidro TL, sendo cristalizado inicialmente as fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ seguido pela fase $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$.

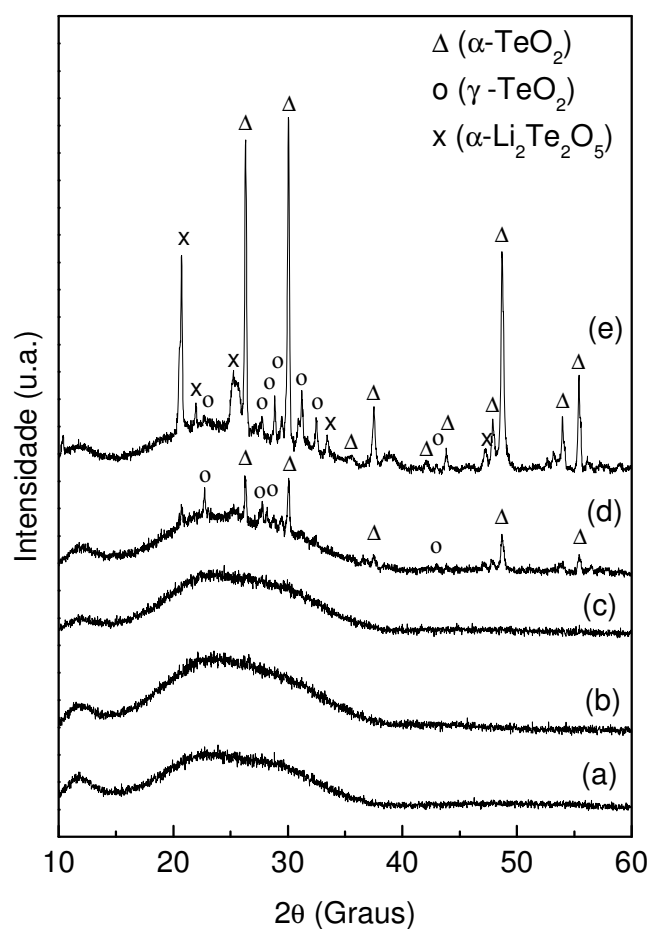


Figura 9 – Difratogramas de raios-X do vidro TL: (a) como preparado e, tratados termicamente: (b) 548 K ; (c) 597 K ; (d) 608 K ; e (e) 634 K .

A Figura 10 ilustra os difratogramas de XRD do vidro TLW5 como preparado e tratado em diferentes temperaturas. As temperaturas nas quais as amostras do vidro TLW5 foram tratadas termicamente estão indicadas na Tabela 3.

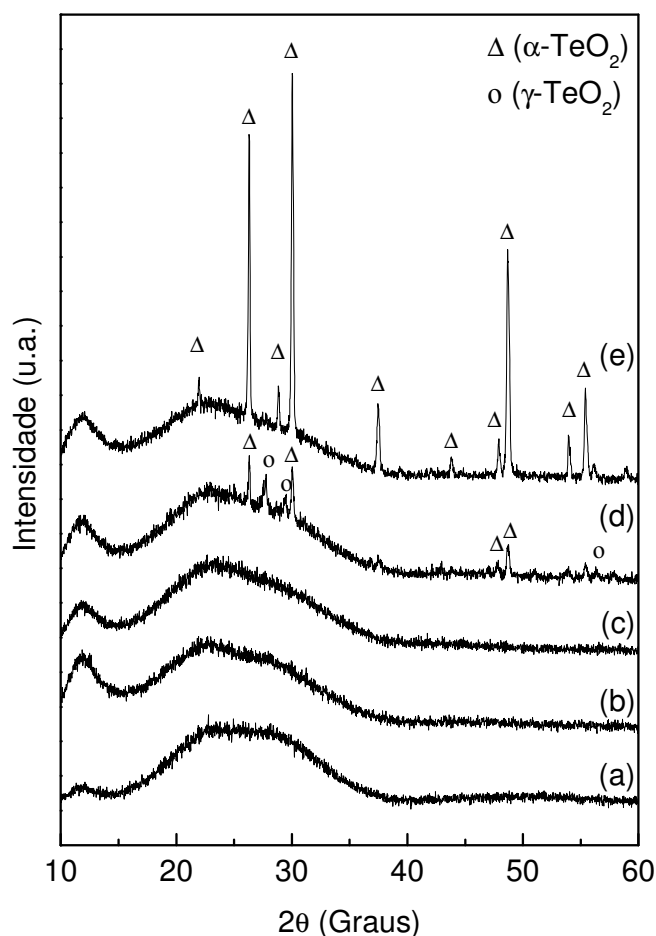


Figura 10 – Difratogramas de raios-X do vidro TLW5: (a) como preparado e, tratados termicamente: (b) 553 K ; (c) 643 K ; (d) 653 K ; e (e) 663 K .

Os difratogramas ilustrados na Figura 10 correspondentes tanto à amostra como preparada (Figura 10-a) quanto às amostras tratadas termicamente a 553 K (Figura 10-b) e 643 K (Figura 10-c) apresentaram padrões de difração característicos de materiais amorfos. Para a amostra tratada a 653 K (Figura 10-d) foi possível observar as fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ ainda em início de formação. No entanto, para a amostra cuja temperatura de tratamento foi 663 K (Figura 10-e) o difratograma apresentou somente picos de difração associados à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ sugerindo a transformação da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Logo, conforme descrito a fase $\gamma\text{-TeO}_2$ é uma fase metaestável cujo átomo de telúrio apresenta coordenação TeO_{3+1} , sendo assim, com o aumento de temperatura ocorre uma

reorganização estrutural e, deste modo, a coordenação do átomo de telúrio passa de TeO_{3+1} para TeO_4 constituindo então a fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ [51]. Portanto, esta mudança estrutural é caracterizada pela formação da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ em sua totalidade que, em seguida, deixa de existir transformando-se na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ conforme observado no difratograma da Figura 10-e.

Na Figura 11 estão ilustrados os difratogramas de XRD do vidro TLW10 para as amostras como preparada e tratadas em diferentes temperaturas, sendo as temperaturas de tratamento aquelas indicadas na Tabela 3.

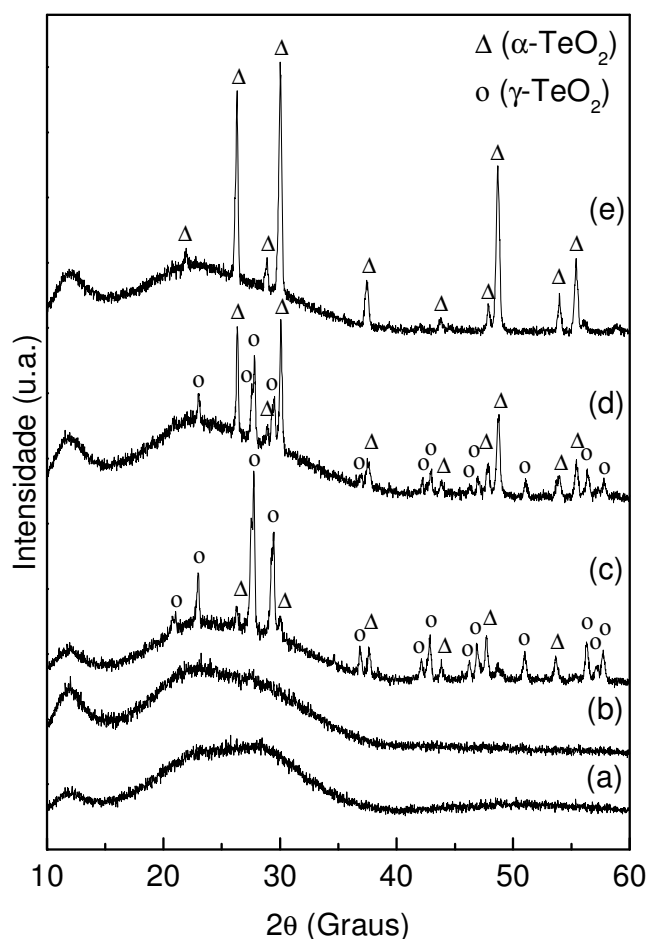


Figura 11 – Difratogramas de raios-X do vidro TLW10: (a) como preparado e, tratados termicamente: (b) 658 K ; (c) 681 K ; (d) 689 K ; e (e) 713 K .

No difratograma do vidro TLW10 (Figura 11) foi observado o caráter amorfo nos difratogramas da amostra como preparada (Figura 11-a) e também da amostra tratada a 658 K (Figura 11-b). No difratograma da amostra tratada a 681 K (Figura 11-c) fica evidente que a formação da fase γ -TeO₂ antecede a fase α -TeO₂. Por outro lado, na Figura 11-d, para temperatura de tratamento de 689 K, pode-se observar a coexistência das duas fases sendo que neste instante a fase α -TeO₂ tende a dominar o processo de cristalização. Por fim, no difratograma da amostra tratada a 713 K (Figura 11-e) observa-se somente a formação da fase cristalina α -TeO₂ evidenciando a mudança de coordenação do átomo de telúrio de TeO₃₊₁ para TeO₄ [51], conforme observado também na amostra TLW5.

A partir dos resultados dos difratogramas das amostras TLW5 (Figura 10) e TLW10 (Figura 11) foi possível notar a não formação da fase cristalina α -Li₂Te₂O₅. Isto ocorreu devido ao incremento na composição vítrea do óxido de tungstênio (WO₃).

5.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Algumas propriedades dos vidros podem variar de acordo com o tipo de ligação existente entre os elementos que os constituem. Desta forma, os estudos realizados neste trabalho a partir da técnica de FTIR foram de extrema importância para determinação de bandas de absorção associadas às ligações do átomo de telúrio e também dos elementos adicionados para obtenção das amostras teluritos.

