

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ”

JULIO ALBERTO NARDI

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

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

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

FICHA CATALOGRÁFICA

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

N223e Nardi, Julio Alberto.
Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ / Julio Alberto Nardi. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010
71 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010

Orientador: Keizo Yukimitu

1. Vidros teluritos. 2. Estrutura molecular. 3. Espectroscopia atômica.
4. Propriedades óticas.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO: ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE VIDROS TELURITOS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$


AUTOR: JULIO ALBERTO NARDI

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA
Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - Dourados/MS


Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE
Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - Dourados/MS

Data da realização: 18 de junho de 2010.

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela força e fé. Agradeço ao meus pais e irmãs pelo amor e carinho concedidos.

Aos meus amigos Vinícius Gomes Tabet e Flávio Henrique Fernandes Tobal pela convivência e paciência pelos seis anos morados em Ilha Solteira.

À minha tia Lú, primo Rique e bisavó Antônia pela força e incentivo dados durante todos esses anos.

À uma pessoa muito especial que me aturou durante os seis anos de convivência. Obrigado Vanessa pela paciência, pelos momentos alegres e ensinamentos sobre as técnicas desenvolvidas durante o mestrado.

Ao Salmo Sidel e Aline Monteiro pelos ensinamentos e alegrias dados durante esses anos de convivência.

Agradecimento especial ao professor Keizo Yukimitu pela paciência e orientação durante esses anos.

Aos amigos de departamento: Acelino, Adriano, Alaison (Lalo), Alex, Anderson Felix, Anderson Maurity, Andréia, Ângelo Pipi, Banarji Behera, Bruno Teiga, Bruna Mantovani, Cícero, Daniel, Daniela, Denise, Diego, Elen Poliani, Élio, Eliza, Elton, Elton José, Fábio Alencar, Fabrícia Lunas, Fernando, Francine Bettio, Gilberto, Giovana, Gisele, Guilherme Ferreira, Guilherme Torsoni, Gustavo, João Borges, Juliana, Juliana Jorge, Larissa, Layciane, Lucas, Márcio, Michael Jones (Pirica), Michela, Milena, Nair, Niléia, Paulo. R, Paulo Rebeque, Rafael, Reginaldo, Renata Gutierrez, Ricardo, Ronivan, Suelino, William e Valdecir pelos momentos alegres e convivência durante todos esses anos.

Aos meus amigos de Santa Fé do Sul que me proporcionaram alegrias e que me apoiaram desde o primeiro dia.

Aos meus amigos de graduação em licenciatura em Física, na qual convivi por quatro anos.

À todos os professores e ex-professores do Departamento de Física e Química desta unidade.

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 dada quando precisei.

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

Aos professores Dr. José Brás Barreto de Oliveira e Dr. Américo Sheitiro Tabata, do campus de Bauru, por nos orientar e disponibilizar os instrumentos para realizarmos as medidas Raman.

À CAPES pelo apoio financeiro, Departamento de Física e Química, PROAP e Conselho de Curso pelos auxílios prestados.

Por fim, agradeço à minha família em geral pelo carinho e incentivo.

RESUMO

Os vidros teluritos são materiais que apresentam importantes propriedades ópticas de interesse aplicativo na área da fotônica. Uma das propriedades interessantes de tal vidro é o elevado índice de refração. De acordo com estudos realizados, o incremento de óxidos modificadores de rede nos vidros teluritos provoca o aumento do índice de refração em tal material, devido à mudanças estruturais ocorridas. Com esse intuito, sintetizamos amostras de vidros teluritos com nióbio, de composição $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 5, 10$ e 15). Para caracterização das amostras foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e UV-Vis, espectroscopia Raman e Difratoimetria de Raios-X. Foram realizadas medidas de índice de refração das amostras para verificar a influência da concentração de óxido de nióbio acerca deste índice. A difratometria de Raios-X confirmou o estado amorfo das amostras. Os estudos de caracterização (por espectroscopia no infravermelho e Raman) mostraram que a inserção de óxido de nióbio deslocou, para maiores frequências, as bandas de absorção características dos grupos TeO_4 e NbO_4 provocadas por mudanças estruturais e pela incorporação de oxigênios não-ligantes. A espectroscopia na região ultravioleta-visível mostrou uma tendência no aumento do comprimento de onda de corte com o acréscimo de óxido de nióbio, o qual pode estar associado a alguma mudança estrutural. As medidas de índice de refração mostraram que, de acordo com o incremento de óxidos modificadores, este índice aumentou. Tal fato se deve à transição de oxigênios não-ligantes para ligantes e à polarização das ligações $\text{Te}-\text{O}$ dos grupos TeO_4 e ligações $\text{Nb}-\text{O}$ dos grupos NbO_4 , pois essas ligações apresentam maiores momentos de dipolo elétrico que as demais.

Palavras-chave: Vidros teluritos. Estrutura molecular. Espectroscopia. Índice de refração.

ABSTRACT

Tellurite glasses are important materials which have interesting optical properties application in photonics mainly due to its high refractive index. According to studies, the increase of network modifier oxides in tellurite glasses can increase the refractive index in such material, due to structural changes. For this purpose, samples with niobium tellurite glasses of composition $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 5, 10$ and 15) were synthesized and characterized by (FTIR) and UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The influence of niobium oxide concentration to the refractive index was also investigated. The characterization studies (infrared spectroscopy and Raman) showed that the insertion of niobium oxide shifted the characteristic absorption bands of groups TeO_4 and NbO_4 to higher frequencies. The structural changes are due to incorporation of non-bridging oxygen. The UV-Vis spectra showed a trend of increasing the wavelength of UV-Vis cut-off with the addition of niobium oxide and this increase may be linked to structural changes. The X-ray diffraction confirmed the amorphous state of samples. The measurement of refractive index showed that, in accordance with the increment of oxide modifiers, this index increased. This is due to the transition from non-bridging oxygen to bridging oxygen and the polarization of the Te-O bonds of the groups TeO_4 and links Nb-O of the NbO_4 groups because these bonds have higher dipole moments than the others.

Keywords: Tellurite glasses. Molecular structure. Spectroscopy. Refractive index.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais estudos e desenvolvimentos de vidros nos últimos 300 anos.	14
Tabela 2 – Composição das amostras estudadas.	33
Tabela 3 – Densidade das amostras do presente trabalho.	41
Tabela 4 – Frequência de vibração no espectro de infravermelho do TeO ₂ cristalino.	43
Tabela 5 – Relação entre comprimento de onda de corte e energia associada para as diferentes concentrações.	48
Tabela 6 – Equações e valores de energia de gap óptico para cada uma das amostras.	51
Tabela 7 – Equações do ajuste linear de $\ln(\alpha) \times E$ e valor da energia da cauda de Urbach para cada uma das amostras.	53
Tabela 8 – Valores da energia de “gap” fundamental para cada uma das amostras.	53
Tabela 9 – Valores das energias obtidas para cada uma das amostras.	54
Tabela 10 – Índice de refração para os determinados comprimentos de onda das amostras estudadas.	56
Tabela A.1. 1 – Graus de liberdade para moléculas poliatômicas.	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação do volume específico com a temperatura. (a) definição de T _g (L: líquido; LS: líquido super-resfriado) e (b) Variação da T _g em função da taxa de resfriamento. (β : taxa de resfriamento. $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$).....	16
Figura 2 – Unidades estruturais do óxido de telúrio. (a) Bipirâmide trigonal TeO ₄ . (b) Poliedro TeO ₃₊₁ . (c) Pirâmide trigonal TeO ₃	17
Figura 3 – Estrutura de bandas a 0 K para os seguintes sólidos: (a) Metais que apresentam estados preenchidos e vazios na mesma banda; (b) Metais que apresentam bandas de valência e vazias superpostas; (c) Bandas características de isolantes. Possui gap maior que 2 eV; (d) Bandas características de semicondutores. Apresentam gap menor que 2 eV.....	29
Figura 4 – Representação esquemática dos estados localizados e não-localizados. “A” representa as regiões permitidas e “P” as regiões proibidas.....	30
Figura 5 – Densidade de estados na banda de condução de um material não-cristalino, mostrando a borda de mobilidade E _c separada por uma energia ΔE da borda da banda.....	31
Figura 6 – Densidade de estados em uma banda de condução metálica, com estados ocupados até a energia de Fermi E _f . (a) para um cristal; (b) para um material amorfo, com os estados localizados hachurados e borda de mobilidade E _c	31
Figura 7 – Aparato experimental para a determinação da densidade das amostras. (a) Suporte A, (b) Suporte B, (c) “Peneira”, (d) Béquer e (e) Balança.....	34
Figura 8 – Montagem dos aparatos para a determinação da densidade das amostras.....	35
Figura 9 – Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho.....	37
Figura 10 – Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50.....	38
Figura 11 – Montagem experimental para a obtenção do índice de refração das amostras.....	40
Figura 12 – Difratoograma de Raios-X para as amostras TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15.....	42
Figura 13 – Espectro infravermelho do vidro (—) e fase cristalina (- - -) do TeO ₂	44
Figura 14 – Espectro de transmitância no infravermelho para as amostras do sistema 80TeO ₂ -(20-x)Li ₂ O-xNb ₂ O ₅	45
Figura 15 – Espectro Raman dos vidros TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15.....	46
Figura 16 - Deconvolução dos espectros Raman para as amostras TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15.....	47
Figura 17 – Espectro de absorção UV-Vis das amostras estudadas.....	48

Figura 18 – Gráficos $(\alpha E)^{1/2} \times E$ utilizados para o cálculo do E_{opt} para as amostras estudadas.	50
Figura 19 – Gráficos de $\ln(\alpha) \times E$ para a determinação de ΔE dos vidros estudados.	52
Figura 20 – Gráfico do índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras.	55
Figura 21 – Gráfico do índice de refração em função da concentração de óxido de nióbio. ...	56
Figura A.1. 1 – Vibração de deformação axial: (a) simétrica (b) assimétrica.	61
Figura A.1. 2 – Vibração de deformação angular: (a) simétrica (b) assimétrica.	61
Figura B. 1 – Diagrama esquemático do espalhamento Raman. Lado esquerdo espalhamento Stokes. Lado direito espalhamento Anti-Stokes.	62
Figura C. 1 – Ilustração da difração de raios-X.	64
Figura D. 1 – Esquema da propagação de uma onda eletromagnética com campo elétrico paralelo ao plano de incidência.	65

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	14
1.1 – Vidros: um breve histórico	14
1.2 – Vidros: conceitos gerais	15
1.3 – Os vidros teluritos.....	16
1.4 – Justificativa da Pesquisa	17
1.5 – Objetivos da Pesquisa.....	19
2 – ÓPTICA.....	20
2.1 – Princípios de Óptica.....	20
2.2 – Dispersão do Índice de refração	22
2.3 – Estrutura eletrônica dos sólidos.....	28
2.3.1 – Modelo eletrônico de sólidos.....	28
2.3.2 – Modelo eletrônico de sólidos amorfos	29
2.3.3 – Estrutura eletrônica dos vidros	30
2.3.4 – Absorção óptica em materiais amorfos	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 – Obtenção dos vidros telurito com nióbio.....	33
3.2 – Determinação da densidade das amostras	34
3.3 – Caracterização por espectroscopia no infravermelho.....	36
3.4 – Caracterização por espectroscopia Raman	37
3.5 – Caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis.....	38
3.6 – Difratomia de Raios-X	38
3.7 – Medidas do Índice de Refração	39
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 – Medida da densidade das amostras.....	41
4.2 – Difratomia de Raios-X	42
4.3 – Espectroscopia no Infravermelho	42
4.4 – Espectroscopia Raman.....	46
4.5 – Espectroscopia Ultravioleta-Visível.....	48
4.5.1 – Energia de gap e largura da cauda de Urbach	49
4.6 – Determinação do índice de refração linear pelo método ângulo de Brewster	54
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	58

5.1 - Conclusão.....	58
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	59
APÊNDICE	60
A – Espectroscopia na região do infravermelho.....	60
A.1 – O movimento dos átomos	60
B – Espalhamento Raman	61
C – Difratometria de raios-X.....	63
D – Determinação do índice de refração por ângulo de Brewster.....	64
REFERÊNCIAS	70

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Vidros: um breve histórico

Os vidros são materiais importantes tanto para aplicações tecnológicas quanto para o cotidiano. Mas estes materiais nem sempre foram fabricados pelos homens. Os chamados vidros naturais, chamados também de obsidianas e tectitas, são formados através de rochas fundidas na qual foram submetidas a um rápido resfriamento. Tal situação pode ocorrer em erupções vulcânicas. Os vidros naturais permitiram ao homem da Idade da Pedra confeccionar instrumentos de corte para o uso doméstico e para sua defesa. Ao longo dos anos, o uso do vidro se tornou comum. Os egípcios consideravam o vidro como artefato precioso, encontrados nas tumbas e máscaras de ouro de antigos faraós. Mas o descobrimento da fabricação de tal material, ainda é incerto. Segundo o relato de Plínio, o grande naturalista romano, em sua enciclopédia, confere aos fenícios a sua descoberta. A cerca de 7000 a.C., os fenícios improvisaram fogões feitos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo em fogo ardente, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Acredita-se que os fenícios dedicaram-se na reprodução daquele fenômeno. Ao passar do tempo, obtiveram os primeiros vidros incolores, por volta de 100 d.C., em Alexandria, ao se inserir óxido de manganês nas composições e melhoramentos feitos em fornos para obter altas temperaturas e controle da atmosfera de combustão. A partir daí, no Império Romano, começaram a fabricar vidros para utilização em utensílios de decoração como ânforas, vasos, jóias, entre outros. No século XV, os vidros enfeitavam as catedrais, igrejas, palácios com grandes vitrais decorados^{1,2}. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes avanços na fabricação e aplicações de vidros. Na tabela 1 estão alguns dos principais destaques sobre os estudos e desenvolvimentos de vidros nos últimos 300 anos. Atualmente as pesquisas estão concentradas no estudo de vidros óxidos a partir dos processos tradicionais de fusão para aplicações tecnológicas.

Tabela 1 – Principais estudos e desenvolvimentos de vidros nos últimos 300 anos¹.

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal.
1800	Revolução industrial inaugura nova era de fabricação de vidros. Matérias primas sintéticas são utilizadas. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve um forno do tipo tanque para produção de vidro em grande escala. Produção de recipientes e vidros planos.

1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, como o microscópio.
1932	Zachariasen publica o trabalho sobre a hipótese de rede aleatória e as regras para a formação de vidros.
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle de cristalização através da taxa de resfriamento.
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, utilizando técnicas de deposição de vapor químico.

1.2 – Vidros: conceitos gerais

Nas últimas décadas, os vidros estão ganhando destaque em aplicações tecnológicas devido às suas propriedades voltadas à área da fotônica. Alguns vidros possuem propriedades de chaveamento elétrico, ou seja, quando este é submetido a intensos campos elétricos, a condutividade do vidro aumenta subitamente, tornando-o condutor. No caso dos vidros teluritos, devido ao seu alto índice de refração, é possível obter o efeito de geração de segundo harmônico em feixes de luz intensos. Este efeito é obtido incidindo um feixe com um campo elétrico de frequência ω sobre uma amostra não-linear, esta irá produzir um feixe fundamental, com frequência ω , e o seu segundo harmônico, com frequência de 2ω .

O vidro é um sólido amorfo, não-cristalino. Um material é chamado de amorfo quando não possui simetria de longo alcance, ou seja, não possui cadeias de íons simétricas longas, como ocorre nos cristais. Ao longo da história foram dadas diversas definições para o vidro, mas muitas não satisfaziam as condições de formação de vidros. Mas, através de muitos estudos sobre a formação vítrea, foi adotada uma definição satisfatória para vidro: “um vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”³.

Um termo que devemos considerar na preparação de um vidro é a chamada temperatura de transição vítrea (T_g). Quando resfriamos o material no estado líquido, chegamos à temperatura de fusão (T_f) do material. A partir desse ponto, pode ocorrer um dos seguintes processos: o material cristaliza-se, provocando uma contração no volume específico da amostra, ou passa para um estado de líquido super-resfriado, mantendo a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial. À medida que a temperatura decresce, a viscosidade aumenta e a uma determinada temperatura, definida por T_g , ocorre a mudança de fase. Isto está ilustrado na figura 1a. A posição da T_g pode variar com a taxa de resfriamento que a amostra sofre. Para resfriamentos rápidos, a T_g é deslocada para altas temperaturas, enquanto resfriamentos baixos deslocam a T_g para temperaturas mais baixas, como é visto na figura 1b.