A Figura 12 ilustra os espectros de transmitância no infravermelho dos vidros como preparados com tamanho de partículas $< 38 \mu m$. No espectro do vidro TL pode-se observar uma banda larga de absorção em torno de 607 cm^{-1} e um ombro em 775 cm^{-1} . Conforme a literatura [41,75], essas regiões de absorção são associadas às vibrações simétricas de ligações Te-O das unidades TeO₄ e TeO₃, respectivamente. A banda de absorção em torno de

775 cm^{-1} é observada em todos os espectros apresentados na Figura 12 indicando a presença de ligações TeO_3 nos vidros. Por outro lado, nota-se uma mudança para maiores frequências da banda de absorção referente às vibrações axiais das unidades TeO_4 indicando um aumento destas unidades nos vidros devido ao incremento dos óxidos de nióbio (Nb_2O_5) ou de tungstênio (WO_3).

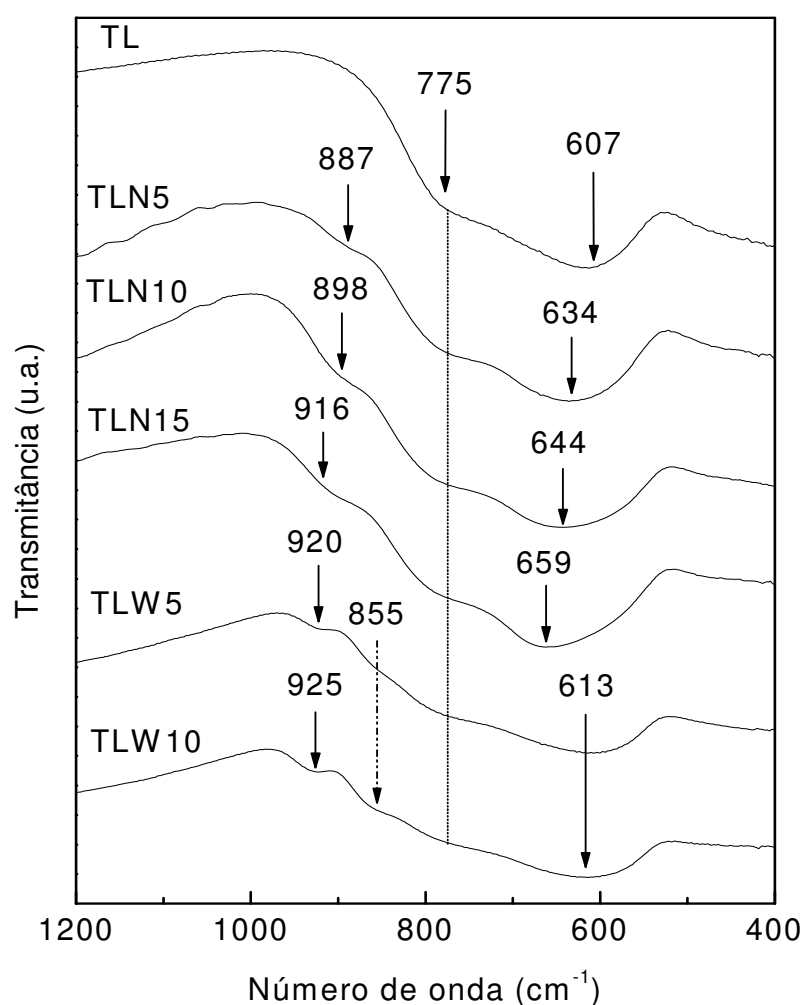


Figura 12 – Espectros de FTIR para os vidros TL, TLN5, TLN10, TLN15, TLW5 e TLW10.

Nos espectros da Figura 12 para os vidros com composição possuindo Nb_2O_5 foi observada uma banda de absorção cujo pico central está entre 887 cm^{-1} e 916 cm^{-1} que é

associada às vibrações das ligações Nb-O. Segundo a literatura [76], essa banda é atribuída às vibrações de grupos NbO_4 da qual esses grupos fazem parte, de forma parcial, da estrutura formadora e formam unidades estruturais tridimensionais. No espectro do vidro TL não é observada a banda de absorção nesta região, pois tal banda ocorre somente com a adição de óxido de nióbio. Por fim, nos espectros dos vidros TLW5 e TLW10, além das duas bandas de absorção referentes às ligações Te-O observou-se também outras duas bandas de absorção, uma em 855 cm^{-1} e a outra entre a região de 920 cm^{-1} e 925 cm^{-1} . De acordo com a literatura [77,78], essas bandas de absorção são associadas às vibrações das unidades WO_6 , cujas absorções são causadas por vibrações das ligações W-O-W, para regiões em torno de 850 cm^{-1} , e das ligações W-O, para regiões em torno de e 935 cm^{-1} .

A técnica de FTIR foi utilizada também no acompanhamento do processo de cristalização das amostras TL, TLW5 e TLW10. Deste modo, foram obtidos espectros de infravermelho das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas, cujas temperaturas de tratamento são as indicadas na Tabela 3. Com este estudo foram identificadas bandas de absorção que auxiliaram na confirmação dos dados obtidos por difração de raios-X.

Na Figura 13 estão ilustrados os espectros no infravermelho do vidro TL como preparado e tratado em diferentes temperaturas. A partir dos espectros da amostra como preparada (Figura 13-a) e das amostras tratadas termicamente a 548 K (Figura 13-b) e 597 K (Figura 13-c) observa-se bandas de absorção em torno de 775 cm^{-1} e 607 cm^{-1} referentes às vibrações simétricas das unidades tetragonais TeO_4 . Entretanto, para as amostras tratadas termicamente a 608 K (Figura 13-d) e a 634 K (Figura 13-e) observou-se estreitamento e maior definição da banda de absorção em torno de 775 cm^{-1} , deslocamento da banda em 617 cm^{-1} para frequências menores em torno de 576 cm^{-1} e também novas bandas de absorção nas regiões de 453 cm^{-1} e 677 cm^{-1} . Segundo a literatura [79], a fase cristalina

α -TeO₂ é caracterizada por duas bandas de absorção próximas a 660 cm^{-1} e 780 cm^{-1} e a fase cristalina γ -TeO₂ por uma banda larga de absorção na região de 443 cm^{-1} . Portanto, as bandas de absorção próximas a 775 cm^{-1} e 677 cm^{-1} evidenciam a existência da fase cristalina α -TeO₂ e a banda em torno de 453 cm^{-1} comprova a presença da fase cristalina γ -TeO₂.

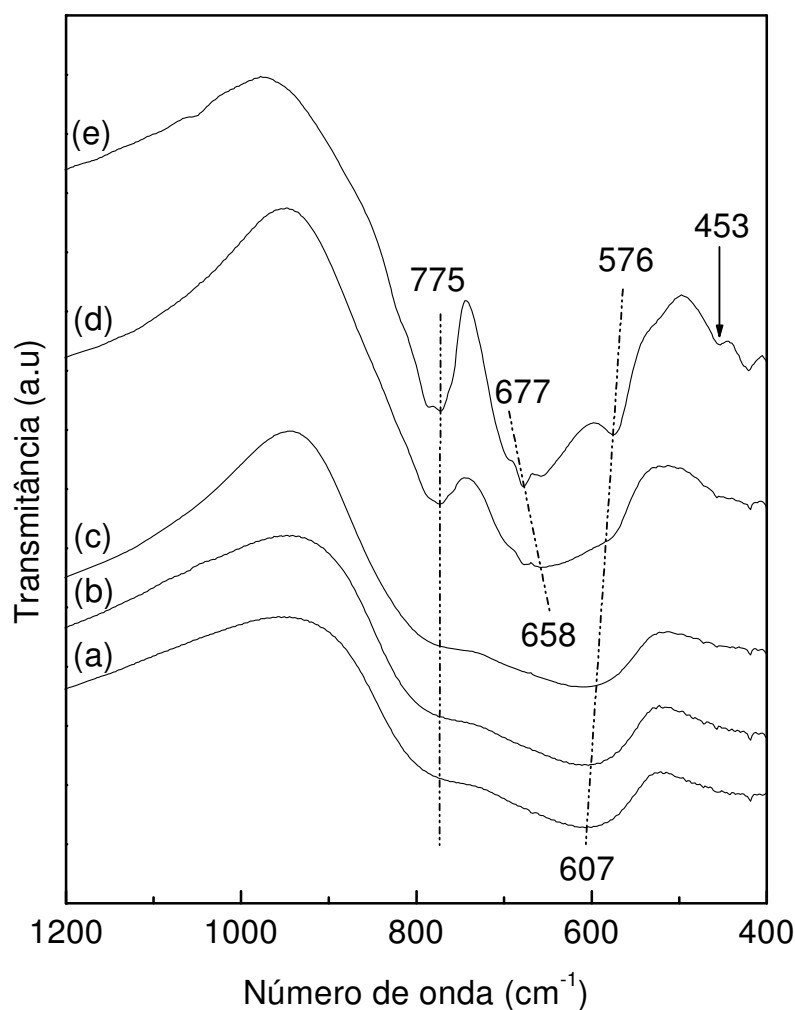


Figura 13 – Espectros no infravermelho do vidro TL: (a) como preparado e, tratados termicamente: (b) 548 K ; (c) 597 K ; (d) 608 K ; e (e) 634 K .

A Figura 14 ilustra os espectros no infravermelho do vidro TLW5 para amostras como preparada e tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Nos espectros das amostras

como preparada (Figura 14-a) e tratados a 553 K (Figura 14-b) e 643 K (Figura 14-c) pode-se observar as bandas de absorção associadas às vibrações simétricas das unidades TeO_4 , em torno de 613 cm^{-1} e 775 cm^{-1} , e também bandas de absorção em torno de 855 cm^{-1} e 920 cm^{-1} que são associadas as vibrações das unidades WO_6 .

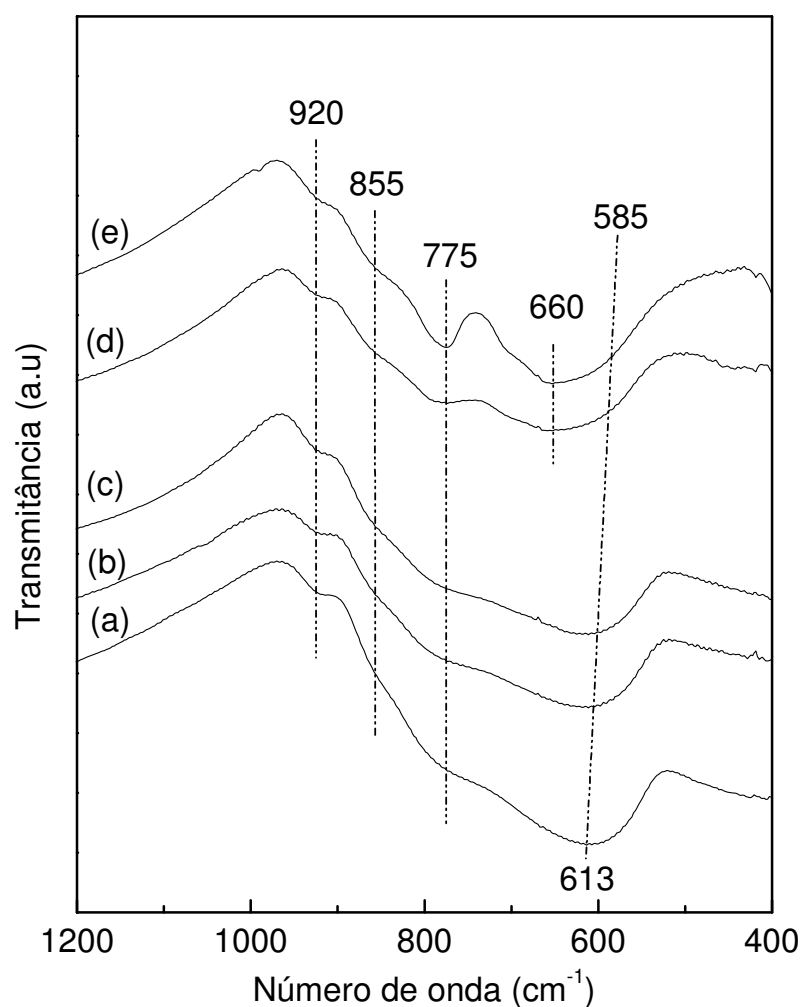


Figura 14 – Espectros no infravermelho. Vidro TLW5: (a) como preparado e, tratados termicamente: (b;) 553 K ; (c) 643 K ; (d) 653 K ; e (e) 663 K .

Segundo a literatura [78], bandas de absorção na região de 850 cm^{-1} são referentes às ligações W-O-W e na região de 935 cm^{-1} referentes às ligações W=O. Nos espectros do vidro

TLW5 tratados a 653 K (Figura 14-d) e 663 K (Figura 14-e) as bandas de absorção associada às unidades WO_6 , em torno de 855 cm^{-1} e 920 cm^{-1} , não sofreram modificações indicando que essas unidades não formam fases cristalinas, conforme foi observado na medida de XRD (Figura 10).

Por outro lado, no espectro da amostra tratada a 653 K (Figura 14-d) as bandas de absorção em 660 cm^{-1} e 775 cm^{-1} evidenciam a presença da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, confirmado os resultados obtidos por XRD conforme ilustrado na Figura 10. Contudo, neste espectro não foram observadas bandas de absorção associadas à fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ provavelmente pelo fato desta fase estar num estado metaestável. Por fim, no espectro referente à amostra tratada a 663 K (Figura 14-e) observa-se somente as bandas associadas à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Neste caso, o resultado de XRD (Figura 10) que sugere a transformação da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ com o aumento da temperatura de tratamento térmico é confirmado pelo fato de ser observada somente a banda de absorção da fase $\alpha\text{-TeO}_2$.

A Figura 15 ilustra os espectros no infravermelho do vidro TLW10 para amostras como preparada e tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Nos espectros do vidro TLW10 como preparado (Figura 15-a) e tratado a 658 K (Figura 15-b) foram observadas somente vibrações associadas às unidades TeO_4 e WO_6 , cujas bandas de absorção estão em torno de 613 cm^{-1} e 775 cm^{-1} , e em torno de 885 cm^{-1} e 925 cm^{-1} , respectivamente. De modo semelhante ao vidro TLW5 as bandas de absorção referentes às vibrações das unidades WO_6 não sofreram alterações mesmo quando as amostras foram submetidas a maiores temperaturas de tratamento térmico, conforme observado no espectro da amostra tratada a 713 K (Figura 15-e). No entanto, foram observadas as bandas de absorção na região de 775 cm^{-1} , 661 cm^{-1} e 440 cm^{-1} para os espectros das amostras tratadas a 681 K (Figura 15-

c) e 689 K (Figura 15-d). As bandas de absorção em 775 cm^{-1} e 661 cm^{-1} , e em 440 cm^{-1} , de acordo com a literatura [79], são associadas à formação das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$, respectivamente.

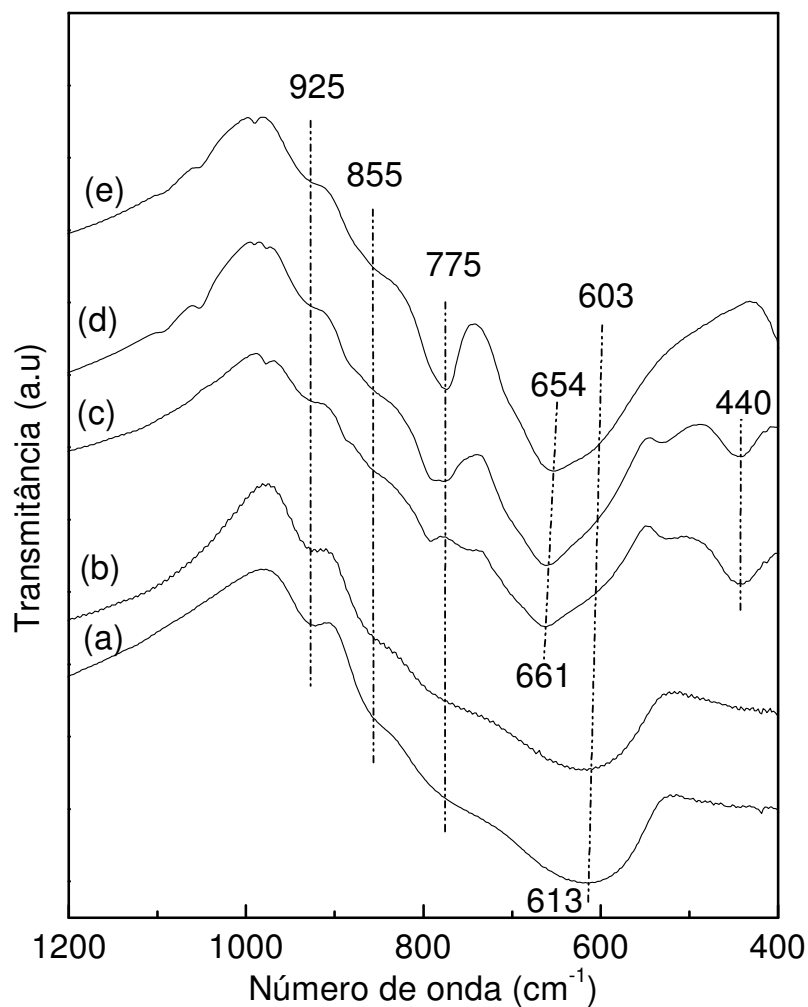


Figura 15 – Espectros no infravermelho do vidro TLW10: (a) como preparado e, tratados termicamente: (b) 658 K ; (c) 681 K ; (d) 689 K ; e (e) 713 K .

Por fim, no espectro de infravermelho ilustrado pela Figura 15-e, da amostra tratada a 713 K, observou-se o estreitamento das bandas de absorção em 775 cm^{-1} e 654 cm^{-1} , evidenciando a presença da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, e o desaparecimento da banda larga em

440 cm^{-1} confirmando os dados obtidos por XRD (Figura 11), onde a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ deixa de existir se transformado em $\alpha\text{-TeO}_2$.

5.3 Análise térmica (DSC)

No estudo do processo de nucleação e crescimento de cristais dos vidros TL, TLW5 e TLW10 amostras com tamanho de partícula $45\text{--}63\ \mu\text{m}$ foram submetidas a medidas de análise térmica utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As medidas de DSC foram realizadas para diferentes taxas de aquecimento ($\phi_1 = 2,5\text{ K min}^{-1}$; $\phi_2 = 5,0\text{ K min}^{-1}$; $\phi_3 = 7,5\text{ K min}^{-1}$; $\phi_4 = 10,0\text{ K min}^{-1}$; $\phi_5 = 12,5\text{ K min}^{-1}$) e as curvas obtidas estão ilustradas na Figura 16. Nesta figura pode-se observar o deslocamento das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_p) para maiores temperaturas com o incremento de WO_3 na estrutura vítrea. Além disso, para taxas de aquecimento maiores os picos de cristalização apresentam menor largura e são mais intensos (maior altura) indicando maior taxa de nucleação.

Nas curvas da Figura 16 observa-se um pico fino bem definido (primeira curva do vidro TLW5 e todas as curvas do TLW10) que está associado à introdução do óxido de tungstênio (WO_3) na matriz vítrea TL. De acordo com a literatura [77], vidros teluritos preparados com WO_3 podem apresentar separadamente picos de cristalização associados às fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$, sendo assim, este pico fino pode ser associado à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$.