Para vidros óxidos, Zachariasen⁴ formulou algumas regras empíricas com o intuito de justificar a formação de vidros. Primeiramente, é necessário que haja a formação de cadeias assimétricas e não-periódicas, característicos de vidros, na forma de conjuntos de poliedros, em que estes poliedros devem ter, no mínimo, três vértices compartilhados com outros poliedros. Tais cadeias não devem apresentar nenhum átomo de oxigênio ligado a mais de dois cátions. Coordenações mais altas impediriam às variações dos ângulos de ligação entre os cátions e o oxigênio, na qual são essenciais para a formação de uma rede não-cristalina.

Após as relações postas por Zachariasen⁴ foram introduzidos os termos formadores de estrutura (ou de rede), para identificar os óxidos que formam a estrutura vítrea, e deformadores de estrutura, para os óxidos que não participam da estrutura, mas sim, modificam-na.

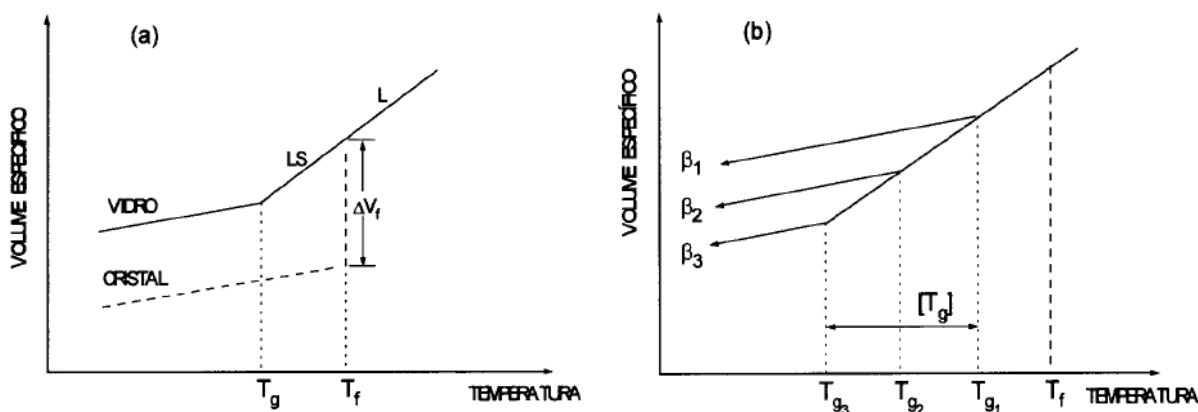


Figura 1 – Variação do volume específico com a temperatura. (a) definição de T_g (L: líquido; LS: líquido super-resfriado) e (b) Variação da T_g em função da taxa de resfriamento. (β : taxa de resfriamento. $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$)³.

1.3 – Os vidros teluritos

Nos vidros teluritos, o principal elemento constituinte é o óxido de telúrio (TeO_2). Estes vidros são de interesse na aplicação em fotônica, devido às suas propriedades ópticas e estruturais, tais como: altos índices de refração, baixo ponto de fusão e resistência química relativamente alta^{7,10,11}. O óxido de telúrio não forma vidro sozinho, necessitando de outros óxidos, como o Li_2O , WO_3 , Nb_2O_5 ou TiO_2 , para formar o vidro. Quando se adiciona outros íons modificadores, há uma alteração na estrutura da rede através da quebra de ligações entre os átomos.

Os vidros teluritos são compostos basicamente de unidades estruturais TeO_4 em forma de bipirâmide trigonal (tbp). Adicionando-se íons alcalinos como modificadores de rede, a

estrutura vítrea transforma-se de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedros TeO_{3+1} e então para pirâmides trigonais (tp) TeO_3 ². A figura 2 mostra as unidades estruturais do óxido de telúrio. Na figura 2a, o telúrio está no centro de uma pirâmide trigonal, apresentando dois oxigênios axiais e dois oxigênios equatoriais. Uma terceira posição equatorial é ocupada por um par de elétrons. As distâncias entre os átomos nas ligações axiais são maiores que as ligações equatoriais. A figura 2b, trata-se de um poliedro assimétrico, na qual uma ligação axial é mais alongada que a outra. O átomo de telúrio é ligado a três oxigênios e a um quarto com uma distância mais alongada que os demais. A figura 2c mostra o telúrio no topo e os oxigênios na base, formando uma pirâmide trigonal. Isto ocorre quando a quarta distância torna muito alongada, considerando que o quarto oxigênio não está ligado, tornando as ligações Te-O mais curtas.

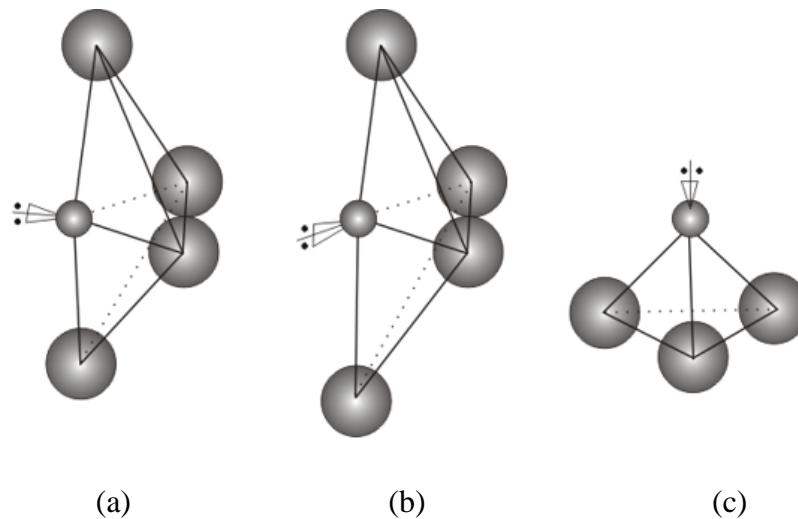


Figura 2 – Unidades estruturais do óxido de telúrio⁵. (a) Bipirâmide trigonal TeO_4 . (b) Poliedro TeO_{3+1} . (c) Pirâmide trigonal TeO_3 .

1.4 – Justificativa da Pesquisa

Uma das grandes motivações na área da óptica é a substituição dos elétrons por fótons na condução da informação. Esta substituição representaria um avanço extraordinário na velocidade de transmissão de dados através de circuitos ópticos, denominação esta conhecida na fotônica.

A fotônica, similar a eletrônica, foi então estabelecida para estudar a possibilidade de utilização da luz para transmissão, amplificação, modulação, manipulação e armazenamento

de informações. Para se atingir tal objetivo, o desenvolvimento de dispositivos ópticos que possibilitassem tais atividades foi imprescindível^{6,7}.

Dentro do panorama científico atual o desenvolvimento de fibras ópticas e lasers pulsados, além de dispositivos guias de onda e amplificadores ópticos têm despertado um grande interesse em pesquisas com óptica não-linear em vidros fotônicos. Embora outros tipos de materiais como polímeros também apresentem propriedades ópticas interessantes, são os vidros o material que mais se destaca por sua facilidade de emprego prático e durabilidade. Tanto na fabricação de fibras ópticas ou aplicações diversas em sistemas ópticos, os vidros a base de telúrio são aqueles que apresentam as propriedades mais interessantes do ponto de vista prático frente aos demais vidros, como por exemplo, os vidros silicatos e boratos.

Vidros a base de telúrio reportam altos coeficientes de expansão térmica e alto valor de sua constante dielétrica em comparação com o valor para os vidros silicatos⁹. No entanto, as aplicações tecnológicas destes vidros exigem a compreensão de características fundamentais, como estrutural, térmica, óptica e as propriedades elétricas.

Sua utilização em fibras fotônicas e em amplificadores ópticos deve-se, principalmente, ao fato de que vidros teluritos podem acomodar, relativamente, altas concentrações de íons terras-raras com menos efeito de relaxação cruzada, fator limitante em outros vidros para tal aplicação. A menor ocorrência deste fenômeno permitiu postular os vidros teluritos como potenciais componentes a serem utilizados como amplificadores ópticos, tendo como dopante o Érbio.

É possível alterar algumas propriedades dos vidros através de processos de dopagem como no caso de fibras ópticas dopadas com íons terra-rara, estes que são opticamente ativos, como por exemplo, o Érbio (Er) utilizado para amplificação de sinal expandindo a largura de banda útil para sistemas WDM (wavelength division multiplexing)¹¹. O WDM é uma tecnologia usada para a multiplexação de dados e consiste em reunir, em uma mesma fibra, vários sinais de luz com comprimentos de onda diferentes. No receptor, os sinais são novamente separados.

Além da dopagem com íons terra-rara, é possível melhorar e/ou manipular determinadas propriedades através da introdução de modificadores de rede vítrea na composição do vidro. A adição de óxidos de metais pesados em vidros de telúrio tem sido estudada por mostrarem notáveis mudanças nas propriedades físicas e ópticas¹³. Propriedades como, altos índices de refração e alta energia do fônon, estão ligadas à alta polarizabilidade de íons Te^{4+} , que pode ser afetada com a deformação da rede vítrea.

Entre os modificadores de rede reportados na literatura destacamos o óxido de nióbio (Nb_2O_5), que causa importantes mudanças na rede vítrea refletindo em mudanças positivas de um grande número de propriedades químicas e físicas. Este favorece a formação vítrea, além de ser um dos modificadores que mais contribui para o aumento do volume molar, pois para cada mol adicionado, dois átomos de nióbio e cinco de oxigênio são introduzidos. O índice de refração e polarizabilidade é diretamente proporcional ao volume molar. Logo podemos prever que vidros com alto volume molar serão aqueles que mostram altos índices de refração, baixa energia de fônon e alta susceptibilidade dielétrica de terceira ordem¹².

É bem estabelecido que a adição de Nb_2O_5 aumenta a estabilidade térmica consideravelmente. Assim a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão podem ser controladas pela quantidade de Nb_2O_5 no sistema¹¹. A influência de Nb_2O_5 sobre o gap de energia da banda óptica (E_g) é marcante. Outro fator marcante na adição de Nb_2O_5 é que ao alterar o peso molecular dos componentes do vidro, o corte no ultravioleta muda para comprimentos de onda maiores¹² além de este aumentar o índice de refração¹¹.

Altos valores de índice de refração são atribuídos à polarização das ligações Nb-O e Te – O. Para o vidro $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com o aumento de Nb_2O_5 , a densidade e índice de refração tem seus valores aumentados. Portanto, o vidro constitui material de pesquisa na atualidade para o desenvolvimento de novos materiais nos mais diversificados campos da óptica.

1.5 – Objetivos da Pesquisa

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo experimental, verificando a influência das propriedades estruturais de vidros teluritos do sistema $80\text{TeO}_2\text{-(}20\text{-x)Li}_2\text{O-xNb}_2\text{O}_5$, com diferentes composições molares, em suas respectivas propriedades ópticas.

2 – ÓPTICA

2.1 – Princípios de Óptica

A discussão da propagação de ondas eletromagnéticas em um meio é descrita pelas equações de Maxwell^{14,15} que são representadas pelas leis de Gauss, Faraday e Ampère, ou seja:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} &= \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

em que \vec{H} é a intensidade magnética, \vec{J} é a densidade de corrente, \vec{D} é o deslocamento, \vec{E} é o campo elétrico, \vec{B} é o campo magnético e ρ é a densidade de carga do material.

Vamos analisar a propagação de ondas eletromagnéticas em um meio dielétrico linear¹⁵, possuindo uma permissividade elétrica ϵ e permeabilidade magnética μ . Nesse caso, as equações de Maxwell se tornam:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

mas como $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ e $\vec{B} = \mu \vec{H}$, então, as equações ficam:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu\epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

A única diferença entre a expressão dada acima, para meios dielétricos, e a expressão para propagação da onda eletromagnética no vácuo é a substituição do termo $\mu\epsilon$ por $\mu_0\epsilon_0$, em que μ_0 e ϵ_0 são as permeabilidade e permissividade no vácuo, respectivamente. Uma consequência disso é que a velocidade de propagação da onda, que é definida por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}$$

se torna:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}}$$

A expressão acima pode ser relacionada à velocidade da luz no vácuo por:

$$v = \sqrt{\frac{1}{\mu\epsilon}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_0\epsilon_0}{\mu_0\epsilon_0}} \text{ ou } v = \sqrt{\frac{\mu_0\epsilon_0}{\mu\epsilon}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\mu_0\epsilon_0}}$$

ou ainda:

$$v = \sqrt{\frac{\mu_0\epsilon_0}{\mu\epsilon}} c$$

O termo

$$n = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}}$$

é chamado de índice de refração linear do material, indicando que a velocidade de propagação da onda em um meio é menor que no vácuo.

Considerando que o meio seja não magnético, ou seja, que as influências magnéticas do campo magnético da onda incidente são muito pequenas em comparação ao campo elétrico da onda, podemos considerar $\mu_0 \approx \mu$ e então:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$$

mas $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = K$, então:

$$n = \sqrt{K}$$

em que K é a constante dielétrica do material.

2.2 – Dispersão do Índice de refração

Ondas eletromagnéticas que propagam em um material podem interagir com seus elementos constituintes, transferindo energia para os átomos, moléculas, íons ou elétrons do material. Nesse tipo de interação, uma parte da energia da radiação incidente é absorvida, sendo transformada em outras formas de energia, como translacional ou vibracional¹⁵. Além disso, essa absorção pode ocorrer de tal forma que ondas com frequências diferentes propagam-se no material, provocando o fenômeno de dispersão. Nesse caso, as grandezas características do material, μ e ϵ , assim como a velocidade de propagação da onda passam a depender da frequência da onda incidente.

Um modelo clássico que melhor explica os fenômenos de absorção e dispersão é o modelo de Lorentz, na qual considera os elétrons constituintes do material como sendo osciladores harmônicos amortecidos forçados pelo campo elétrico da onda incidente. Vamos considerar um elétron de massa m e carga $-e$, que oscila sujeito a um campo elétrico orientado na direção x , considerando que o núcleo permaneça em repouso. Assim, age sobre o elétron uma força restauradora que é dada, em módulo, por:

$$F_R = kx$$

em que k é a constante da “mola” que mantém o elétron ligado ao núcleo e x é o deslocamento em relação ao equilíbrio. Além dessa força restauradora, há outra força associada a algum tipo de amortecimento, o qual é responsável pela absorção ou dissipação de energia. Esta força é dada, em módulo, por:

$$F_A = b \frac{dx}{dt}$$

na qual b representa o coeficiente de amortecimento. O sistema está sujeito à uma força externa, devido ao campo elétrico oscilante da onda, que é dada, em módulo, por:

$$F_{ext} = eE_{el}$$

em que e é a carga do elétron e E_{el} é o campo elétrico da onda incidente. Logo a equação diferencial que descreve o movimento do elétron será¹⁴:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + kx = eE_{el} \text{ ou}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE_{el}}{m} \quad (1)$$

com $\gamma = \frac{b}{m}$ e $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, em que ω_0 é a frequência natural de oscilação do elétron.

O campo externo pode ser escrito de maneira simplificada, em módulo, por:

$$E_{el} = E_{el} e^{-i\omega t} \quad (2)$$

Substituindo a equação (2) na equação (1), obtemos:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE_{el}}{m} e^{-i\omega t} \quad (3)$$

A solução da equação acima consiste em uma solução transiente, obtida a partir da equação homogênea e somada a uma solução particular. A solução transiente se anula decorrido certo intervalo de tempo, de modo que nos interessa somente a solução particular que pode ser obtida se considerarmos que:

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$$

Fazendo a primeira e segunda derivada da expressão acima, vamos obter, respectivamente:

$$\frac{dx(t)}{dt} = -i\omega x_0 e^{-i\omega t} \text{ e } \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\omega^2 x_0 e^{-i\omega t} \quad (4)$$

Substituindo (4) na equação (3), obtemos:

$$-\omega^2 x_0 e^{-i\omega t} - i\omega\gamma x_0 e^{-i\omega t} + \omega_0^2 x_0 e^{-i\omega t} = \frac{eE_{el}}{m} e^{-i\omega t}$$

Resolvendo a equação acima, vamos obter o valor de x_0 :

$$x_0 = \frac{eE_{el} / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (5)$$

Então, o valor de $x(t)$ será:

$$x(t) = \frac{eE_{el} / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} e^{-i\omega t}$$

Vamos definir N como sendo o número de osciladores (elétrons) por unidade de volume. O vetor P (polarização) é definido como o número de dipolos por unidade de volume. Considerando que um elétron deslocado apresenta um momento de dipolo ex_0 , em módulo, temos:

$$P = Nex_0 \quad (6)$$

Supondo campos em que suas intensidades dão origem somente a fenômenos lineares, a polarização pode ser escrita, em módulo, como:

$$P = \chi E_{el} \quad (7)$$

em que χ é a susceptibilidade linear do material, e está associada à permissividade elétrica do material ε e com a constante dielétrica K do mesmo, ou seja:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 + \chi \\ K &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_0 + \chi}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (8)$$

Igualando as expressões (6) e (7) e substituimos (5) em (6), obtemos:

$$Ne \frac{eE_{el} / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \chi E_{el} \quad (9)$$

mas $\chi = \varepsilon_0(K - 1)$, então:

$$\varepsilon_0(K - 1) = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Arrumando a equação acima de tal maneira que buscamos a dependência de K com ω , vamos obter:

$$(K - 1) = \frac{Ne^2 / \varepsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (10)$$

Vamos considerar um sistema com N_i partículas de carga e_i , massa m_i , frequência de ressonância natural ω_{0i} e frequência de amortecimento γ_i . A expressão (10) se tornará:

$$(K - 1) = \sum_i^n \frac{N_i e_i^2 / \epsilon_0 m_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega}$$

O termo $\frac{N_i e_i^2}{\epsilon_0 m_i}$ é conhecido como frequência de plasma e é denotado por ω_{pi}^2 ^{14,15}.