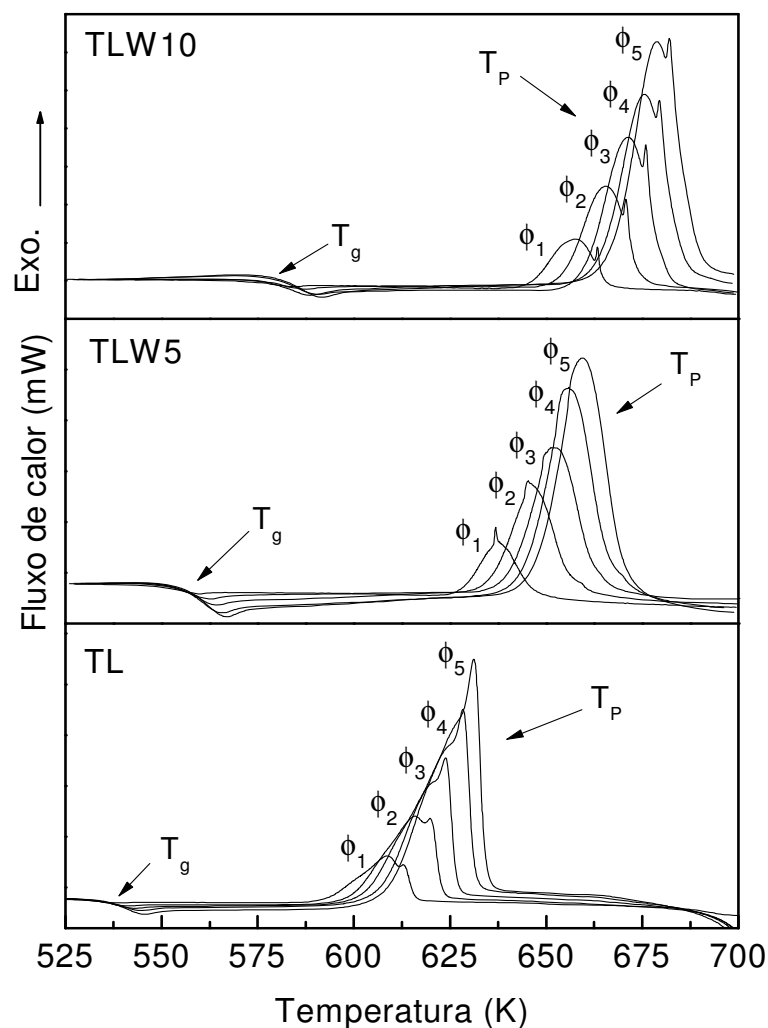


Figura 16 – Curvas de DSC dos vidros TL, TLW5 e TLW10 realizadas em diferentes taxas de aquecimento (ϕ).

Além disso, na Figura 16 pode-se observar uma mudança da linha da base correspondente a temperatura de transição vítrea (T_g) e também a presença de picos exotérmicos associados às temperaturas máximas de cristalização (T_p) de cada amostra. A temperatura de transição vítrea correspondente as amostra foram obtidas a partir da intersecção da reta de extrapolação da linha da base com a reta tangente no ponto de inclinação da curva. O método de obtenção da T_g dos vidros teluritos está representado na Figura 17 e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.

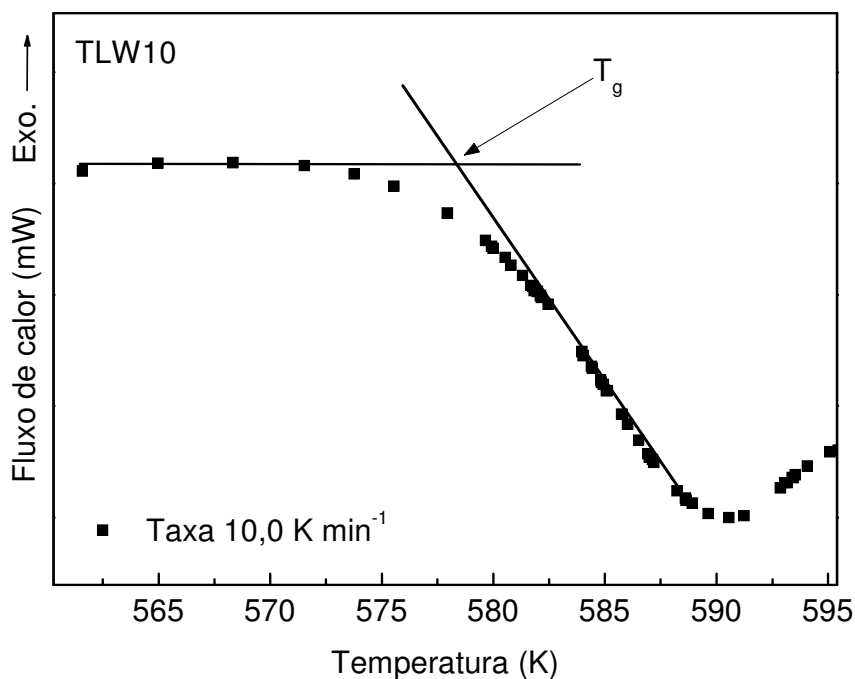


Figura 17 – Representação da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

Os picos exotérmicos das curvas de DSC ilustradas na Figura 16 não são simétricos indicando a formação de diferentes fases cristalinas durante o processo de análise. De fato, este fenômeno de cristalização de diferentes fases está ocorrendo, pois, de acordo com os dados de XRD há formação de três fases cristalinas ($\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$) no vidro TL (Figura 9) e somente duas fases cristalinas ($\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$) nos vidros TLW5 (Figura 10) e TLW10 (Figura 11). Sendo assim, foi aplicado um método de deconvolução para os picos exotérmicos da Figura 16 com o intuito de separar e determinar as temperaturas dos picos de cristalização associados às fases cristalinas. A deconvolução foi realizada usando funções gaussianas, conforme ilustrado na Figura 18, e então, obteve-se as temperaturas máximas associadas às três fases cristalinas T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} do vidro TL, e as duas fases T_{p1} e T_{p2} dos vidros TLW5 e TLW10. Os resultados obtidos para cada pico de cristalização associado às fases cristalinas dos vidros teluritos estão resumidos na Tabela 4.

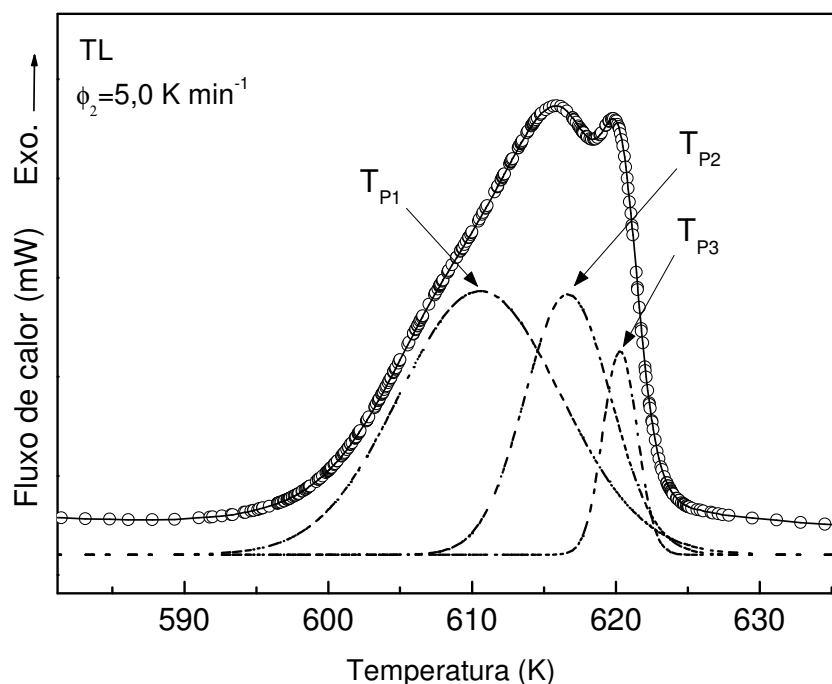


Figura 18 – Exemplo do método de deconvolução utilizado para separação dos picos de cristalização associados às fases cristalinas.

Na Tabela 4 estão resumidos os valores encontrados de T_g e T_p dos vidros TL, TLW5 e TLW10 para diferentes taxas de aquecimento (ϕ) das amostras com tamanho de partícula 45–63 μm .

Tabela 4 – Valores da transição vítrea (T_g) e das temperaturas de pico de cristalização (T_p) dos vidros TL, TLW5 e TLW10 em diferentes taxas de aquecimento (ϕ).

Taxas (ϕ) (Kmin ⁻¹)	Vidro TL				Vidro TLW5			Vidro TLW10		
	T_g (K)	Temperatura de pico (K)			T_g (K)	Temperatura de pico (K)		T_g (K)	Temperatura de pico (K)	
		T_{P1}	T_{P2}	T_{P3}		T_{P1}	T_{P2}		T_{P1}	T_{P2}
2,5	526	604	610	614	548	636	638	570	657	663
5,0	530	610	617	620	550	645	647	574	665	671
7,5	532	614	621	624	552	651	653	576	671	676
10,0	533	619	625	629	554	655	657	578	675	680
12,5	534	622	628	631	555	658	660	579	678	682

Pode-se observar o aumento significativamente no valor da T_g para as amostras com maior concentração de tungstênio, sendo este aumento associado à diminuição da mobilidade das ligações no vidro devido à presença do WO_3 .

De acordo com os conceitos discutidos no tópico sobre cristalização o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais pode ocorrer durante o processo de análise não isotérmico por meio das medidas de DSC. Desta forma, o pico exotérmico observado na Figura 16 evidencia a nucleação e, conseqüentemente, a cristalização das amostras durante as medidas. Sendo assim, o mecanismo pelo qual os núcleos foram formados e como cresceram pode ser analisado por meio da determinação do expoente de Avrami. Neste caso, é necessário obter primeiramente os valores correspondentes à energia de ativação (E) e à taxa máxima de cristalização $(dx/dt)_p$.

Considerando os valores dos picos de cristalização apresentados na Tabela 4 e utilizando o modelo de Kissinger [68,69], conforme demonstrado na Eq. (25), foram determinadas as energias de ativação (E) associadas às fases cristalinas de cada amostra. Portanto, a partir da inclinação de curva $\ln T_p^2/\phi$ por $1/T_p$, conforme ilustrado na Figura 19, obteve-se os valores da energia de ativação associadas a cada pico de cristalização. Assim, para o vidro TL foram determinadas as energias E_1 , E_2 e E_3 , e para os vidros TLW5 e TLW10 as energias E_1 e E_2 . Os valores determinados para as energias de ativação dos vidros TL, TLW5 e TLW10 estão resumidos na Tabela 5.

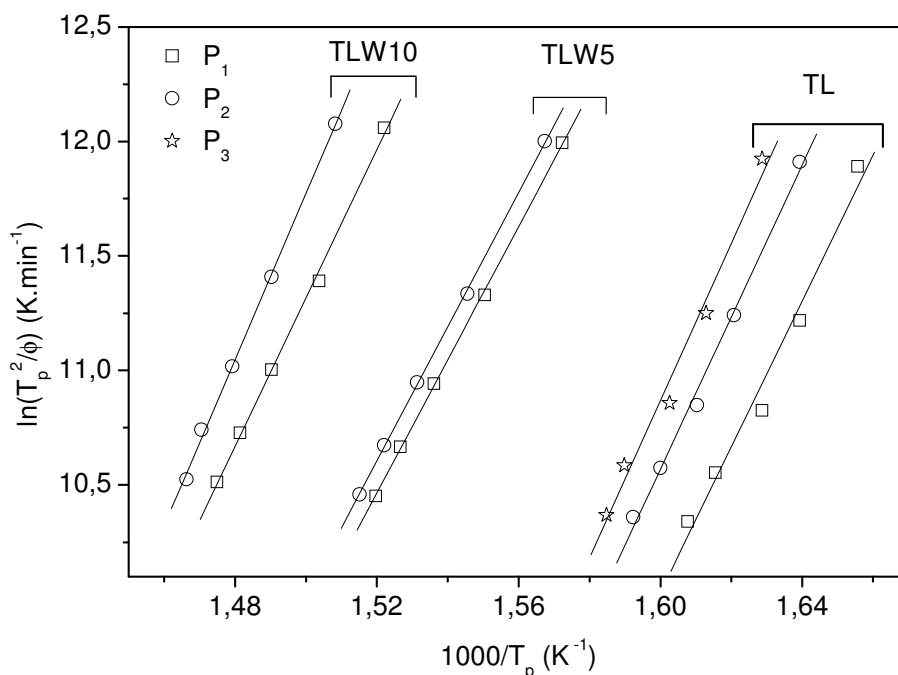


Figura 19 – Gráfico de Kissinger dos picos de cristalização dos vidros TL, TLW5 e TLW10.

Para obter a taxa máxima de cristalização $(dx/dt)_p$ é necessário, em princípio, determinar a fração do volume cristalizado (x) em função da temperatura (T). Conforme discutido, a fração cristalizada para qualquer temperatura T (ou tempo t) é dada por $x = A_0 / A$, onde A é a área total entre a região compreendida pelas temperaturas inicial (T_0) e final (T_f) da cristalização, e A_0 é a área parcial compreendida entre a temperatura inicial (T_0) e uma temperatura qualquer T (deve estar entre T_0 e T_f) [64]. Assim, a partir dos picos de cristalização separados pelo método de deconvolução, conforme indicado na Figura 18, obteve-se a fração cristalizada em função da temperatura e das diferentes taxas de aquecimento para cada amostra. Na Figura 20 estão ilustradas as curvas correspondentes a fração do volume cristalizado (x) em função da temperatura (T) para as diferentes taxas de aquecimento de cada pico de cristalização do vidro TLW5 e, conforme é possível observar, essas curvas apresentam forma sigmoideal (forma de “S”) sendo característica de cristalização volumétrica [64].

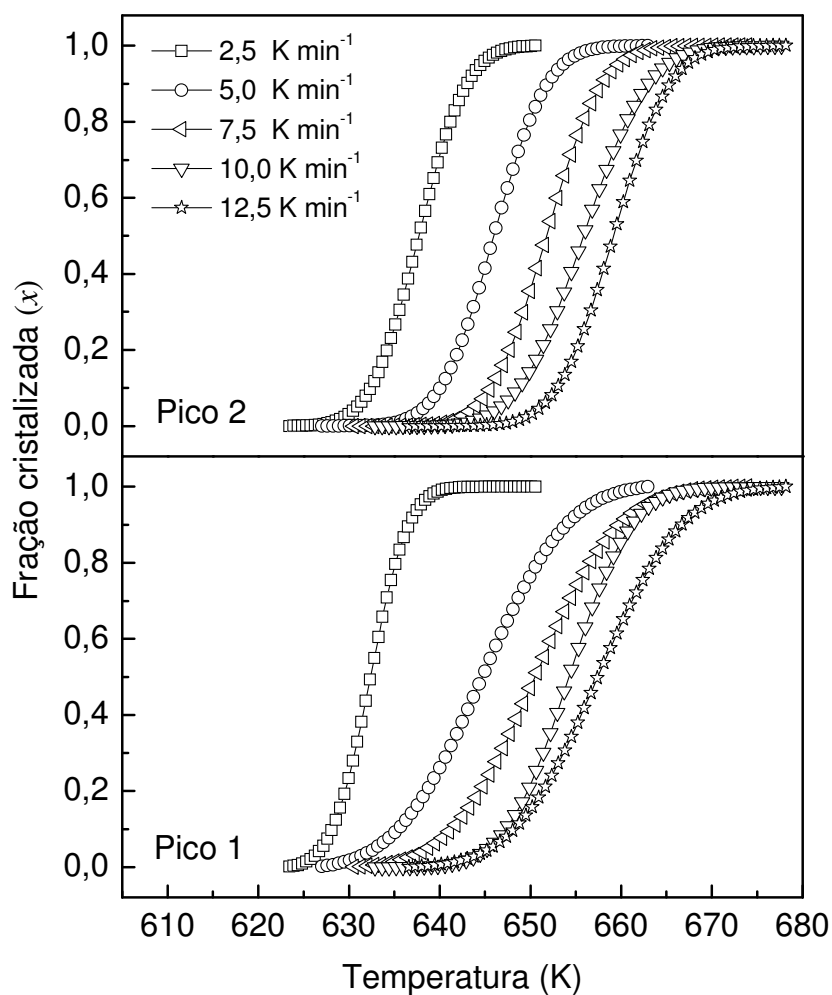


Figura 20 – Fração cristalizada (x) em função da temperatura (T) para os picos de cristalização do vidro TLW5.

Após a determinação da fração cristalizada de cada pico das amostras submetidas a diferentes taxas de aquecimento foi possível obter os valores da máxima taxa de cristalização $(dx/dt)_p$ derivando-se cada curva ilustrada na Figura 20. Assim, na Figura 21 foram ilustradas as curvas da taxa de cristalização em função da temperatura para a amostra do vidro TLW5 submetido a diferentes taxas de aquecimento.

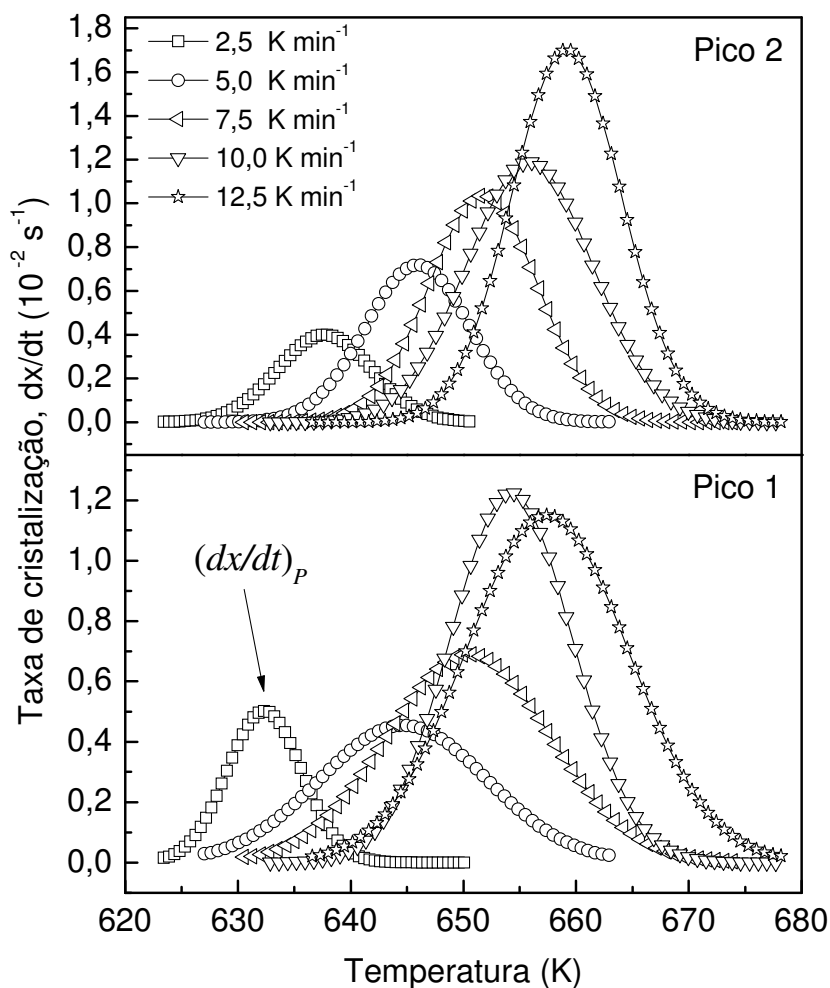


Figura 21 – Taxa de cristalização (dx/dt) em função da temperatura (T) para os picos de cristalização do vidro TLW5.