Substituindo na expressão acima, temos:

$$(K - 1) = \sum_i^n \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega} \quad (11)$$

Vamos considerar uma fração f_i de osciladores, considerando que todas as partículas possuem mesma carga e massa. Então, podemos escrever:

$$\omega_{pi}^2 = f_i \omega_p^2$$

A expressão (11) fica:

$$(K - 1) = \omega_p^2 \sum_i^n \frac{f_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega}$$

em que $f_i = \frac{N_i}{N}$. Como $\sum N_i = N$, então:

$$(K - 1) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (12)$$

em que K é um valor complexo. Podemos separá-lo em parte real e parte imaginária, multiplicando o termo da direita (o numerador e o denominador) pelo seu conjugado. Assim, obtemos:

$$K_R = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}$$

$$K_I = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2}$$

na qual K_R e K_I são os valores da constante dielétrica real e imaginária, respectivamente. A constante de amortecimento γ pode ser entendida como decorrente da interação do elétron oscilante com os fônons da rede. A perda de energia pela onda incidente pode ser dada por meio de calor. Considerando ω_0 na faixa do ultravioleta-visível, podemos desconsiderar tal perda para aplicações práticas. Desprezando o amortecimento na faixa do ultravioleta-visível², que são faixas de interesse, obtemos as relações abaixo:

$$K_R = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

$$K_I = 0$$

Lembrando que $n^2 = K_R$, então:

$$n^2 = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

A expressão acima relaciona o índice de refração com a frequência da onda eletromagnética. É importante lembrar que tal expressão possui validade para regiões de alta frequência (ultravioleta-visível) e também para frequências não muito distantes da frequência de ressonância do material.

2.3 – Estrutura eletrônica dos sólidos

2.3.1 – Modelo eletrônico de sólidos

Vamos considerar um sólido que possui um grande número de átomos, inicialmente separados uns dos outros, que são sequencialmente ligados formando um arranjo atômico encontrado nos materiais cristalinos. Tendo um distanciamento relativamente grande entre os átomos, cada átomo é independente dos outros e consideramos seus níveis de energia atômico e configuração dos elétrons como se estivessem isolados. Entretanto, devido às proximidades com outros átomos, o elétron sofre perturbação pelos elétrons e/ou núcleos adjacentes. Esta influência é tanta que cada estado atômico distinto pode ter uma série de estados espaçados para o elétron em um sólido, formando uma banda de energia eletrônica¹⁸.

Existem quatro tipos diferentes de estruturas de bandas a 0 K, como é mostrado na figura 3. Os metais, ilustrado na figura 3a, apresentam a banda de valência parcialmente preenchida com elétrons. A energia que corresponde ao estado ocupado mais alto a 0 K é chamada de Energia de Fermi (E_f). Após o estado ocupado mais alto, há os estados vazios. Essa estrutura de banda é característica de metais que apresentam um único elétron na camada de valência s . A figura 3b ilustra outro tipo de estrutura de banda relacionada aos metais. Nesse tipo de estrutura existe uma superposição dos estados ocupados e vazios. O magnésio apresenta essa estrutura. O átomo de magnésio apresenta dois elétrons $3s$. Quando este forma um sólido, as bandas $3s$ e $3p$ se superpõem, originando este tipo de banda. As figuras 3c e 3d, são referentes aos isolantes e semicondutores, respectivamente. A estrutura de bandas entre esses tipos de materiais difere apenas no espaçamento entre as bandas, na qual os isolantes apresentam valores de gap maiores que os semicondutores¹⁸.

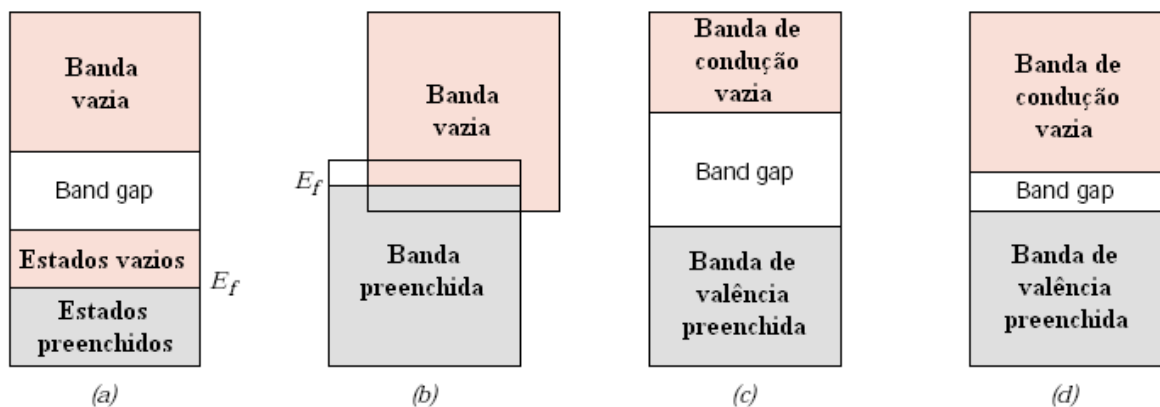


Figura 3 – Estrutura de bandas a 0 K para os seguintes sólidos: (a) Metais que apresentam estados preenchidos e vazios na mesma banda; (b) Metais que apresentam bandas de valência e vazias superpostas; (c) Bandas características de isolantes. Possui gap maior que 2 eV; (d) Bandas características de semicondutores. Apresentam gap menor que 2 eV¹⁸.

2.3.2 – Modelo eletrônico de sólidos amorfos

Os materiais amorfos possuem estruturas amorfas, devido à falta de periodicidade em sua rede. Por esse motivo, a teoria de bandas de energia não é aplicável para esses casos. O modelo de bandas de energia tem como requisito a periodicidade da rede, pois devido a isto é possível encontrar a energia potencial aproximada que descreve esse tipo de sólido. O estudo da estrutura eletrônica de sólidos amorfos e cristais é feito por meio de modelos baseados na densidade de estados eletrônicos $N(E)$ ⁸. Dois conceitos que devem ser esclarecidos são os estados localizados e os estados estendidos. Vamos utilizar um exemplo clássico para compreensão de tais estados considerando uma partícula submetida a um potencial randômico no qual ficaria ilhada em certas regiões. A figura 4 ilustra tal exemplo. Para um nível energético baixo, existem pequenas regiões onde a partícula pode estar; então dizemos que a partícula está localizada (figura 4a). Aumentando a energia, vamos ter regiões em que há conexões de regiões permitidas, formando pequenos canais (figura 4b). Quando a partícula atinge um nível energético alto, teremos pequenas porções de regiões proibidas e grandes possibilidades de a partícula ter energia situada nas regiões permitidas, dizendo que a partícula está numa região não-localizada ou estendida (figura 4c)⁸.

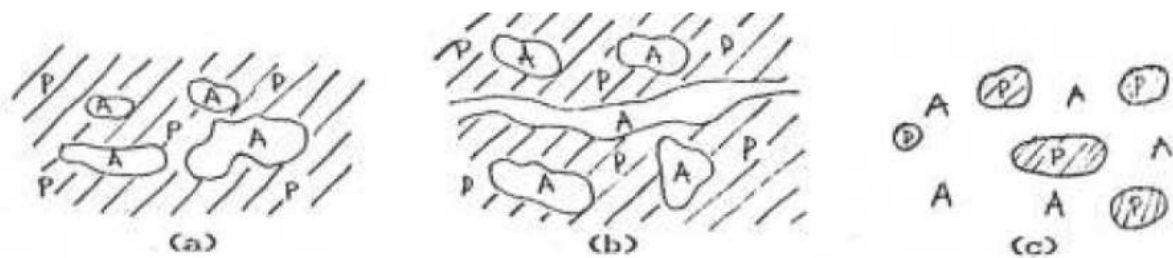


Figura 4 – Representação esquemática dos estados localizados e não-localizados. “A” representa as regiões permitidas e “P” as regiões proibidas.

2.3.3 – Estrutura eletrônica dos vidros

Os vidros apresentam propriedades importantes para a aplicação em óptica. Uma das aplicações dos vidros voltadas à óptica é a chamada fibra óptica, na qual transmite informações através de feixes de luz. Tais fibras necessitam que os materiais constituintes sejam transparentes em determinadas faixas do espectro eletromagnético. Mas o que o termo transparente significa? Na teoria moderna de Física do estado sólido, o termo transparente significa que no espectro energético do elétron em um material, há uma região proibida, denominada gap, na qual separa os estados ocupados (banda de valência) e os estados vazios (banda de condução)¹⁷.

Para ocorrer o processo de absorção óptica em vidros, a radiação incidente deve ter energia suficiente para excitar o elétron da banda de valência (estados localizados) para a banda de condução (estados estendidos ou não-localizados) através do gap. Caso contrário, o elétron não salta a banda proibida e então dizemos que o vidro é transparente na região do comprimento de onda incidido. Os vidros teluritos são transparentes na região do visível. Alguns vidros, como o caso de vidros negros, possuem o gap na região do infravermelho. Este gap é suficientemente pequeno para dizer que a temperatura ambiente pode fornecer energia necessária para a transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução¹⁷.

Uma medida de absorção óptica de um vidro mostra a existência de uma banda proibida nesse material. Esse experimento nos mostra que é possível abordar os conceitos de banda de valência e de condução para os vidros e que o gap não depende sensivelmente da composição.

Em um sólido não-cristalino, a energia mais baixa pertencente à banda de condução é localizada, e isto é dizer que, em escala de energia, há uma faixa contínua de estados localizados, que vai da região de baixa energia da banda para a energia crítica, chamada de borda de mobilidade, que a partir desta, os estados passam a ser não-localizados ou

estendidos. Isto está ilustrado na figura 5, na qual mostra a densidade de estados em função da energia.

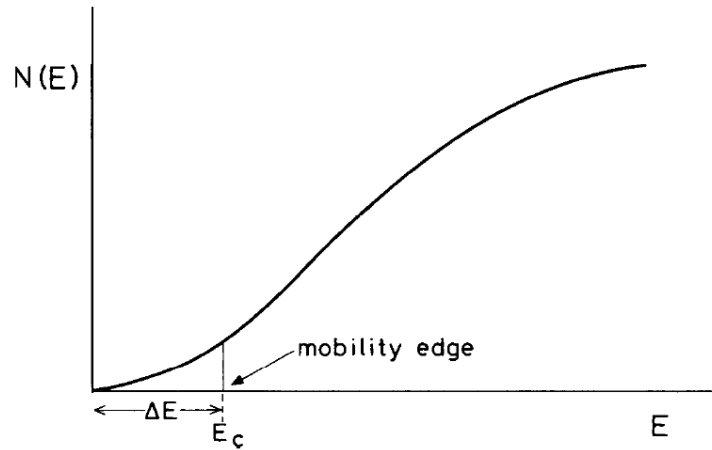


Figura 5 – Densidade de estados na banda de condução de um material não-cristalino, mostrando a borda de mobilidade E_c separada por uma energia ΔE da borda da banda¹⁷.

Os estados eletrônicos em um cristal contendo metal são ocupados até o nível de Fermi, como visto na figura 6. Para materiais amorfos e líquidos metálicos, a energia de Fermi pode estar aquém ou além da borda de mobilidade. Se a energia de Fermi estiver além da borda de mobilidade, uma transição metal-isolante ocorre, chamado também de transição de Anderson. Se a energia de Fermi estiver aquém da borda de mobilidade, então os estados na energia de Fermi são localizados, e o material é chamado de vidro de Fermi.

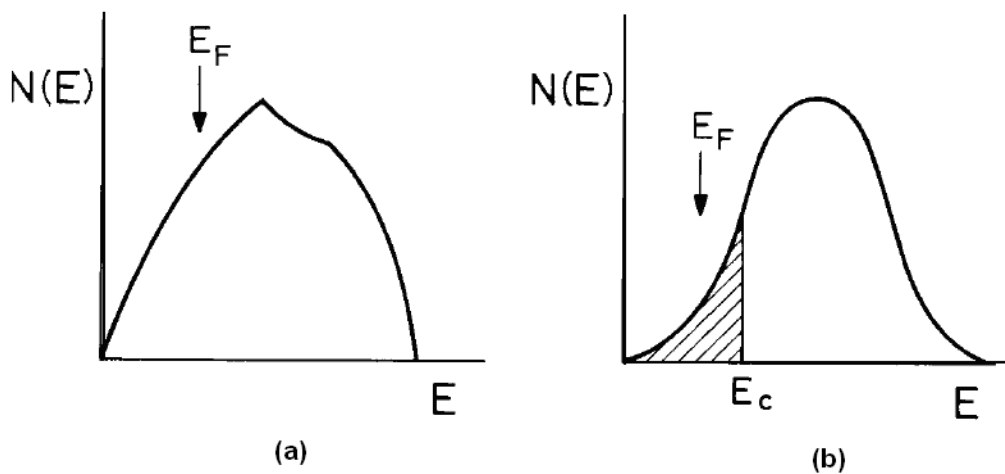


Figura 6 – Densidade de estados em uma banda de condução metálica, com estados ocupados até a energia de Fermi E_f . (a) para um cristal; (b) para um material amorfo, com os estados localizados hachurados e borda de mobilidade E_c ¹⁷.

2.3.4 – Absorção óptica em materiais amorfos

Elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução pela absorção de um fóton. Como consequência há o aumento abrupto do coeficiente de absorção (α) em função da frequência da onda incidente. O início dessa rápida mudança, com $\alpha\omega$ em função de ω , é chamado de borda da absorção fundamental e a energia correspondente a essa borda é definida como “gap” de energia óptico (E_{opt})⁸.

Para materiais amorfos, uma dependência exponencial do coeficiente de absorção para diferentes energias incidentes ($\hbar\omega$) é encontrada e mostrada na expressão abaixo^{19,26}:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E}\right) \quad (13)$$

em que α_0 é uma constante, \hbar é a constante de Planck e ΔE é a energia da largura da cauda dos estados localizados no “gap” de energia, devido ao efeito da temperatura, na qual são associados aos materiais amorfos.

A origem da dependência exponencial do coeficiente de absorção para materiais amorfos ainda não está claro. Alguns autores²⁰ sugerem que esta dependência se dá através de flutuações aleatórias de campos internos associados à desordem estrutural de materiais amorfos. Outros autores²¹ acreditam que essa dependência é resultante de transições eletrônicas entre os estados localizados na borda de mobilidade (E_c) da banda.

Para altos valores de absorção, ou seja, para absorção próxima à frequência de corte nos materiais, a relação proposta por Mott e Davis^{25,26} permite descrever os dados experimentais e ainda permitem obter a energia do gap óptico (E_{opt}):

$$\alpha(E) = \frac{B}{E} (E - E_{opt})^2$$

B é uma constante e E é a energia do fóton incidente. Contudo o valor do “gap” fundamental é a soma da energia referente ao “gap” óptico (E_{opt}) mais a largura da cauda dos estados localizados no “gap” de energia (ΔE).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Obtenção dos vidros telurito com nióbio

Os vidros foram preparados em forma de bulk a partir de reagentes analíticos P.A. de carbonatos e óxidos (carbonato de lítio, Li_2CO_3 ; o dióxido de telúrio, TeO_2 e óxido de nióbio, Nb_2O_5). A introdução de modificadores de rede, como o nióbio e o lítio, deve-se a sua capacidade de favorecimento da formação vítrea. As amostras preparadas são do tipo 80TeO_2 - $(20-x)\text{Li}_2\text{O}$ - $x\text{Nb}_2\text{O}_5$, cuja composição foi alterada variando assim a quantidade de nióbio e lítio presente no vidro. A tabela 2 mostra as composições e a nomenclatura que serão utilizadas durante o trabalho.

Tabela 2 – Composição das amostras estudadas.

Amostras	TeO_2	Li_2O	Nb_2O_5
TL	80	20	0
TLN-5	80	15	5
TLN-10	80	10	10
TLN-15	80	5	15

Todas as amostras foram preparadas utilizando o método *melt-quenching*, acompanhada de tratamento térmico posterior para aliviar as tensões mecânicas do material. Neste processo, após os cálculos estequiométricos e pesagem, os reagentes foram misturados em um almofariz de ágata e levados a um forno de resistência elétrica em um cadinho de platina a uma temperatura de 400°C para que ocorra a calcinação. Ao término desta etapa a temperatura foi elevada à 900°C para que ocorresse a fusão dos componentes. O líquido obtido foi vertido em um molde de latão previamente aquecido. Por fim, o conjunto foi levado a um forno, previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico, próximo à temperatura de transição vítrea, em torno de 320°C . Este tratamento leva o nome de recozimento em que ocorre o processo de relaxação das tensões internas ocorridas durante o resfriamento do vidro.

O polimento das amostras para medidas de UV-Vis e índice de refração foi feito através de lixas com tamanho de grãos 600, 1000, 1200 e 1500, respectivamente. Finaliza-se o procedimento com o chamado polimento óptico, realizado com lixa especial com alumina.

3.2 – Determinação da densidade das amostras

A determinação da densidade das amostras deste trabalho foi realizada utilizando o método de Arquimedes. Tal princípio assegura que qualquer sólido mergulhado em um fluido possui um volume equivalente ao volume do líquido deslocado. Assim a densidade da amostra pode ser determinada com a ajuda de um líquido com densidade conhecida (no experimento foi utilizada água destilada), uma balança de alta precisão e os equipamentos necessários para a determinação da mesma. Inicialmente, as amostras foram pesadas individualmente. Após esse procedimento, pesamos as amostras individualmente mergulhadas em um fluido de densidade conhecida (água). Assim, é possível obter o peso do fluido deslocado e utilizando o método de Arquimedes, obtemos o valor do fluido deslocado. Mas como o valor do fluido deslocado é exatamente o volume da amostra, então, através da relação massa/volume, obtemos o valor da densidade de cada amostra.

Para a determinação da densidade das amostras, utilizamos o aparato experimental dado na figura 7.

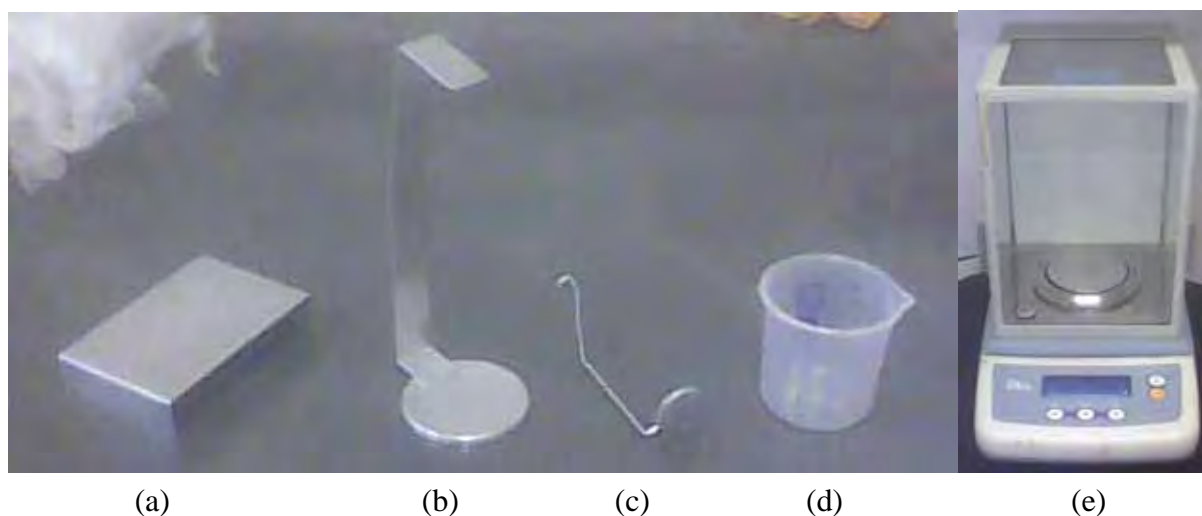


Figura 7 – Aparato experimental para a determinação da densidade das amostras. (a) Suporte A, (b) Suporte B, (c) “Peneira”, (d) Béquer e (e) Balança.

Primeiramente, fixamos o suporte B na balança. Em seguida, colocamos o suporte A, de modo que este fique sobre o suporte B sem tocá-lo. Colocamos um béquer com água sobre o suporte A e fixamos a “peneira” na parte superior do suporte B com cera, de modo que a peneira fique mergulhada na água. Após este procedimento, medimos o peso da amostra em

forma de “bulk” fora e dentro da água. O esquema do equipamento montado é mostrado na figura 8.



Figura 8 – Montagem dos aparatos para a determinação da densidade das amostras.

O cálculo da densidade foi realizado utilizando as massas dentro e fora da água. As relações para tal cálculo foram obtidas a partir da definição de empuxo, dada por:

$$P = P_{real} - P_{aparente}$$

Em que P é o peso do fluido deslocado. Mas, $P = m_{\text{água}} g$, $m_{\text{água}} = \rho_0 V_{desl}$ e considerando $g = 9,8 \text{ m/s}^2$, então:

$$P = \rho_0 V_{desl} g$$

Em que ρ_0 é a densidade da água ($\rho_0 \approx 1,0 \text{ g/cm}^3$), V_{desl} é o volume de água deslocado e g é o valor da aceleração da gravidade. Mas como o volume de água deslocada é igual ao volume da amostra, $V_{desl} = V_{am}$, obtemos:

$$\rho_0 V_{am} g = P_{real} - P_{aparente}$$

A expressão acima se torna:

$$V_{am} = \frac{P_{real} - P_{aparente}}{\rho_0 g}$$

Mas como, $V_{am} = \frac{m_{am}}{\rho_{am}}$, $P_{real} = P_{fora}$ (P_{fora} é o peso da amostra fora da água) e $P_{aparente} = P_{dentro}$ (é o peso da amostra dentro da água), então:

$$\rho_{am} = \frac{m_{am} g}{P_{fora} - P_{dentro}} \rho_0$$

Temos que $P_{fora} = m_{am} g$ (m_{am} é a massa da amostra fora da água) e $P_{dentro} = m_{amd} g$ (m_{amd} é a massa da amostra dentro da água). Portanto:

$$\rho_{am} = \frac{m_{am}}{m_{am} - m_{amd}} \rho_0 \text{ ou } \rho_{am} = \frac{m_{am}}{m_{am} - m_{amd}} \quad (14)$$

Com $\rho_0 \approx 1,0 \text{ g/cm}^3$. A expressão acima foi utilizada para obtermos a densidade das amostras do presente trabalho.

3.3 – Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho, utilizamos o espectrofotômetro Nicolet Nexus 670 FTIR, pertencente ao Departamento de Física e Química deste Campus. A representação esquemática do espectrofotômetro está ilustrada na figura 9. O interferômetro de Michelson é utilizado na obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho. Consiste de uma fonte de luz infravermelho, que é composta por uma combinação de comprimentos de onda. A radiação incide no divisor de feixe, na qual são novamente refletidos (um pelo espelho móvel e o outro pelo espelho fixo) e voltam ao divisor. Deste modo, quando as radiações se combinam, causam um processo de interferência devido aos diferentes caminhos ópticos percorrido pela radiação. A onda resultante deste processo de interferência passa através da amostra e dirige-se ao detector, gerando os espectros de absorção.

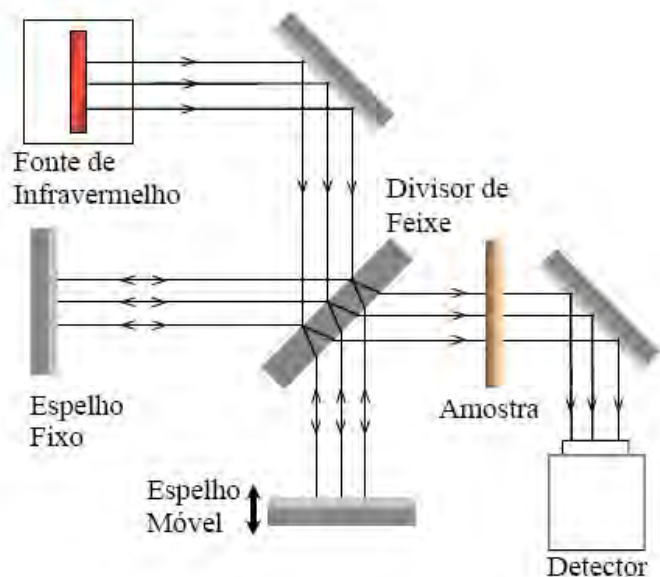


Figura 9 – Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho².

A preparação das amostras foi feita através da pulverização das amostras em um almofariz de ágata e posteriormente os grãos foram peneirados em uma peneira de $38\mu\text{m}/\text{mm}^2$. Após esse passo, os grãos foram dispersos e prensados em pastilhas de KBr, para efetuar as medidas. Os conceitos de espectroscopia no infravermelho, bem como o movimento dos átomos estão disponíveis no apêndice A.

3.4 – Caracterização por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com o intuito de verificar a estrutura dos vidros e intensidade de ligação dos átomos constituintes, através das deconvoluções dos espectros, complementando os dados obtidos pela espectroscopia no infravermelho. De maneira análoga ao infravermelho, a espectroscopia Raman possibilita obter informações sobre a estrutura do vidro a ser estudado. As medidas de espectroscopia Raman apresentadas neste trabalho foram realizadas em um espectrômetro micro-Raman Jobin-Yvon modelo T64000, pertencente à Universidade Estadual Paulista – Campus de Bauru, utilizando um microscópio óptico da marca Olympus. O sinal Raman foi detectado com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido a fim de evitar ruídos durante as medidas. Um laser de argônio, da Spectra-Physics, sintonizado na linha de 488 nm foi usado para excitar as amostras. As amostras utilizadas para realizar as medidas foram em forma de pó. Os fundamentos da espectroscopia Raman serão abordados no apêndice B.

3.5 – Caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis

De forma complementar à espectroscopia no infravermelho, foi realizado medidas na região do UV-Vis utilizando amostras na forma de lâmina polida em um espectrômetro da Varian modelo Cary 50, pertencente ao Departamento de Física e Química da FEIS/Unesp. A figura 10 ilustra um espectrofotômetro semelhante ao pertencente ao departamento.

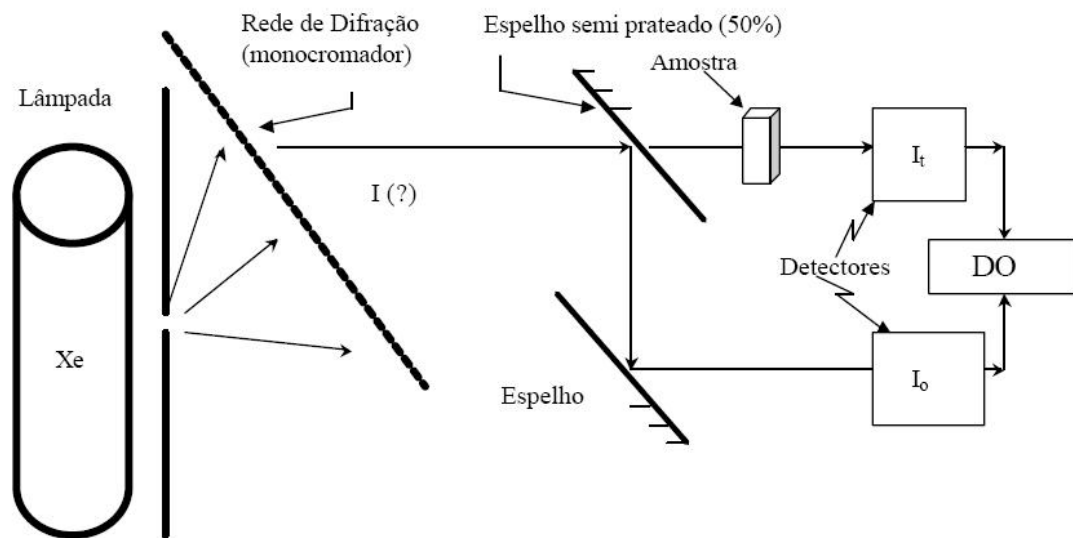


Figura 10 – Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50.

O espectrofotômetro citado acima opera na faixa de 190nm até 1100nm. É constituído de um colimador, que é utilizado para direcionar e suavizar feixes de radiação, e de um monocromador de rede de difração, em que tal monocromador é um instrumento óptico utilizado para separar a luz branca (que consiste em vários comprimentos de onda) em seus componentes de luz monocromática (luz com um único comprimento de onda).

As medidas a partir desta técnica baseiam-se em transições eletrônicas que permitem avaliar o que ocorre quando a luz interage com os elétrons dos átomos constituintes do vidro. Esta técnica nos dá informações muito importantes para nossos estudos possibilitando estimar as energias de gap óptico, gap fundamental, entre outros parâmetros ópticos.

3.6 – Difratomia de Raios-X

Com o objetivo de verificar o estado vítreo das amostras e eventuais fases cristalinas formadas na matriz, foram realizadas medidas de difratometria de Raios-X (DRX). Estas

medidas foram realizadas no difratômetro *Rigaku Corporation* modelo Ultima IV, pertencente ao Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP, no intervalo de varredura 2θ entre 20 e 60 graus com passo de 0,02 graus e taxa de aquisição de 2 graus.min⁻¹.

Nas medidas de difração de Raios-X foram empregadas amostras na forma de pó com tamanhos de partículas menores que 38 μm . Os fundamentos da difratometria de Raios-X estão disponíveis no apêndice C.

3.7 – Medidas do Índice de Refração

O índice de refração dos vidros do sistema $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram obtidos utilizando a técnica do ângulo de Brewster. O equipamento para a obtenção das medidas foi construído pelo laboratório do Grupo de Vidros e Cerâmicas desta unidade, utilizando um goniômetro de um antigo difratômetro de Raios-X. O sistema é constituído de uma fonte de luz acoplada num monocromador, goniômetro (onde a amostra é fixada) e um detector (fotodiodo). Duas bases são rotacionadas no goniômetro, uma com o detector e outra com a amostra. Desta forma, dois ângulos são obtidos pelo goniômetro: o ângulo de incidência e o ângulo refletido pela amostra. Todo o procedimento é controlado pelo computador que permite variar o comprimento de onda incidente, monitorar os ângulos de incidência e reflexão e monitorar o sinal elétrico gerado pelo fotodiodo. Para cada comprimento de onda incidente, o programa fornece a intensidade do sinal do fotodiodo em função do ângulo de incidência. Do ajuste dessa curva, obtemos o ângulo correspondente ao valor mínimo do sinal do fotodiodo, que por sua vez, fornece o valor do índice de refração através da equação de Brewster. A figura 11 mostra o esquema utilizado para a medição do índice de refração. As amostras utilizadas foram em forma de lâminas polidas. Os fundamentos para a determinação do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster estão dispostos no apêndice D.