Portanto, como foi descrito inicialmente para determinação do expoente de Avrami é necessário obter primeiramente os valores da energia de ativação e também da máxima taxa de cristalização. Assim, a partir dos valores obtidos para E e para $(dx/dt)_p$, conforme demonstrado na Figura 19 e na Figura 21, respectivamente, e também usando os valores de T_p (Tabela 4) e de R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) na Eq. (29) foi possível determinar os valores médios do expoente de Avrami (\bar{n}) de cada pico de cristalização dos vidros TL, TLW5 e TLW10. Os resultados médios do expoente de Avrami estão resumidos na Tabela 5 e indicam que a nucleação e o crescimento de cristais dos vidros estudados ocorrem por mais de um

mecanismo. Logo, analisando os valores do expoente de Avrami pode-se afirmar que a nucleação é volumétrica com crescimento de cristais sendo: bidimensional ($\bar{n}_1 \approx 3$) seguido por crescimento tridimensional ($\bar{n}_2 \approx 4$ e $\bar{n}_3 > 4$) para o vidro TL; crescimento somente bidimensional ($\bar{n}_1 \approx \bar{n}_2 \approx 3$) para o vidro TLW5; e crescimento bidimensional ($\bar{n}_1 \approx 3$) seguido de crescimento tridimensional ($\bar{n}_2 = 4$) para o vidro TLW10 [66,67].

Tabela 5 – Valores da energia de ativação (E) e do expoente de Avrami (n) associados aos picos de cristalização.

Vidros	Energia de ativação E ($kJmol^{-1}$)			Expoente de Avrami n		
	E_1	E_2	E_3	\bar{n}_1	\bar{n}_2	\bar{n}_3
TL	265 ± 9	276 ± 5	285 ± 8	2,8	3,8	5,3
TLW5	242 ± 1	243 ± 1	–	2,8	3,3	–
TLW10	269 ± 3	302 ± 3	–	2,8	4,0	–

De acordo com a literatura [74], e também com os dados de XRD (Figura 8) obtidos neste trabalho, no vidro TL são formadas inicialmente as fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ e, em seguida, a fase $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Desta forma, os valores determinados para E_1 , E_2 e E_3 podem ser associados, respectivamente, às energias necessárias para o início de formação das fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. No caso do vidro TLW5 não é possível afirmar qual fase ocorre primeiro, pois, conforme observado no difratograma de XRD (Figura 10) e também pelos valores de E_1 e E_2 têm-se a conclusão de uma concorrência no processo de cristalização das fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$. Por outro lado, para as amostras TLW10 ficou evidente, conforme os difratogramas ilustrados na Figura 11, a cristalização da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ anteriormente a fase $\alpha\text{-TeO}_2$, assim, as energias E_1 e E_2 podem ser associadas as fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$, respectivamente.

5.4 Medidas da densidade e do índice de refração

A densidade e o índice de refração dos vidros TLN foram determinados pelos métodos de Arquimedes e ângulo de Brewster, respectivamente. Os valores encontrados estão resumidos na Tabela 6 e pode-se observar um aumento de 6 % e 2,6 % nos valores de n' e ρ , respectivamente.

Na Tabela 6 também está indicado os valores teóricos para o índice de refração e analisando esses valores nota-se que estão de acordo com os resultados experimentais obtidos para os vidros TLN. Segundo a literatura [80,81], vidros teluritos ternários contendo óxidos de metais alcalinos e de metais de transição têm um aumento significativo nos valores do índice refração e da densidade, onde este efeito é provocado devido o aumento da concentração dos metais de transição.

Tabela 6 – Valores do índice de refração teórico e experimental (ângulo de Brewster) e da densidade dos vidros TLN.

Vidro	$n'_{\text{exp}} (\pm 1 \%)$	n'_t	$\rho (gcm^{-3})$
TLN5	2,09	2,08	$5,113 \pm 0,005$
TLN10	2,16	2,13	$5,222 \pm 0,007$
TLN15	2,21	2,14	$5,246 \pm 0,003$

Conforme observado o incremento de Nb_2O_5 aumenta o índice de refração linear nos vidros teluritos, isto indica que essa composição química torna-se interessante para investigações na área de óptica não linear, e também, para possíveis aplicações em materiais eficientes na geração de segundo harmônico (χ^2). Vale destacar que a substituição de átomos alcalinos por átomos de metais de transição nestes vidros ternários provocam uma mudança de coordenação dos átomos de Te, ou seja, de unidades TeO_3 para unidades TeO_4 . A estrutura TeO_4 é mais compacta do que a TeO_3 , portanto, ocasionando o aumento da densidade do

vidro. Além disso, a peso molecular do Nb_2O_5 é maior do que o do Li_2O que também contribui para o aumento da densidade, conforme observado na Tabela 6.

5.5 Medidas termo-ópticas (Lente Térmica)

O efeito conhecido por lente térmica (LT) surge quando parte da radiação incidente sobre uma amostra é absorvida e convertida em calor, assim, a propagação do feixe após passar pela amostra é afetado devido um aumento localizado de temperatura, o qual provoca na amostra um comportamento semelhante a uma lente.

A técnica de lente térmica utilizada consiste em dois feixes, um para gerar a LT (feixe de excitação de Ar^+ , $\lambda_{exc} = 476 \text{ nm}$) e o outro para provar tal efeito (feixe de prova de HeNe, $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$), com configuração descasada, isto é, as posições das cinturas dos feixes não são coincidentes. Desta forma, a expressão utilizada para ajustar os sinais transientes coletados experimentalmente é aquela que descreve a intensidade no centro do feixe de prova no campo distante [73], conforme descrita abaixo:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (30)$$

onde, $I(0)$ é a intensidade do feixe de prova quando t ou θ for zero, m e V são parâmetros geométricos do arranjo experimental ($m = 12,97$ e $V = 0,768$) e fornecem o grau de descasamento das cinturas dos feixes e a sensibilidade da técnica, respectivamente, θ é a amplitude do sinal de LT (aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova induzido pela LT) e t_c é o tempo característico de formação de LT, que é dado por:

$$t_c = \frac{w_e^2}{4D} \quad (31)$$

sendo, w_e o raio da cintura do feixe de excitação ($w_e = 5,3 \times 10^{-3} \text{ cm}$) e D a difusividade térmica, que está relacionada a condutividade térmica K , a densidade ρ e ao calor específico C_p do material, assim:

$$D = \frac{K}{\rho C_p} \quad (32)$$

A amplitude do sinal transiente (θ) indicado na Eq. (30) é dado por:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L_{eff}}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (33)$$

sendo, λ_p comprimento de onda do feixe de prova, $L_{eff} = (1 - \exp A_e L) / A_e$ a espessura efetiva da amostra, onde L é a espessura da amostra (Tabela 7), φ a fração da energia absorvida convertida em calor ($\varphi = 1$ para materiais não luminescentes), ds/dT a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura e A_e o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação. O valor de A_e é determinado pela expressão $P_t = P_i (1 - R)^2 \exp(-A_e L)$, na qual P e P_e são as potências transmitida e incidente, respectivamente, e $R = [(n' - 1)/(n' + 1)]^2$ é a refletividade na interface ar-vidro e depende do índice de refração (n').

A Figura 22 ilustra um sinal transiente típico de lente térmica para o vidro TLN5 com potência de excitação de 40 mV. A partir do ajuste do sinal de LT (Figura 22) e aplicando a Eq. (30) foi possível determinar $\theta = (-0,1322 \pm 0,0002) \text{ rad}$ e $t_c = (2,06 \pm 0,01) \text{ ms}$. Assim, com o valor do tempo característico t_c substituído na Eq. (31) determinou-se o valor da

difusividade térmica ($D = 3,5 \pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Por outro lado, realizando medidas de MDSC obteve-se o valor do calor específico das amostras (Tabela 7) onde para o TLN5 $C_p = 0,382 \pm 0,004 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e assim, aplicando os valores de C_p , D e $\rho = 5,113 \pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$, Tabela 6, na Eq. (32) foi possível calcular a condutividade térmica da amostra. Adotou-se o mesmo procedimento para determinação de D e K das outras amostras e os resultados estão resumidos na Tabela 7.

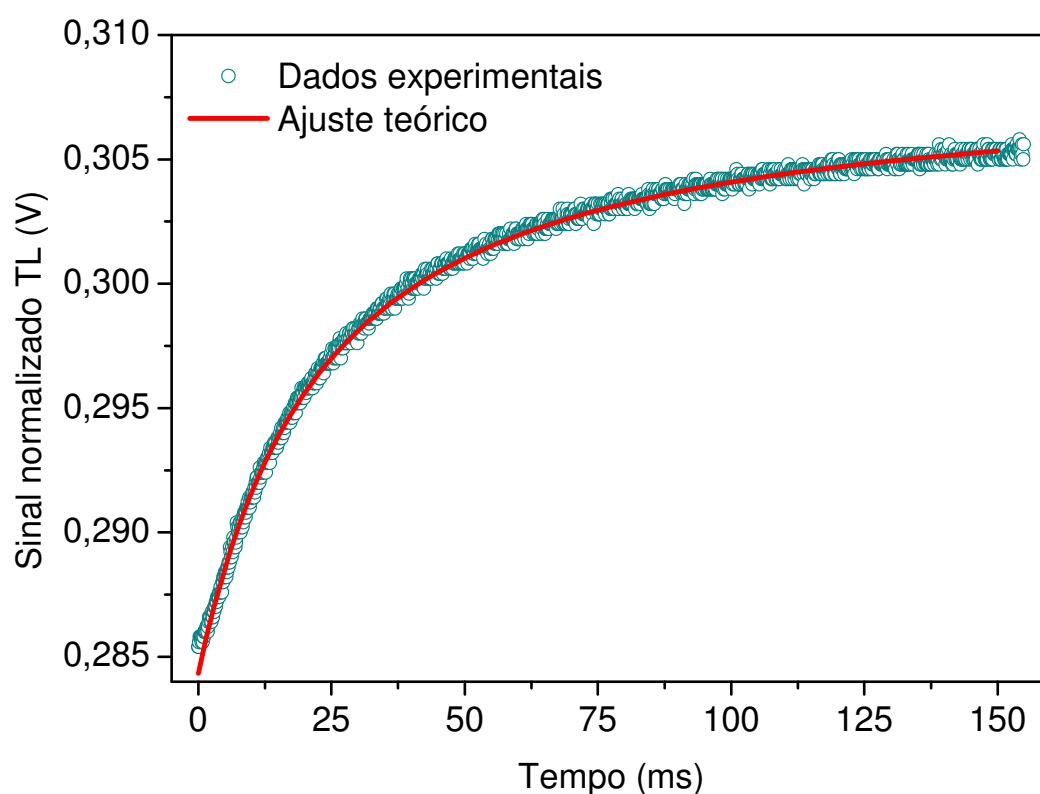


Figura 22 – Sinal característico de lente térmica da amostra TLN5 para potência $P_e = 40 \text{ mV}$.