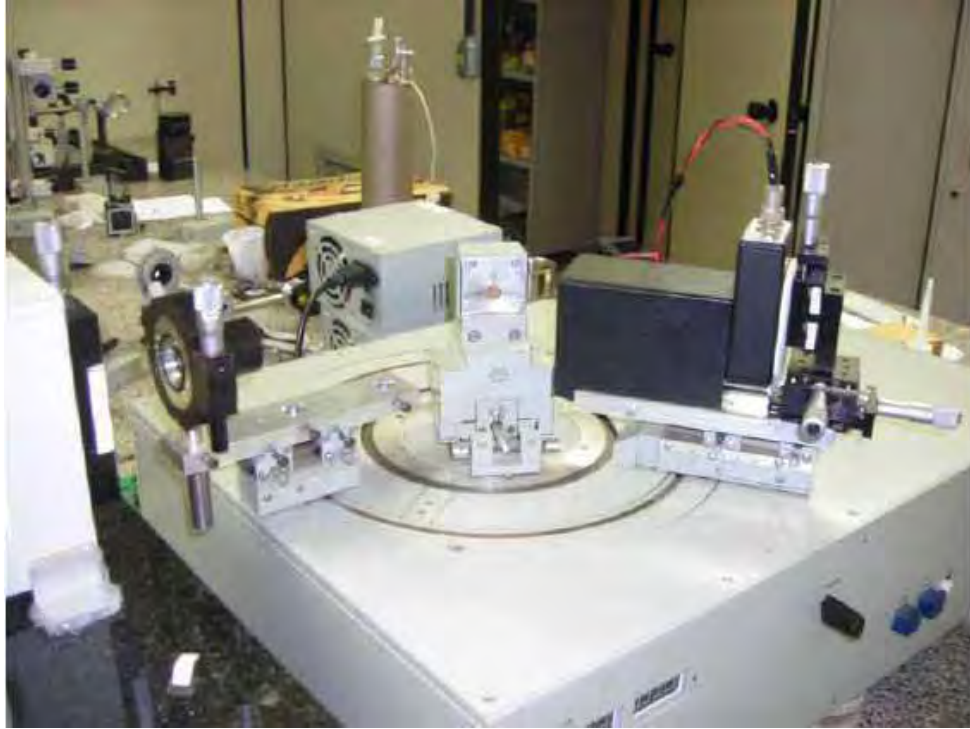


Figura 11 – Montagem experimental para a obtenção do índice de refração das amostras.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Medida da densidade das amostras

Foram realizadas diversas medidas das massas dentro e fora da água para cada uma das amostras. As massas foram determinadas pela média aritmética das mesmas, com seus respectivos desvios. O cálculo da densidade é feito através da equação (14), utilizando os cálculos com desvio:

$$(x \pm \Delta x) - (y \pm \Delta y) = (x - y) \pm (\Delta x + \Delta y)$$

e

$$\frac{(x \pm \Delta x)}{(y \pm \Delta y)} = \frac{x}{y} \pm \left(\frac{x\Delta y + y\Delta x}{y^2} \right)$$

A tabela 3 mostra o valor da densidade de cada uma das amostras.

Tabela 3 – Densidade das amostras do presente trabalho.

Amostras	Densidade (g/cm³)
TL	5,04 ± 0,05
TLN-5	5,114 ± 0,003
TLN-10	5,223 ± 0,006
TLN-15	5,246 ± 0,003

Podemos observar o aumento da densidade com o incremento de óxido de nióbio. Tal fato se deve ao aumento da massa molecular com o acréscimo do óxido citado, e conseqüentemente, há o aumento da densidade.

De acordo com a literatura^{2, 8}, o aumento da densidade causa o aumento do índice de refração do vidro. Este fato se deve à alterações estruturais provocadas pela inserção do óxido de nióbio, que são descritas ao decorrer do trabalho.

Em relação ao erro experimental referente à amostra TL, podemos observar um desvio maior comparado com as outras amostras. Esse desvio é devido ao tamanho do “bulk”

utilizado, em que foram utilizados “bulks” maiores para a medida da densidade para as amostras contendo óxido de nióbio, tendo assim, erros experimentais menores.

4.2 – Difratometria de Raios-X

Os vidros teluritos estudados neste trabalho foram inicialmente caracterizados pela técnica de difração de Raios-X com o objetivo de confirmar as características vítreas das amostras. A figura 12 apresenta um difratograma das amostras TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15, na qual é confirmado o estado amorfo das matrizes, pois não houveram picos de cristalização.

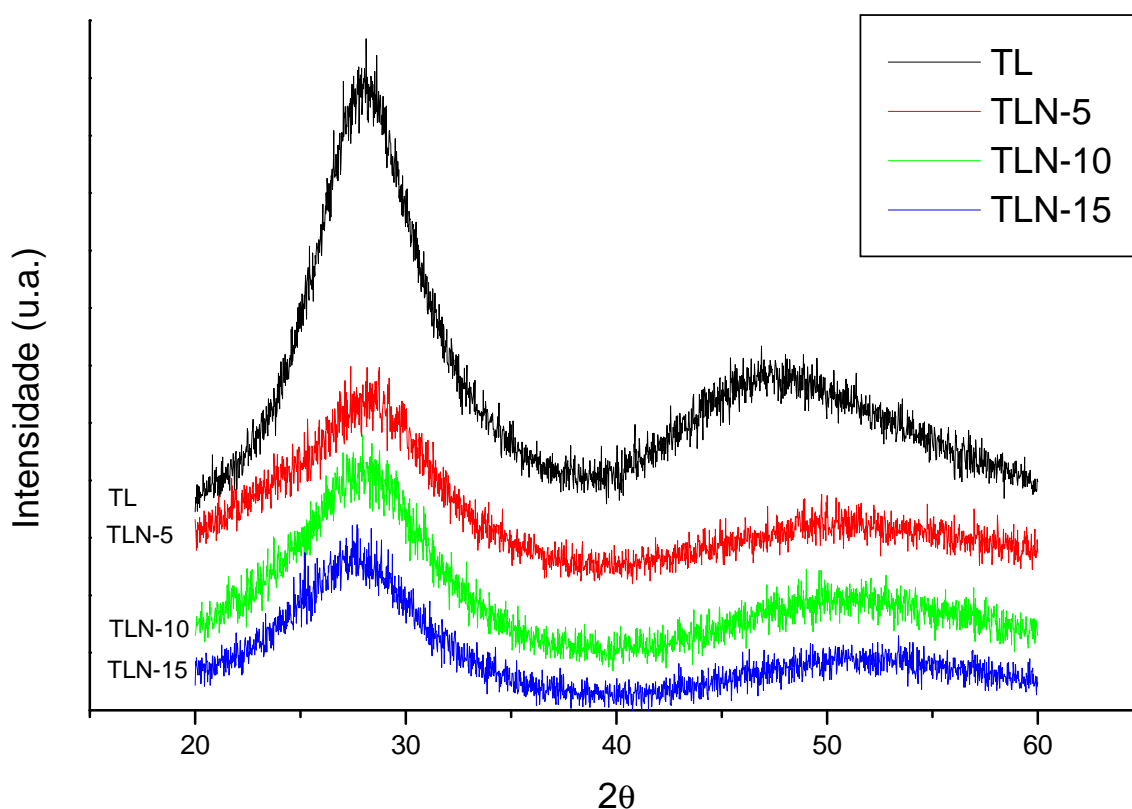


Figura 12 – Difrátograma de Raios-X para as amostras TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15.

Os halos ilustrados no difratograma da figura 12 são característicos de materiais amorfos⁵, já que para diferentes composições, haverá a presença dos halos citados.

4.3 – Espectroscopia no Infravermelho

É importante o estudo da estrutura de um vidro para analisarmos as propriedades que o vidro pode nos proporcionar. No caso dos vidros teluritos, o principal constituinte do material

é o óxido de telúrio (TeO_2). Estes vidros apresentam propriedades importantes para aplicação na área da Óptica devido ao tipo de estrutura presente, que possibilita formar vidros com altos índices de refração. Pelo motivo do telúrio apresentar largo raio iônico, a força de ligação do Te^{4+} é considerada intermediária, tornando o telúrio um ótimo formador de rede. Este requer que utilizemos técnicas de resfriamento muito rápidas para a formação vítrea. Adicionando-se outros óxidos ao óxido de telúrio é possível obter um vidro com uma baixa taxa de resfriamento, capaz de obtê-lo em condições normais de um laboratório². Foram incorporado óxido de lítio e de nióbio ao óxido de telúrio para analisarmos a estrutura vítrea deste material e verificar as influências da estrutura nas propriedades ópticas.

Vidros que apresentam concentrações superiores a 50% de óxido de telúrio têm como principal formador de rede o próprio óxido de telúrio. Modificadores de rede, como o óxido de lítio, apresentam ligações mais fracas em comparação aos formadores de rede em uma estrutura. Desta forma, adicionando maiores concentrações de modificadores, há o aparecimento de oxigênios não-ligantes, conseqüência da diminuição de conectividade dos poliedros formadores. Torna-se necessário verificar, através da espectroscopia, se ocorreram mudanças estruturais significativas devido à diminuição de conectividade.

Para analisarmos um espectro de absorção no infravermelho, devemos saber quais os picos de absorção característicos de cada estrutura. No caso de vidros com alta concentração de óxido de telúrio, podemos utilizar espectros da fase cristalina (αTeO_2 – paratelerito), na qual apresentam espectros semelhantes aos dos vidros. De acordo com a literatura²², o αTeO_2 é composto por grupos TeO_4 que apresentam quatro bandas de absorção características, que são devidas às freqüências de estiramento (stretching), indicada na tabela 4.

Tabela 4 – Freqüência de vibração no espectro de infravermelho do TeO_2 cristalino²².

Número de Onda (cm^{-1})	Modo vibracional
780	$\nu^s (\text{TeO}_2)_{eq}$
714	$\nu^{as} (\text{TeO}_2)_{eq}$
675	$\nu^{as} (\text{TeO}_2)_{ax}$
635	$\nu^s (\text{TeO}_2)_{ax}$

A figura 13 mostra o espectro de transmitância do αTeO_2 , com as respectivas bandas de absorção referentes ao estiramento simétrico e assimétrico²².

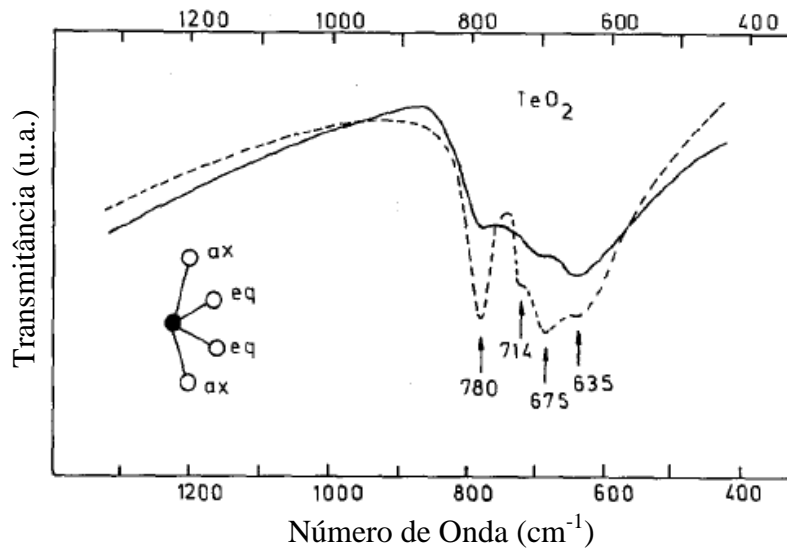


Figura 13 – Espectro infravermelho do vidro (—) e fase cristalina (- - -) do TeO_2 ²².

Os espectros de transmitância para as amostras estudadas estão dispostos na figura 14. As medidas realizadas para o presente trabalho apresentaram duas bandas de absorção características de ligações Te-O: uma em que o pico central está entre 617cm^{-1} e 659cm^{-1} que é atribuído às vibrações simétricas axiais dos grupos TeO_4 , e a outra em 785cm^{-1} que é devido às vibrações simétricas de grupos TeO_3 . Quando é adicionado o óxido de nióbio e diminuindo a concentração de óxido de lítio, há um deslocamento das bandas para maiores frequências, como foi observado. Esse deslocamento das bandas mencionadas pode ser explicada pelo aumento dos grupos TeO_4 e com o incremento da concentração de Nb_2O_5 , na qual há a transição de oxigênios não-ligantes para ligantes.

A banda cujo pico central está entre 887cm^{-1} e 916cm^{-1} está associada às vibrações entre as ligações Nb-O. Lin²³ et al. diz em seu trabalho, que fala a respeito de vidros óxidos do sistema $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$, que essa banda é atribuída às vibrações de grupos NbO_4 e que esses grupos fazem parte, de forma parcial, da estrutura formadora e que estes formam unidades estruturais tridimensionais. Podemos observar que o vidro TL não possui uma banda de absorção nesta região, pois tal banda é observada somente com a adição de óxido de nióbio.

O espectro de absorção do vidro TL indica dois picos de absorção: um situado em 617cm^{-1} e outro em 785cm^{-1} . A amostra TLN-5 mostra três picos de absorção. Um deles está localizado em aproximadamente 634cm^{-1} , o segundo em aproximadamente 785cm^{-1} e o terceiro em 887cm^{-1} . O vidro TLN-10 apresentou absorções em 644cm^{-1} , 785cm^{-1} e em 898cm^{-1} . Para o vidro TLN-15, ocorreram absorções em 644cm^{-1} , 785cm^{-1} e em 916cm^{-1} .

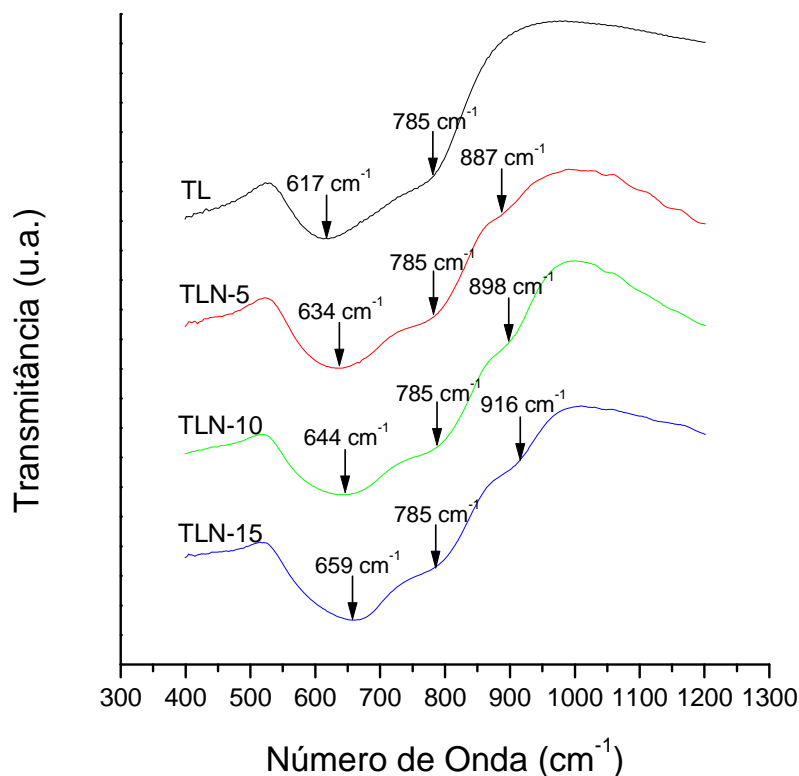


Figura 14 – Espectro de transmitância no infravermelho para as amostras do sistema $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Observamos que os dados da espectroscopia apontam para o fato de que, quando aumentamos a concentração de óxido de nióbio e diminuímos a concentração de óxido de lítio, há o deslocamento, para maiores frequências, da banda de absorção referente às vibrações dos grupos TeO_4 . O deslocamento pode estar associado à mudanças em algumas das distância Te-O em poliedros TeO_4 durante a formação vítrea e ao aumento da concentração desses grupos. A introdução do Nb_2O_5 causa um novo arranjo estrutural, alterando a coordenação dos átomos de telúrio. Como consequência disso, houve a formação de grupos TeO_3 , caracterizados pela banda de absorção em 785 cm^{-1} . O deslocamento referente à banda de absorção dos grupos estruturais NbO_4 é causado pelo aumento de tal grupo e à incorporação de oxigênios não-ligantes, com o aumento da concentração de óxido de nióbio, alterando o comprimento das ligações entre os átomos Nb-O, deslocando o pico de absorção para maiores frequências²³.

4.4 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para os vidros TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15 estão ilustrados na figura 15. Quatro bandas de absorção mais intensas foram observadas para os vidros que continham óxido de nióbio e três bandas de absorção foram observadas para o TL. A banda em 459 cm^{-1} é devido ao stretching simétrico das ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{ax}}\text{-Te}$. A banda de absorção referente ao stretching Te-O_{ax} na bipirâmide trigonal TeO_4 se dá em 667 cm^{-1} enquanto a banda localizada em 763 cm^{-1} é atribuída ao stretching entre Te-O nas ligações TeO_3 . A região de absorção, referente aos vidros que contém óxido de nióbio e que está localizada em 875 cm^{-1} é atribuída às vibrações entre Nb-O nos grupos NbO_4 . No vidro TL não foi observada tal banda.

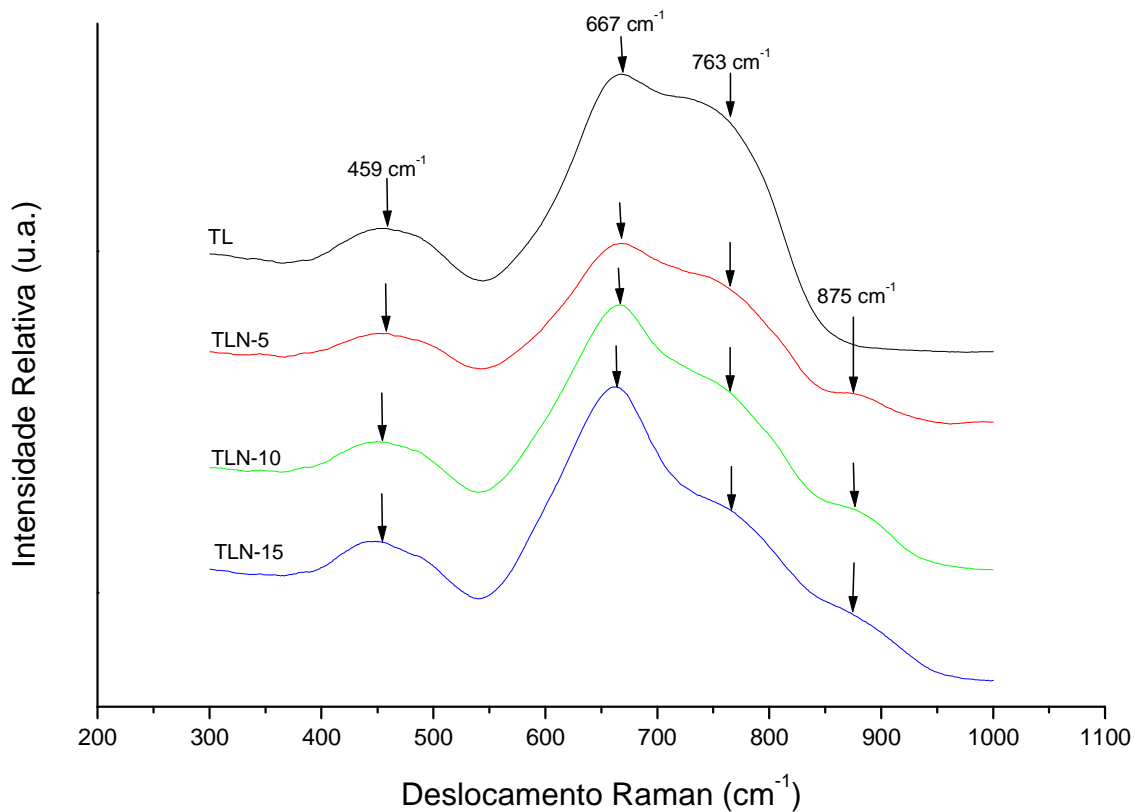


Figura 15 – Espectro Raman dos vidros TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15.

As deconvoluções dos espectros Raman dos vidros TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15 são mostradas na figura 16.

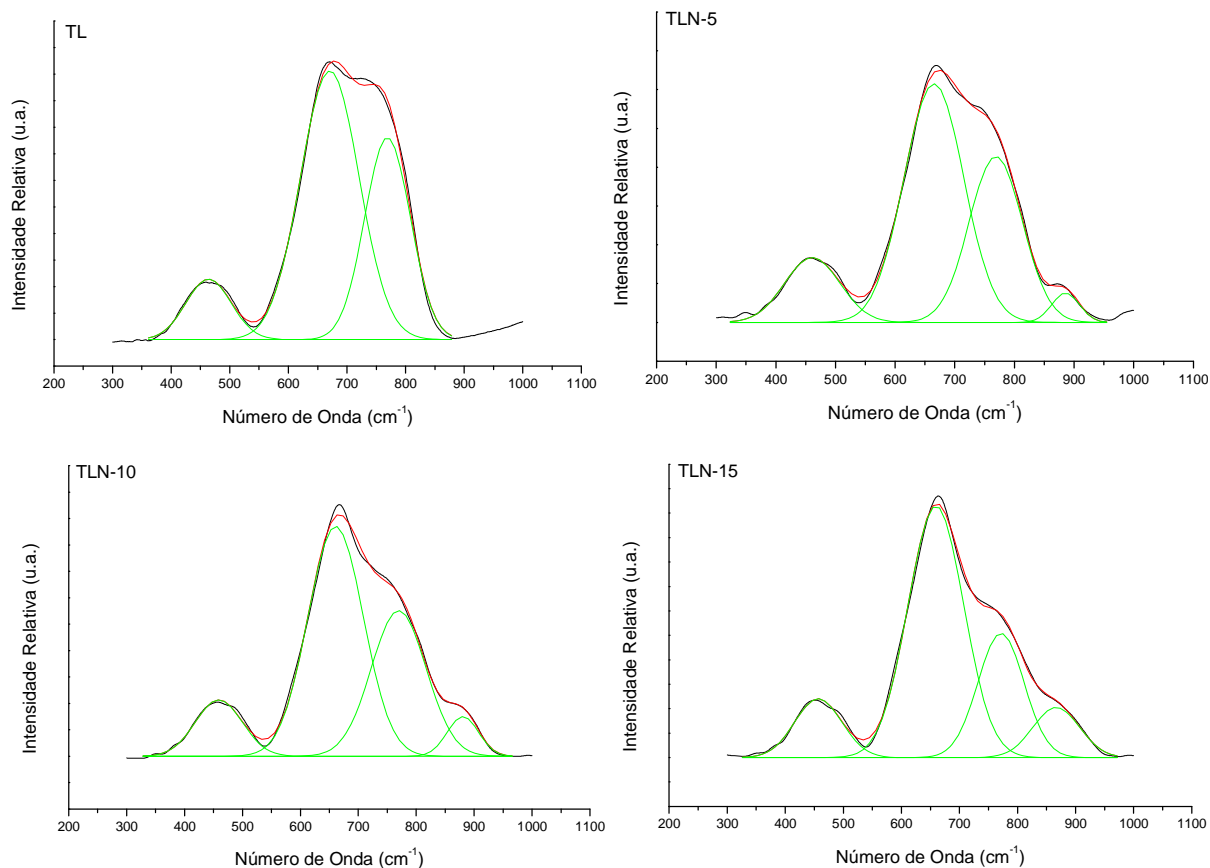


Figura 16 - Deconvolução dos espectros Raman para as amostras TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15.

Podemos notar nos espectros que, quando adicionamos o óxido de nióbio na estrutura, a banda relacionada ao stretching das ligações Nb-O dos grupos NbO_4 na região de 875 cm^{-1} sofre alterações. Essas alterações mostram que com o incremento de óxido de nióbio, há a formação de oxigênios não-ligantes, na qual esses oxigênios contribuem para o restabelecimento de unidades estruturais TeO_4 , caracterizados pela banda de absorção em 667 cm^{-1} . Em relação aos grupos TeO_3 , cuja banda de absorção se localiza em 763 cm^{-1} , foi observado a diminuição na intensidade de vibração entre as ligações Te-O. Tal motivo pode estar associado à menor formação desses grupos, de acordo com a concentração, e ao restabelecimento dos grupos TeO_4 ²³. A banda situada na região de 459 cm^{-1} não sofreu mudanças significativas com a adição do óxido de nióbio. Provavelmente a estrutura não foi alterada com a adição dos íons modificadores.

4.5 – Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Foram obtidos espectros na região do ultravioleta-visível das amostras do presente trabalho. Os espectros das seguintes composições TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15 são mostrados na figura 17.

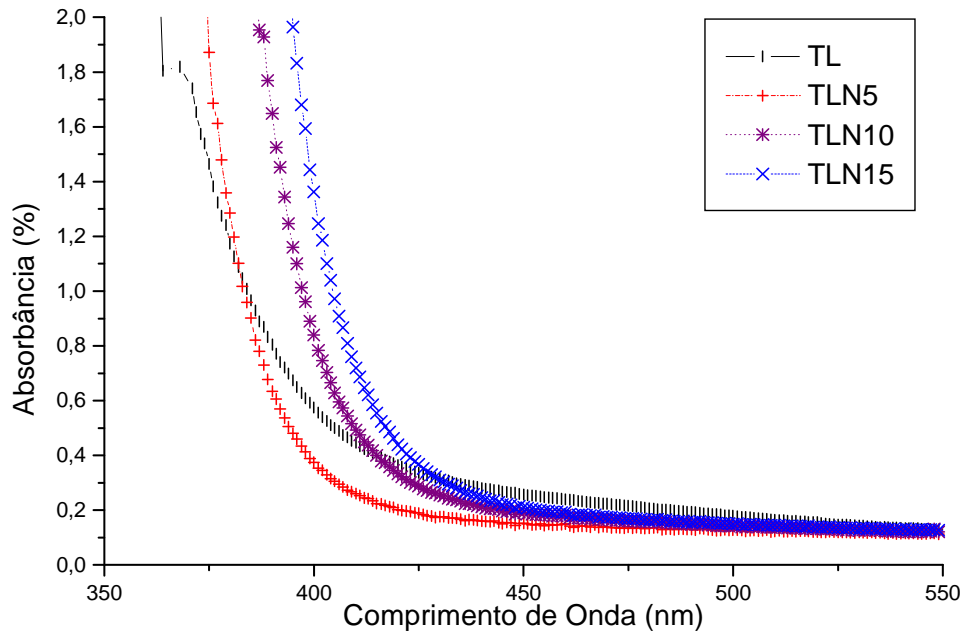


Figura 17 – Espectro de absorção UV-Vis das amostras estudadas.

Através dos espectros da figura 17 podemos extrair os valores do comprimento de onda de corte tomando a porção linear na região do corte. Foi observado um aumento no comprimento de onda de corte e uma diminuição na energia associada ao comprimento de onda de corte com o acréscimo da concentração de óxido de nióbio na amostra. Os valores de tal energia e comprimento de onda estão visualizados na tabela 5.

Tabela 5 – Relação entre comprimento de onda de corte e energia associada para as diferentes concentrações.

Composição	Comprimento de corte (nm)	Energia (eV)
TL	363 ± 8	$3,42 \pm 0,09$
TLN-5	372 ± 8	$3,34 \pm 0,09$
TLN-10	382 ± 8	$3,25 \pm 0,09$
TLN-15	393 ± 8	$3,16 \pm 0,09$

A tendência do aumento do comprimento de onda de corte com o acréscimo de óxido de nióbio pode estar associado a alguma mudança estrutural. Analisando os espectros de infravermelho podemos identificar as alterações estruturais que ocorreram no vidro. Uma das principais mudanças ocorridas com o acréscimo do Nb₂O₅ foi a transição de oxigênios não-ligantes, devido ao Nb₂O₅, para oxigênios ligantes ocasionado a restauração das estruturas TeO₄. Inserindo óxido de nióbio, como dito acima, há o aumento na concentração de oxigênios não-ligantes, e de acordo com Cuevas²⁴, tais oxigênios podem deslocar o comprimento de onda para valores maiores. Em relação às unidades estruturais, as ligações Te-O das bipirâmides trigonais TeO₄ são mais longas em comparação aos grupos TeO₃, ocasionando deslocamentos para comprimentos de onda maiores^{2,12}.

4.5.1 – Energia de gap e largura da cauda de Urbach

Os espectros de absorção dos vidros desse trabalho mostram uma borda de absorção em torno de 400nm. Com o objetivo de obter informações sobre a estrutura da banda e o gap de energia dos materiais, o estudo da absorção óptica é o método mais útil para obtê-la. Para altos valores de absorção, ou seja, para a absorção próxima à frequência de corte nos materiais, a relação proposta por Mott e Davis^{25,26} permite descrever corretamente os dados experimentais e permite obter também o gap óptico (E_{opt}):

$$\alpha(E) = \frac{B(E - E_{opt})^n}{E}$$

em que B é uma constante e E é a energia do fóton incidente. O expoente n pode ser $\frac{1}{2}$ ou 2 para transições diretas e indiretas, respectivamente. Transições diretas não envolvem energia fonônicas, enquanto transações indiretas envolvem a energia dos fônons. Logo a expressão acima se torna:

$$\alpha(E) = \frac{B(E - E_{opt})^2}{E}$$

O gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ permite obter o valor de E_{opt} , através do ajuste linear e extrapolando a região linear dessa reta para o valor $(\alpha E)^{1/2} = 0$.

A figura 18 mostra os gráficos de $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para os vidros TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15, respectivamente.

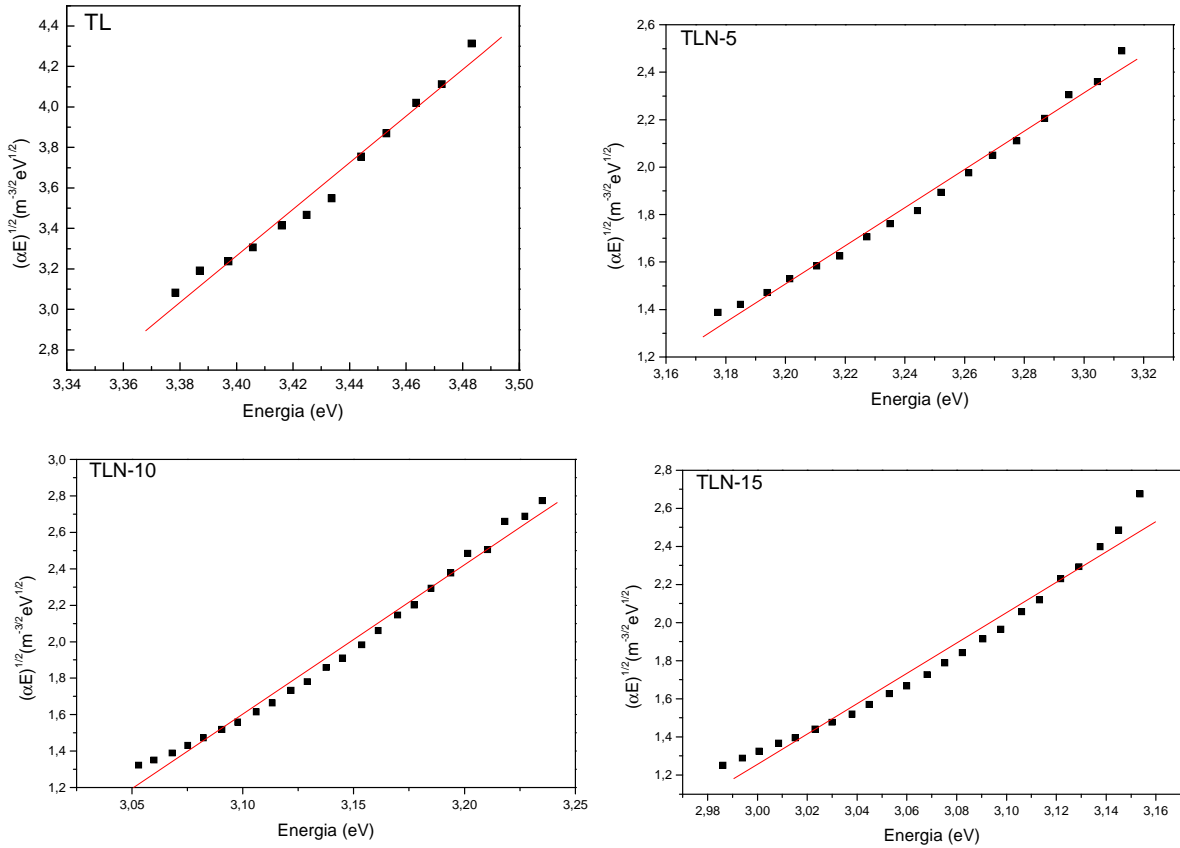


Figura 18 – Gráficos $(\alpha E)^{1/2} \times E$ utilizados para o cálculo do E_{opt} para as amostras estudadas.

A regressão linear feita para o gráfico de $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TL teve como resultado a equação da reta dada por:

$$(\alpha E)^{1/2} = 11,52E - 35,90$$

Os ajustes lineares, bem como a equação da reta linear, também foram feitos para os vidros contendo o óxido de nióbio, cujos resultados se encontram na tabela 6.

Podemos calcular agora o gap óptico para cada uma das amostras. Assumindo $(\alpha E)^{1/2} = 0$ para as equações obtidas dos gráficos $(\alpha E)^{1/2} \times E$, listadas na tabela 6, obtemos:

Tabela 6 – Equações e valores de energia de gap óptico para cada uma das amostras.

Amostra	Equação	Energia de gap óptico (eV)
TL	$(\alpha E)^{1/2} = 11,52E - 35,90$	$3,12 \pm 0,09$
TLN-5	$(\alpha E)^{1/2} = 8,05E - 24,26$	$3,01 \pm 0,09$
TLN-10	$(\alpha E)^{1/2} = 8,19E - 23,77$	$2,90 \pm 0,09$
TLN-15	$(\alpha E)^{1/2} = 7,96E - 22,63$	$2,84 \pm 0,09$

Através dos dados obtidos podemos dizer que, com o aumento da concentração de óxido de nióbio, temos uma clara diminuição da energia de gap óptico. Tal resultado tem concordância com os resultados obtidos para o comprimento de onda de corte na região do ultravioleta-visível, em que há uma diminuição da energia associada ao comprimento de onda de corte com o aumento da concentração de óxido de nióbio.