Com o intuito de verificar o comportamento linear entre θ e P_e , como sugerido pela Eq. (33), foram obtidos e ajustados transientes em diferentes potências para cada vidro, conforme ilustrado na Figura 22. Os resultados obtidos para θ e P_e estão representados na Figura 23, onde o ajuste linear (linha sólida) foi realizado para θ menor que 0,2 (pois, acima

deste valor o comportamento de θ versus P_e deixa de ser linear e não condiz com o modelo teórico) com coeficiente linear igual a zero. O coeficiente angular obtido a partir das curvas da Figura 23 corresponde a θ/P_e , então, os valores obtidos para as amostras TLN5, TLN10 e TLN15 foram $3,38 \pm 0,02 \text{ W}^{-1}$ ($R^2 = 0,9979$), $5,10 \pm 0,04 \text{ W}^{-1}$ ($R^2 = 0,9977$) e $7,1 \pm 0,1 \text{ W}^{-1}$ ($R^2 = 0,9903$), respectivamente.

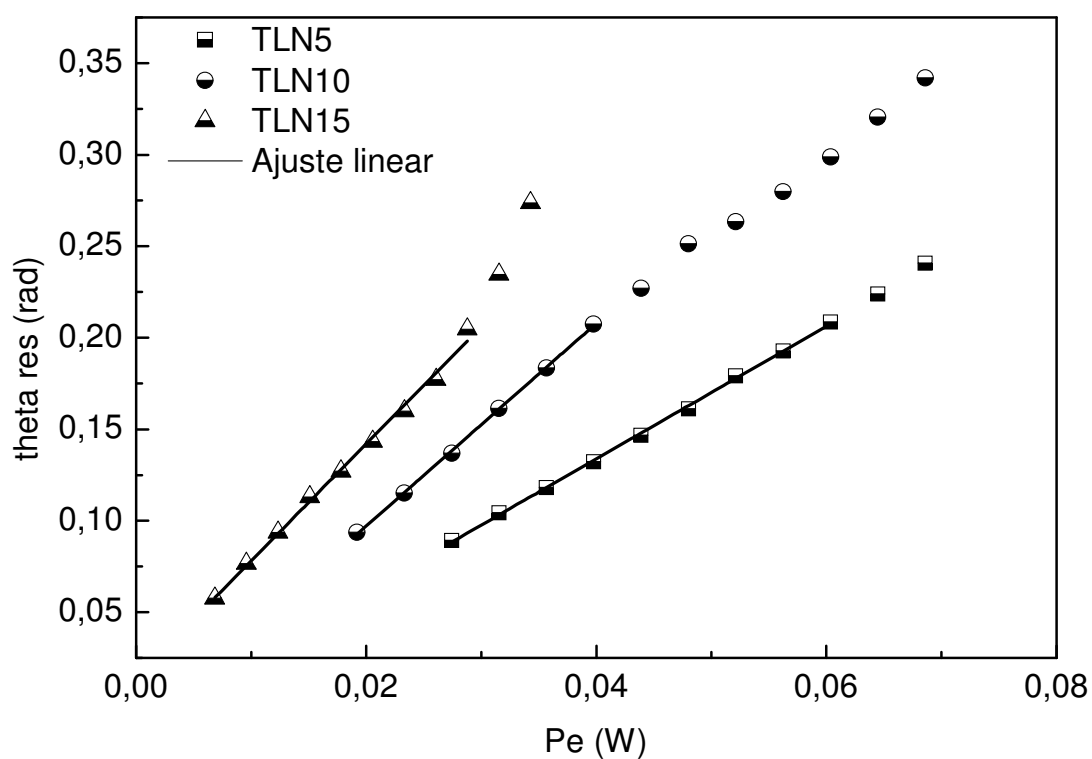


Figura 23 – Sinal de LT, θ , como função da potência de excitação, P_e .

Portanto, a partir dos valores calculados de $A_e L_{eff}$, conforme descrito nesta seção, e dos valores obtidos para θ/P_e pode-se determinar ds/dT usando a Eq.(33). Os resultados obtidos estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores obtidos da espessura da amostra (L), calor específico (C_p), tempo característico de LT (t_c), difusividade térmica (D), condutividade térmica (K) e taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT).

Vidro	L (<i>mm</i>)	C_p ($Jg^{-1}C^{-1}$)	t_c (<i>ms</i>)	D ($10^{-3}cm^2s^{-1}$)	K ($10^{-3}WK^{-1}cm^{-1}$)	ds/dT ($10^{-5}W^{-1}$)
TLN5	0,819±0,001	0,382±0,004	2,07 ± 0,03	3,4 ± 0,1	6,6 ± 0,3	3,0 ± 0,3
TLN10	0,892±0,006	0,3838±0,0002	2,15 ± 0,02	3,3 ± 0,1	6,6 ± 0,2	2,5 ± 0,2
TLN15	0,950±0,002	0,3846±0,0008	2,2 ± 0,1	3,1 ± 0,1	6,4 ± 0,4	2,1± 0,2

Os valores indicados na Tabela 7 para a condutividade térmica são similares aos dos vidros TLT [29], cerca de 43 % menor do que dos vidros aluminosilicatos e em torno de 50 % maior do que os valores para os vidros calcogenetos [82]. Na Tabela 7 nota-se também uma redução de 30 % no valor de ds/dT com o aumento na concentração de Nb_2O_5 (de 5 para 15 *mol%*). Em aplicações como hospedeiro para geração laser são interessantes materiais com menores valores de ds/dT , pois, minimizam o efeito de lente térmica, e também materiais com altos valores de difusividade térmica, possibilitando maior eficiência no processo de dissipação do calor.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho tornam possíveis associações, de modo geral, das propriedades estruturais e térmicas dos vidros TL e TLW, e algumas propriedades ópticas dos vidros TLN.

As análises realizadas por XRD e FTIR dos vidros TL e TLW indicaram a formação das fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ para o vidro TL e somente das fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ para os vidros TLW5 e TLW10. Com este estudo foi possível também observar para os vidros TLW5 e TLW10, que para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas a fase metaestável $\gamma\text{-TeO}_2$ deixou de existir transformando-se em $\alpha\text{-TeO}_2$. Este processo está associado ao incremento de WO_3 na estrutura vítrea.

Com as medidas de DSC dos vidros TL e TLW foram obtidos os valores das energias de ativação, associadas às fases cristalinas, e também os valores do expoente de Avrami, que indica o mecanismo de nucleação e a direcionalidade do crescimento de cristais. As energias $E_1 = 265 \pm 9 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_2 = 276 \pm 9 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_3 = 285 \pm 8 \text{ kJmol}^{-1}$ obtidas para o vidro TL são associadas as fases cristalinas $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, respectivamente. Para o vidro TLW5 as energias ($E_1 = 242 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_2 = 243 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$) possuem praticamente o mesmo valor indicando que as fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ são formadas ao mesmo tempo, e isto, foi confirmado nos estudos de XRD. Por outro lado, os valores de E para o vidro TLW10 ($E_1 = 269 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_2 = 302 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$) foram muito diferentes indicando que as fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ não são formadas ao mesmo tempo, sendo que este resultado também está de acordo com os de XRD. Com os resultados do expoente de Avrami pode-se afirmar que o tipo de nucleação é volumétrico podendo ter crescimento de cristais em duas ou três dimensões.

Para os vidros TLN foram determinados inicialmente os valores da densidade e do índice de refração. Estes resultados indicaram um aumento no valor da densidade devido o incremento de Nb_2O_5 na matriz vítrea e, conseqüentemente, um aumento também no índice de refração. Isto ocorre pelo fato dos átomos alcalinos serem substituídos pelos átomos de metais de transição provocando uma mudança na coordenação dos átomos de Te, ou seja, diminui a quantidade de unidades TeO_3 e aumenta as unidades TeO_4 (estrutura mais compacta). Além do índice de refração aumentar devido à maior compactação das unidades TeO_4 ele também aumenta pelo fato do peso molecular do Nb_2O_5 ser maior do que o do Li_2O .

A partir dos resultados obtidos pelos ajustes dos transientes de LT pode-se destacar a diminuição do valor de ds/dT com o incremento de Nb_2O_5 , significando uma diminuição do efeito de LT, e também os altos valores da difusividade térmica, que indicam materiais com maior eficiência no processo de dissipação do calor.

REFERÊNCIAS

1. YAO, S.; MUKHERJEE, B.; DIXIT, S. Advances in photonic packet switching: an overview. **IEEE Communications Magazine**, Piscataway, v. 38, n. 2, p. 84-94, 2000.
2. SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 244p.
3. TANAKA, K. Optical nonlinearity in photonic glasses. **Journal of Materials Science – Materials in Electronics**, Dordrecht, v. 16, n. 10, p. 633-643, 2005.
4. HECHT, J. The evolution of optical amplifiers. **Optics & Photonics News**, Washington, v. 13, n. 8, p. 36-39, 2002.
5. CERQUEIRA, S. A. Recent progress and novel applications of photonic crystal fibers. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 73, n. 2, p. 1-21, 2010.
6. MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. TeO₂-BaO-SrO-Nb₂O₅ glasses: a new glass system for waveguide devices applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 341, n. 1-3, p. 86-92, 2004.
7. MONTANI, R. A.; LÉVY, M.; SOUQUET, J. L. An electrothermal model for high-field conduction and switching phenomena in TeO₂-V₂O₅ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 149, n. 3, p. 249-256, 1992.
8. LI, L. et al. Multifunctional window glazing. **SPIE Newsroom – Illumination & Display**, Bellingham, p. 1-2, 2008. Disponível em: <<http://spie.org/documents/Newsroom/Imported/1102/1102-2008-03-18.pdf>>. Acesso em: 13 jan 2011.
9. ROYALL, C. P. et al. Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest. **Nature Materials**, London, v. 7, n. 7, p. 556-561, 2008.
10. DEMETRIOU, M. D. et al. A damage-tolerant glass. **Nature Materials**, London, v. 10, n. 2, p. 123-128, 2011.
11. MONRO, T. M.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Progress in microstructured optical fibers. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v. 36, p. 467-495, 2006.
12. SAKHAROV, W. et al. Fluoride glasses for multifunctional multifiber systems. **Inorganic Materials**, Moscow, v. 44, n. 12, p. 1386-1392, 2008.