De acordo com Al-Ani¹⁹ et al., na qual estuda vidros com a composição TeO₂-WO₃, diz que a variação da energia de gap óptico com a variação da composição pode ser explicado pelo aumento de oxigênios não-ligantes, ocasionando assim, o deslocamento da borda da banda para energias mais baixas, levando ao decréscimo do valor da energia do gap óptico devido a uma reestruturação eletrônica na rede vítrea.

Para materiais amorfos e vítreos, podemos obter o valor da largura da cauda dos estados localizados no “gap” de energia ΔE . Para valores de absorção próximos à borda da banda, temos uma dependência exponencial dependente da energia do fóton, seguindo uma relação empírica sugerida por Urbach^{19,26} dada anteriormente por:

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{\frac{E}{\Delta E}} \quad (13)$$

Para encontrarmos o valor de ΔE , devemos traçar o gráfico de $\ln(\alpha) \times E$, cuja inclinação nos fornece o valor de ΔE .

A figura 19 mostra os gráficos de $\ln(\alpha) \times E$ para os vidros TL, TLN-5, TLN-10 e TLN-15, respectivamente.

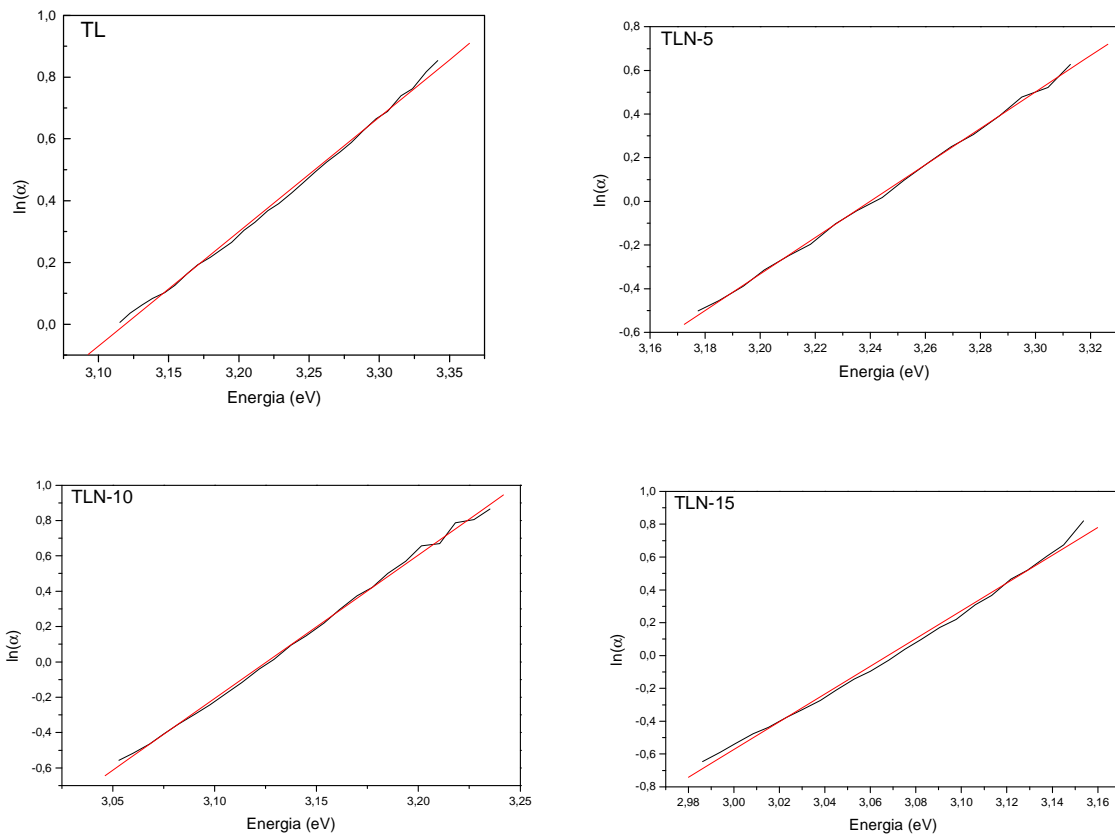


Figura 19 – Gráficos de $\ln(\alpha) \times E$ para a determinação de ΔE dos vidros estudados.

Aplicando o logaritmo neperiano em ambos os lados da equação (13), vamos obter:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{1}{\Delta E} E$$

As equações do ajuste linear realizada nos gráficos de $\ln(\alpha) \times E$ e a energia da cauda de Urbach para cada amostra são mostradas na tabela 7.

Tabela 7 – Equações do ajuste linear de $\ln(\alpha) \times E$ e valor da energia da cauda de Urbach para cada uma das amostras.

Amostras	Equação	ΔE (eV)
TL	$\ln(\alpha) = 3,71E - 11,56$	$0,27 \pm 0,07$
TLN-5	$\ln(\alpha) = 8,35E - 27,04$	$0,12 \pm 0,07$
TLN-10	$\ln(\alpha) = 8,12E - 25,39$	$0,12 \pm 0,07$
TLN-15	$\ln(\alpha) = 8,44E - 25,91$	$0,12 \pm 0,07$

Podemos observar que a energia da calda de Urbach teve uma diminuição quando adicionamos o óxido de nióbio em relação ao vidro TL, mas podemos notar que não há variações significativas na largura da cauda de Urbach quando comparado à concentração de Nb_2O_5 . A origem da energia da cauda de Urbach está associada à energia térmica, em que elétrons passam a ocupar estados localizados na qual não ocupavam a 0K no “gap” de energia¹⁷.

Vamos definir a energia de “gap”, tal que:

$$E_g = E_{opt} + \Delta E$$

Determinando a energia de “gap” para cada uma das amostras, listadas na tabela 8, vamos obter:

Tabela 8 – Valores da energia de “gap” fundamental para cada uma das amostras.

Amostras	E_g (eV)
TL	3,39
TLN-5	3,13
TLN-10	3,03
TLN-15	2,96

Podemos observar que, com o incremento de óxido de nióbio, há o decréscimo na energia do “gap” fundamental, devido ao fato de ocorrer mudanças estruturais e alteração nas respectivas bandas de energia provocadas pela transição de oxigênios não-ligantes para oxigênios ligantes.

A tabela 9 mostra os resultados, em resumo, das energias obtidas para as amostras estudadas.

Tabela 9 – Valores das energias obtidas para cada uma das amostras.

Amostra	E_{opt} (eV)	ΔE (eV)	E_g (eV)	Energia de corte (eV)
TL	3,12	0,270	3,390	3,42
TLN-5	3,01	0,120	3,133	3,34
TLN-10	2,90	0,123	3,027	3,25
TLN-15	2,84	0,118	2,960	3,16

4.6 – Determinação do índice de refração linear pelo método ângulo de Brewster

Os valores dos índices de refração dos vidros teluritos apresentam valores maiores que os vidros silicatos estudados por alguns autores⁹. Os vidros que possuem o TeO₂ como principal formador vítreo têm as suas propriedades ópticas significativamente alteradas com o aumento da concentração de íons modificadores, em relação à outros vidros óxidos. O índice de refração linear e não-linear tem os seus valores alterados com o incremento de óxidos modificadores. Esses efeitos estão associados à polarizabilidade de estruturas assimétricas presentes e à diminuição de oxigênios não-ligantes causadas pelo incremento do óxido modificador.

Foram feitas medidas de índice de refração através do método do ângulo de Brewster. Os gráficos do índice de refração linear em função do comprimento de onda estão ilustrados na figura 20.

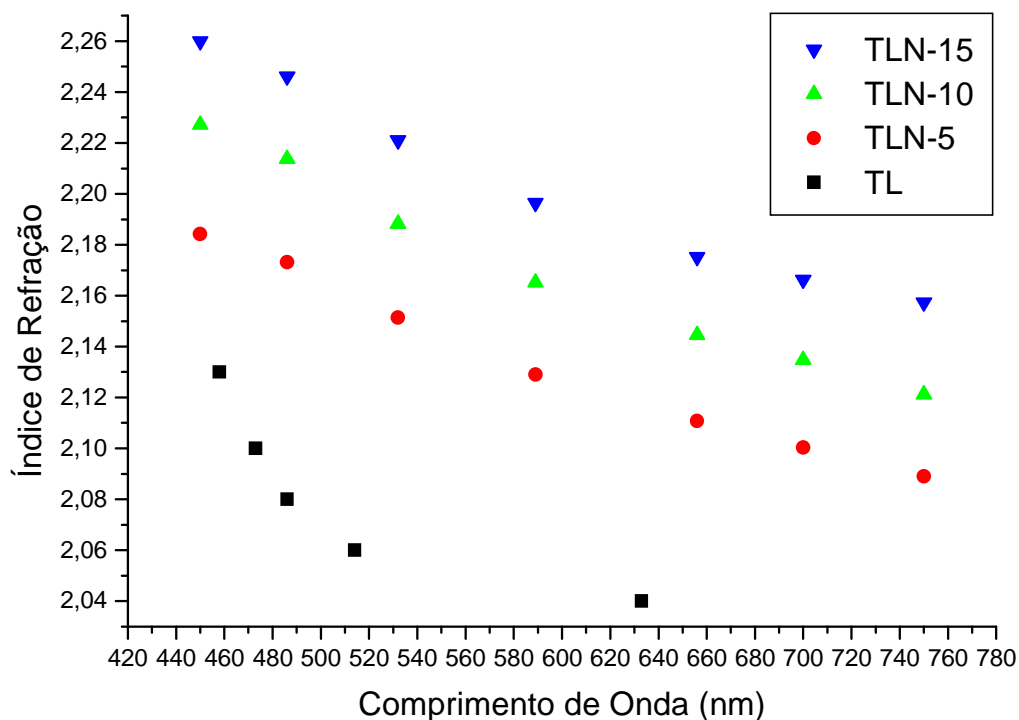


Figura 20 – Gráfico do índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras.

As medidas para as amostras contendo óxido de nióbio foram realizadas em nosso departamento. A medida de índice de refração da amostra contendo somente óxido de lítio foi feita pelo Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para ser abordado em trabalho⁸ realizado em nosso departamento. Foi posto neste trabalho para compararmos a influência dos óxidos modificadores no índice de refração linear com os resultados experimentais obtidos

Observando as medidas para cada uma das amostras, o índice de refração apresentou uma diminuição com o aumento do comprimento de onda. Na amostra TLN-5, o índice de refração sofreu redução de 2,19, $\lambda = 450\text{nm}$, para 2,03, $\lambda = 750\text{nm}$. Na amostra TLN-10 podemos observar a redução de 2,23, $\lambda = 450\text{nm}$, para 2,06, $\lambda = 750\text{nm}$. Por fim, a amostra TLN-15 apresentou redução de 2,26, $\lambda = 450\text{nm}$, para 2,09, $\lambda = 750\text{nm}$. Porém a amostra de TL apresentou redução no seu índice de refração de 2,13, $\lambda = 458\text{nm}$, para 2,04, $\lambda = 633\text{nm}$. Estão listados na tabela 10 os índices de refração para as amostras em diferentes comprimentos de onda.

Tabela 10 – Índice de refração para os determinados comprimentos de onda das amostras estudadas.

Comprimento de Onda (nm)	TL* ($\pm 0,05$)	TLN-5 ($\pm 0,03$)	TLN-10 ($\pm 0,03$)	TLN-15 ($\pm 0,03$)
450	-	2,18	2,23	2,26
458	2,13	-	-	-
473	2,10	-	-	-
486	2,08	2,17	2,21	2,25
514	2,06	-	-	-
532	-	2,15	2,19	2,22
589	-	2,13	2,17	2,20
633	2,04	-	-	-
656	-	2,11	2,14	2,18
700	-	2,10	2,13	2,17
750	-	2,09	2,12	2,16

*Dados extraídos de MONTEIRO⁸.

Comparando os índices de refração, de acordo com a concentração, podemos observar o aumento deste índice, de 2.08 (TL) para 2,26 (TLN-15), em um comprimento de onda de 486nm. A figura 21 mostra o índice de refração em função da concentração.

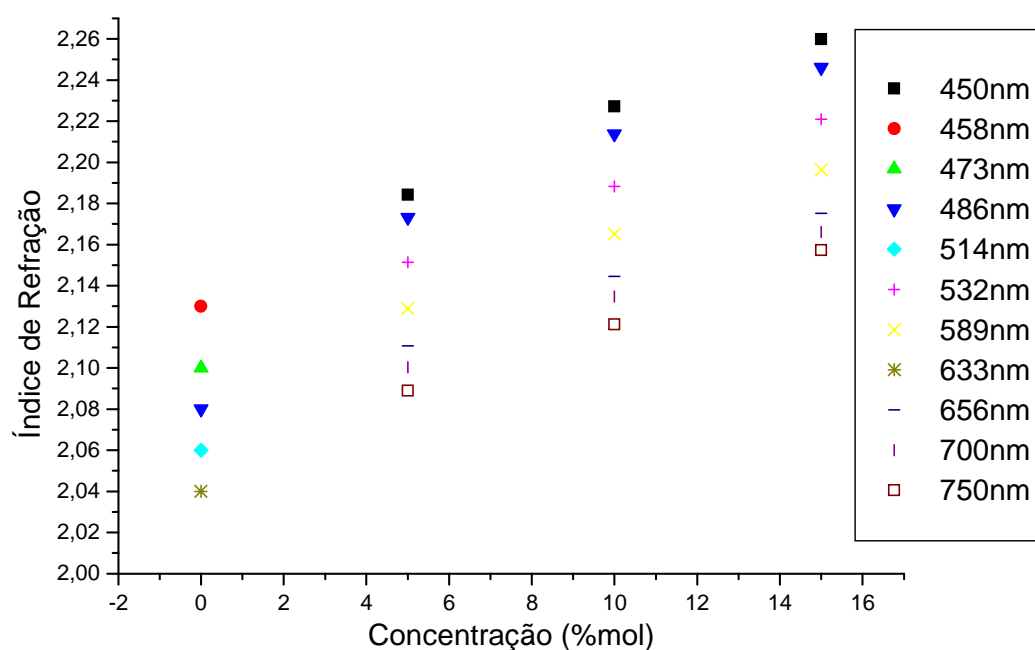


Figura 21 – Gráfico do índice de refração em função da concentração de óxido de nióbio.

Podemos notar que o índice de refração do vidro TL está em um ponto fora da reta principal no comprimento de onda de 486nm. Este fato se deve ao erro empregado em diferentes técnicas experimentais. No nosso estudo foi utilizada a técnica do ângulo de Brewster, enquanto a técnica empregada para a determinação do índice de refração para o vidro TL foi a técnica da interferometria⁸. Apesar dos desvios apresentados, os dados estão coerentes em relação aos fenômenos observados.

De acordo com os resultados de espectroscopia Raman, juntamente com os resultados de espectroscopia no infravermelho foi possível constatar que, com o incremento de óxido de nióbio no sistema, há um aumento no valor do índice de refração linear em todos os comprimentos de onda estudados. Este aumento está associado à polarização dos grupos TeO_4 e NbO_4 , esta última para as amostras com óxido de nióbio, e à transição de oxigênios não-ligantes para ligantes. Como visto nas espectroscopias Raman e infravermelho, houve o aumento dos grupos TeO_4 e NbO_4 com a inserção de óxido de nióbio. Tal fato influi diretamente no índice de refração linear, já que a alteração do índice de refração linear está diretamente relacionada com a polarização desses grupos, pois apresentam maior momento de dipolo elétrico que os grupos TeO_3 , por exemplo^{8,13}.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 - Conclusão

Os vidros teluritos apresentam altos valores no seu índice de refração quando comparados a outros vidros, como os silicatos. Tais vidros possuem estes valores devido à polarizabilidade das ligações Te-O, que apresentam momento dipolar maior que outros tipos de ligações. Um fator que influi diretamente no índice de refração é a concentração dos óxidos modificadores. Inserindo maiores concentrações de óxido de nióbio, é provável que o vidro apresente índices de refração ainda maiores.

Os vidros estudados nesse trabalho foram preparados pelo método *melt-quenching* de acordo com a composição $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 0, 5, 10$ e 15 . A difração de raios-X confirmou o estado amorfo das amostras.

Por meio das análises de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman podemos constatar que há o aumento dos grupos estruturais TeO_4 e NbO_4 e a redução de grupos TeO_3 com a inserção de Nb_2O_5 e a conseqüente redução de Li_2O . Estes fatos se devem à incorporação de oxigênios não-ligantes, devido ao Nb_2O_5 , e a restauração de grupos TeO_4 .

A espectroscopia na região do UV-Vis mostrou o aumento no comprimento de corte com a concentração do modificador. Este fato está associado à transição de oxigênios não-ligantes para ligantes na restauração dos grupos TeO_4 .