-
13. KERMAOUI, A.; PELLE, F. Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 469, n. 1-2, p. 601-6008, 2009.
 14. DESEVEDAVY, F. et al. Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 32, n. 11, p. 1532-1539, 2010.
 15. BELWALKAR, A. et al. Extruded tellurite glass optical fiber performs. **Journal of Materials Processing Technology**, Lausanne, v. 210, n. 14, p. 2016-2022, 2010.
 16. YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glass for Photonics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 271p.
 17. YAKHKIND, A. K. Tellurite glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 49, n. 12, p. 670-678, 1966.
 18. NASU, H. et al. 3^{rd} harmonic-generation from $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 124, n. 2-3, p. 275-277, 1990.
 19. ZHANG, J. J. et al. Fabrication and emission properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite glass fiber for broadband optical amplification. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 115, n. 1-2, p. 45-52, 2005.
 20. EL-MALLAWANY, R. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. USA: CRC Press LLC, 2002. 540p.
 21. EL-MALLAWANY, R. Tellurite glasses part 1: elastic properties. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 53, n. 2, p. 93-120, 1998.
 22. EL-MALLAWANY, R. Tellurite glasses part 2: anelastic, phase separation, Debye temperature and thermal properties. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 60, n. 2, p. 103-131, 1999.
 23. KUO, M. C.; HUANG, J. C.; CHEN, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly (ether ether ketone). **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 99, n. 2-3, p. 258-268, 2006.
 24. SHAABAN, E. R. Non-isothermal crystallization kinetic studies on a ternary, $\text{Sb}_{0,14}\text{As}_{0,38}\text{Se}_{0,48}$ chalcogenide semi-conducting glass. **Physica B – Condensed Matter**, Amsterdam, v. 373, n. 2, p. 211-216, 2006.

-
25. GAO, Y. Q.; WANG, W. On the activation energy of crystallization in metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 81, n. 1-2, p. 129-134, 1986.
26. HENDERSON, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 30, n. 3, p. 301-315, 1979.
27. LAMBSON, E.F. et al. The elastic behavior of TeO₂ glass under uniaxial and hydrostatic pressure. **Journal on Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 69, n. 1, p. 117-133, 1984.
28. HILL, C. J.; JHA, A. Development of novel ternary tellurite glasses for high temperature fiber optic mid-IR chemical sensing. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 353, n. 13-15, p. 1372-1376, 2007.
29. LIMA, S. M. et al. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 352, n. 32-35, p. 3603-3607, 2006.
30. YOUSEF, E. S. et al. Optical and acoustic properties of TeO₂/WO₃ glasses with small amount of additive ZrO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 67, n. 8, p. 1649-1655, 2006.
31. MA, H.L. et al. Determination of the nucleation and crystal growth rate curves of a chalcogenide glass from DSC experiments. **Journal of Materials Science Letters**, Dordrecht, v. 16, n. 1, p. 21-22, 1997.
32. THOMAS, P. A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, Bristol, v. 21, n. 25, p. 4611-4627, 1988.
33. CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 61, n. 9, p. 1499-1507, 2000.
34. MIRGORODSKY, A. P. et al. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 61, n. 4, p. 501-509, 2000.
35. KOSUGE, T. Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K₂O-WO₃-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 242, n. 2-3, p. 154-164, 1998.

-
36. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 1 n. 2, p. 13-24, 2001.
37. ZACHARIAZEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
38. ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991. 505p.
39. ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.
40. IDALGO, E. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciência, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
41. CHARTON, P.; GENGEMBRE, L.; ARMAND, P. TeO₂-WO₃ glasses: Infrared, XPS and Xanes structural characterizations. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 168, n. 1, p. 175-183, 2002.
42. NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal of Physics C: Solids State Physics**, Bristol, v. 12, n. 13, p. 2475-2485, 1979.
43. CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Ciência Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
44. STANWORTH, J. E. Tellurite glasses. **Nature**, London, v. 169, n. 4301, p. 581-582, 1952.
45. STANWORTH, J. E. Tellurite glasses. **Journal of the Society of Glass Technology**, Chapeltown, v. 38, p. 425, 1954.
46. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
47. HALL, D. W. et al. Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 54, n. 14, p. 1293-1295, 1989.
48. TANAKA, K. et al. Second harmonic generation in electrically poled Li₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 185, n. 1-2, p. 123-126, 1995.

-
49. MUNEMURA, H. et al. Network structure of M_2O - TeO_2 ($M=Li, NaLi_{0.62}, Na_{0.38}$) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 293, p. 700-704, 2001.
50. BERTHEREAU, A. et al. Determination of local geometries around tellurium in TeO_2 - Nb_2O_5 and TeO_2 - Al_2O_3 oxide glasses by XANES and EXAFS: investigation of electronic properties of evidenced oxygen clusters by ab initio calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 126, n. 2, p. 143-151, 1996.
51. NOGUERA, O. et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phase of TeO_2 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 330, n. 1-3, p. 50-60, 2003.
52. TATSUMISAGO, M. et al. High-temperature structure and crystallization kinetics of Li_2O - TeO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 193, p. 478-481, 1995.
53. SEKIYA, T. et al. Raman-spectra of $MO_{1/2}$ - TeO_2 ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$ and Tl) glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 144, n.2-3, p. 128-144, 1992.
54. NEOV, S. et al. Atomic arrangement in tellurite glasses studied by neutron diffraction. **Physica Status Solidi A – Applied Research**, Berlin, v. 27, n. 2, p. 743-750, 1978.
55. AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I general theory. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
56. AVRAMI, M. Kinetics of phase change: II transformation-time relations for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 8, p. 212-224, 1940.
57. JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, Warrendale, v. 135, p. 416-442, 1939.
58. FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 352, n.26-27, p. 2681-2714, 2006.
59. LEE, S. W. et al. Activation energy of crystal growth in $PbTiO_3$ glass using differential thermal analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 248, n. 2-3, p. 127-136, 1999.
60. KOZMIDIS-PETROVIC, A. F.; STRBAC, G. R.; STRBAC, D. D. Kinetics of non-isothermal crystallization of chalcogenide glasses from the $Sb_{32}As_{55}S_{48}I_{15}$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 353, n. 18-21, p. 2014-2019, 2007.

-
61. CHENG, K. Determining crystallization kinetics parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, Lausanne, v. 60, n. 3, p. 194-199, 1999.
62. GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli (sebacato de decametileno). **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 202-207, 2003.
63. VÁZQUEZ, J.; LÓPES-ALEMANY, P. L.; JIMÉNEZ-GARAY, R. Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetics. Application to the crystallization of the $\text{Cu}_{0.20}\text{As}_{0.30}\text{Se}_{0.50}$ alloy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 61, n. 4, p. 493-500, 2000.
64. PRATAP, A. et al. Kinetics of crystallization of amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 345, p. 178-181, 2004.
65. ZIANI, N. et al. Crystallization kinetics of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ chalcogenide glasses doped with Sb. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 358, n. 1-4, p. 132-137, 2005.
66. MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science**, London, v. 19, n. 1, p. 291-296, 1984.
67. LONG, Y; SHANKS, R. A.; STACHURSKI Z, H. Kinetics of polymer crystallization. **Progress in Polymer Science**, Kidlington, v. 20, n. 4, p. 651-701, 1995.
68. KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, p. 217-221, 1956.
69. KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
70. VÁZQUEZ, J. et al. Glass transition and crystallization in $\text{Sb}_{0.18}\text{As}_{0.34}\text{Se}_{0.48}$ glassy alloy by using non-isothermal techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 235, p. 548-553, 1998.
71. HÖHNE, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIN, H. J. **Differential scanning calorimetry**, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. 222p.

-
72. STUART, B.; GEORGE, W. O.; MCINTRYRE, P. S. **Modern infrared spectroscopy**, New York: John Wiley & Sons, 1998. 200p.
73. SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 165, n. 2-3, p. 385-396, 1992.
74. ARAÚJO, E. B. et al. Crystallization kinetics and thermal properties of 20Li₂O-80TeO₂ glass. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 44, n. 7, p. 1596-1600, 2009.
75. DIMITROV, V., DIMITRIEV, Y., ARNAUDOV, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, London, v. 18, n.5, p. 1353-1358, 1983.
76. LIN, J. et al. Structure and non-linear optical performance of TeO₂-Nb₂O₅-ZnO glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 189-194, 2004.
77. SHALTOU, I. et al. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 57, n. 9, p. 1223-1230, 1996.
78. SOKOLOV, V. et al. On the structure of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 352, n. 52-54, p. 5618-5632, 2006.
79. IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B. Induced crystallization on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 40, n. 11, p. 3494-3499, 2007.
80. JOSE, R.; ARAI, Y.; OHISHI, Y. Optical properties of MoO₃ containing tellurite glasses. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 93, n. 16, 2008.
81. CUEVAS, R. F. et al. Preparation and characterization of tellurium oxide-based glass: Li₂O-TiO₂-TeO₂ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 191, n. 1-2, p. 107-114, 1995.
82. LIMA, S. M. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermal-optical properties measurement in optical glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 273, n. 1-3, p. 215-227, 2000.