Os valores de índice de refração, juntamente com os dados obtidos das análises estruturais, mostraram o aumento do índice com a concentração de óxido de nióbio. Esses resultados são devidos à polarizabilidade dos grupos TeO_4 e NbO_4 , já que estes apresentam comprimento de ligações maiores que os grupos TeO_3 . Como foi observado, para aplicações tecnológicas que necessitam de vidros com um alto valor de índice de refração é mais interessante o uso de vidros com maiores concentrações de Nb_2O_5 , uma vez que os vidros com maiores concentrações de óxido de lítio apresentaram valores menores nos índices de refração.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Uma área de estudo que poderia ser abordada com mais ênfase é a cinética de cristalização do material vítreo estudado. Através de tratamentos térmicos realizados acima da temperatura de transição vítrea é possível determinar as fases presentes para determinadas temperaturas com o auxílio da técnica de difração de raios-X. Juntamente com os dados de difratometria de raios-X, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho nos possibilita determinar também quais as unidades estruturais presentes em cada etapa da cristalização para um estudo mais abrangente. Uma sugestão para a compreensão dos fenômenos ópticos seria o estudo aprofundado sobre o índice de refração não-linear. Outra sugestão é o estudo sobre os processos de condução elétrica nestes vidros, pois o estudo sobre a constante dielétrica de um meio nos permite compreender a resposta do material quando este é submetido a um campo elétrico.

APÊNDICE

A – Espectroscopia na região do infravermelho

O estudo da espectroscopia baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. A técnica de infravermelho tem como base o estudo de vibrações moleculares. Com esta técnica é possível obter informações estruturais da amostra, tanto em nível de estrutura molecular como níveis de energia e ligações químicas.

A região espectral do infravermelho está compreendida entre as ondas de rádio e a região visível. Comprimentos de onda mais longos ($10^{-4} - 10^{-3}$ m) são aplicáveis à espectros rotacionais, enquanto comprimentos de onda mais curtos ($10^{-6} - 10^{-4}$ m) são aplicáveis à espectros vibracionais. Para haver a absorção no infravermelho é necessário que haja uma variação periódica no momento de dipolo elétrico e, quando a frequência do campo elétrico da radiação incidente entrar em ressonância com a vibração dos dipolos elétricos, ocorre a absorção. No caso de uma molécula diatômica (H_2 , N_2), o seu momento dipolar não é afetado durante a vibração ou rotação da mesma, não absorvendo a radiação².

A.1 – O movimento dos átomos

Os átomos de uma molécula nunca estão parados. Estão em constante movimento. Um átomo possui três graus de liberdade, estes associados à translação. Uma molécula também possui três graus de liberdade relacionados à translação, mas possuem graus de liberdade tanto rotacional como vibracional. A tabela A.1.1 mostra os graus de liberdade para moléculas poliatômicas.

Tabela A.1. 1 – Graus de liberdade para moléculas poliatômicas.

Graus de liberdade	Linear	Não linear
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	3N-5	3N-6
Total	3N	3N

Para uma molécula linear, não há rotação em torno do eixo que liga os átomos e, como consequência, restam $3N-5$ graus de liberdade para vibração. Para moléculas não lineares haverá três graus de liberdade para translação e rotação, restando $3N-6$ graus para vibrações. A frequência vibracional dos átomos de uma molécula é classificada em dois tipos: vibração de deformação axial (stretching) e vibração de deformação angular (bending)^{2, 5}. As figuras A.1.1 e A.1.2 mostram os modos de vibração molecular de moléculas poliatômicas.

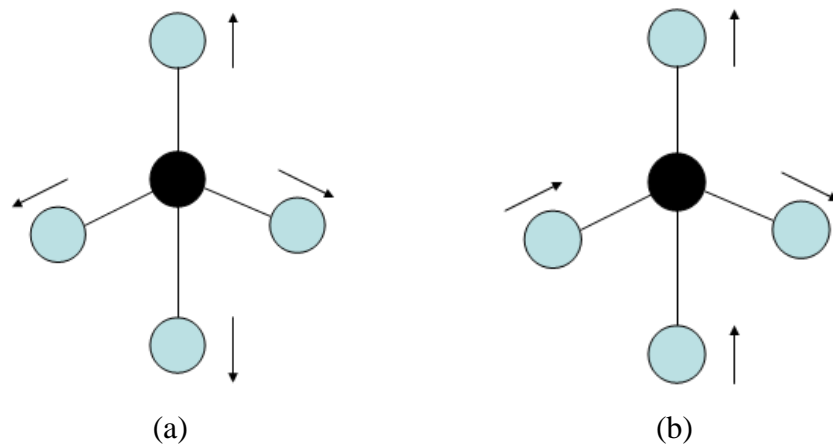


Figura A.1. 1 – Vibração de deformação axial: (a) simétrica (b) assimétrica.

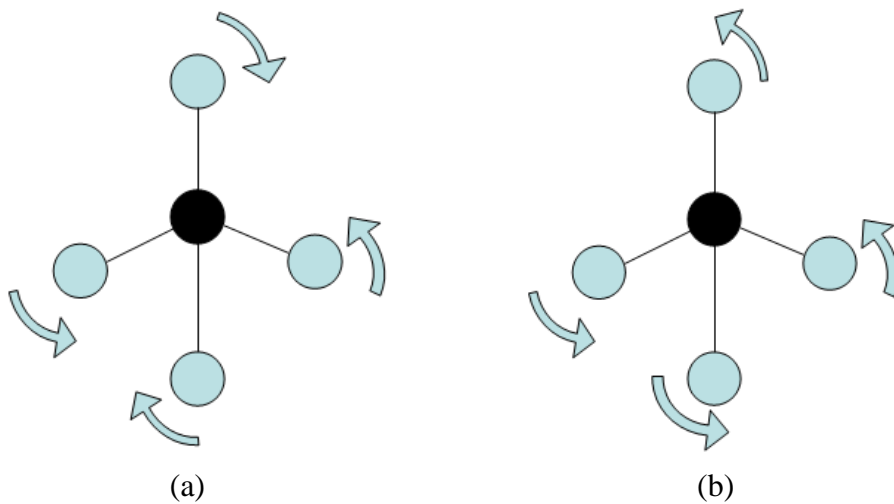


Figura A.1. 2 – Vibração de deformação angular: (a) simétrica (b) assimétrica.

B – Espalhamento Raman

Quando um fóton com uma determinada energia $h\nu$ choca com as moléculas de um material transparente, diversos tipos de interação podem ocorrer. Se o fóton atingir uma molécula num processo de espalhamento elástico, há uma grande possibilidade de ocorrer um

espalhamento chamado de *Rayleigh*. Caso o fóton atingir tal molécula num processo inelástico, podem ocorrer outros tipos de interação. Uma dessas possíveis interações trata-se do efeito Raman. O fóton é então absorvido pela molécula e é reemitido com uma determinada energia E_R , diferente de $h\nu$. Podem ocorrer duas possibilidades: $E_R < h\nu$ ou $E_R > h\nu$ ^{2,16}.

O caso em que temos $E_R < h\nu$ é conhecido como espalhamento Raman Stokes. Um fóton incidente com uma energia $h\nu$ muito maior que a energia do estado vibracional E_1 choca-se com uma molécula que se encontra no estado fundamental. Incidindo sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a uma energia E_V que é muito maior do que a energia de vibração E_1 do modo de vibracional de tal molécula. Em geral, essa excitação é eletrônica. Em alguns casos, a molécula pode não retornar ao estado fundamental em que se encontrava. Depois de decair, ela fica no estado vibracional (1), com energia E_1 . Nesse caso, o fóton reemitido em uma direção qualquer, terá sua energia reduzida para $h\nu - E_1$. A molécula e a sua vibração absorveram um pouco da energia do fóton.

O caso em que temos $E_R > h\nu$ é conhecido como espalhamento Raman Anti-Stokes. A molécula pode já estar vibrando com uma determinada energia E_1 , quando o fóton incide sobre ela, levando-a a uma energia bem mais alta $E_{V'}$. Desse estado V' de energia, o modo vibracional da molécula decai, mas agora para o estado fundamental (0). Nesse processo, um fóton com energia $h\nu + E_1$ é emitido. Isto quer dizer que o fóton absorveu um pouco de energia da molécula. Portanto, o espalhamento Raman pode produzir fótons com energia superior ou inferior que a energia do fóton incidente. A figura B.1 descreve o processo de espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes.

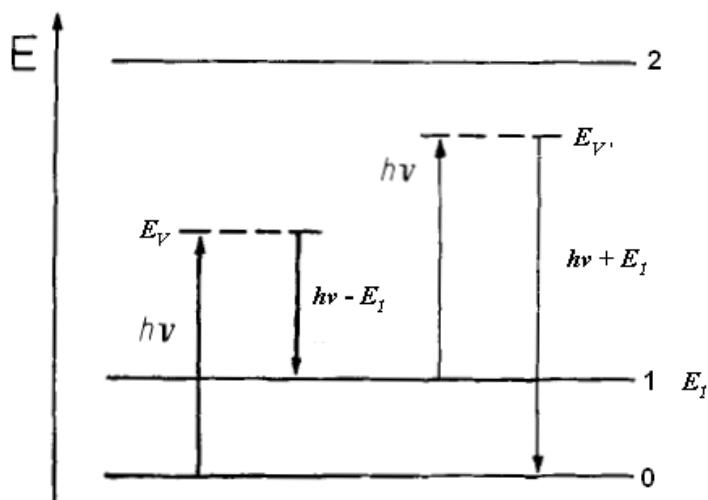


Figura B. 1 – Diagrama esquemático do espalhamento Raman. Lado esquerdo espalhamento Stokes. Lado direito espalhamento Anti-Stokes¹⁶.

O efeito Raman é um efeito não-linear de terceira ordem devido a sua dependência com a polarização da molécula. Visto de maneira clássica, a interação da onda eletromagnética com a molécula ocorre da seguinte forma: o campo elétrico da onda incidente pode induzir um momento de dipolo, pois os elétrons são deslocados da posição de equilíbrio. O dipolo elétrico oscilante pode afetar a amplitude da onda incidente. Parte da energia da onda incidente é perdida durante a interação. Este é o caso do espalhamento Stokes. Caso a amplitude da onda fosse aumentada através da vibração da molécula, tal fato seria o espalhamento Anti-Stokes. Como ocorre a participação de três frequências distintas no processo, temos que este é dependente da polarização não-linear de terceira ordem².

C – Difratomia de raios-X

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mas particularmente na engenharia e ciências de materiais dentre outros.

Os raios-X, ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X.

Se os átomos que geram tal espalhamento estiverem arrançados de maneira simétrica como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. A condição anterior é expressa pela lei de Bragg, dada abaixo:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). A figura C.1 ilustra a difração de raios-X.

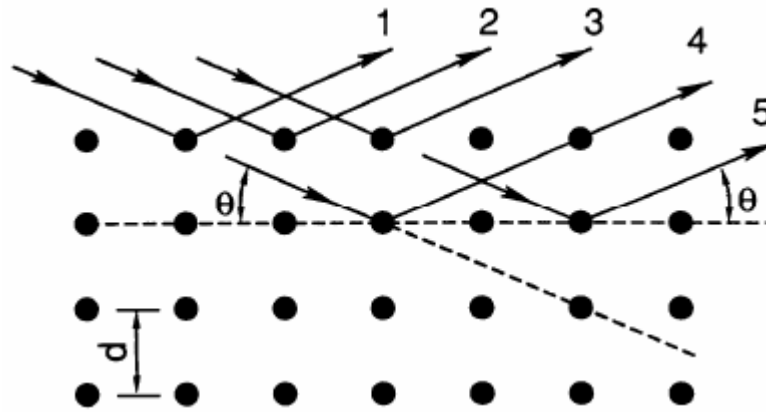


Figura C. 1 – Ilustração da difração de raios-X²⁸.

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos²⁸.

D – Determinação do índice de refração por ângulo de Brewster

Um caso que vamos considerar é a incidência de uma onda eletromagnética cujo campo elétrico polarizado está contido em um plano paralelo ao plano de incidência, como visto na figura D.1. Aplicando as condições de contorno:

$$\epsilon_1 \vec{E}_1 \cdot \hat{n} = \epsilon_2 \vec{E}_2 \cdot \hat{n} \quad (\text{D.1})$$

$$\vec{B}_1 \cdot \hat{n} = \vec{B}_2 \cdot \hat{n} \quad (\text{D.2})$$

$$\vec{E}_1 \cdot d\vec{l} = \vec{E}_2 \cdot d\vec{l} \quad (\text{D.3})$$

$$\hat{n} \times \frac{\vec{B}_1}{\mu_1} = \hat{n} \times \frac{\vec{B}_2}{\mu_2} \quad (\text{D.4})$$

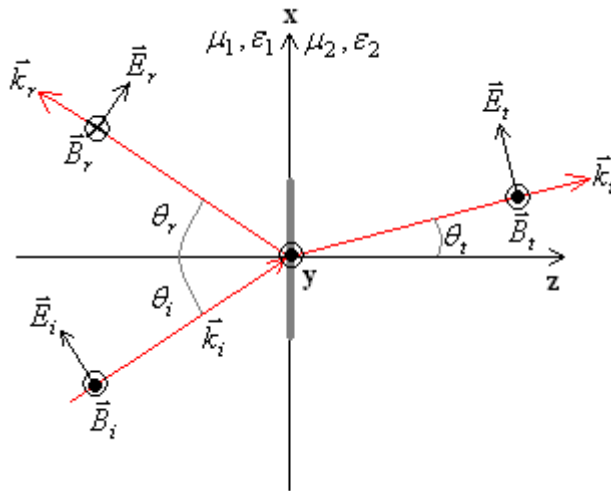


Figura D. 1 - Esquema da propagação de uma onda eletromagnética com campo elétrico paralelo ao plano de incidência¹⁵.

As condições de contorno (D.2) e (D.4) não nos fornece informações válidas, já que estamos analisando o comportamento do campo elétrico entre os dois meios. Da equação (D.1), temos:

$$\epsilon_1(\vec{E}_{0i} + \vec{E}_{0r}) \cdot \hat{k} = \epsilon_2 \vec{E}_{0t} \cdot \hat{k}$$

Em módulo:

$$\epsilon_1(-E_{0i} \sin \theta_i + E_{0r} \sin \theta_r) = \epsilon_2 E_{0t} \sin \theta_t$$

Utilizando a lei de Snell ($n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t$) e considerando $\theta_i = \theta_r$, temos:

$$E_{0i} - E_{0r} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \frac{n_1}{n_2} E_{0t}$$

Lembrando que $\epsilon = \frac{1}{v^2 \mu}$ e $n = \frac{c}{v}$:

$$E_{0i} - E_{0r} = \frac{v_1 \mu_1}{v_2 \mu_2} E_{0t}$$

Chamando $\frac{v_1 \mu_1}{v_2 \mu_2} = \alpha$, vamos obter:

$$E_{0i} - E_{0r} = \alpha E_{0t} \quad (\text{D.5})$$

A próxima condição de contorno é dada por:

$$(\vec{E}_{0i} + \vec{E}_{0r}) \cdot (dx\hat{i} + dy\hat{j}) = \vec{E}_{0t} \cdot (dx\hat{i} + dy\hat{j})$$

A expressão acima se torna, em módulo e usando $\theta_i = \theta_r$:

$$E_{0i} \cos \theta_i + E_{0r} \cos \theta_i = E_{0t} \cos \theta_t$$

$$E_{0i} + E_{0r} = E_{0t} \frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_i}$$

Chamando $\frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_i} = \beta$, vamos obter:

$$E_{0i} + E_{0r} = \beta E_{0t} \quad (\text{D.6})$$

As equações (D.5) e (D.6) formam o sistema de equações:

$$\begin{cases} E_{0i} - E_{0r} = \alpha E_{0t} \\ E_{0i} + E_{0r} = \beta E_{0t} \end{cases}$$

Resolvendo as equações acima para E_{0t} e E_{0r} , vamos obter:

$$E_{0t} = \frac{2}{\alpha + \beta} E_{0i} \text{ e } E_{0r} = \frac{\beta - \alpha}{\beta + \alpha} E_{0i}$$

As equações acima são chamadas equações de Fresnel para a polarização do campo elétrico no plano de incidência. A onda transmitida está em fase com a onda incidente, mas quando o β é menor do que α a onda refletida tem uma defasagem de 180° em relação à onda incidente^{14,15}.

As amplitudes das ondas refletidas e transmitidas dependem do ângulo de incidência, já que pela expressão $\frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_i} = \beta$, temos:

$$\beta = \frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_i} = \frac{\sqrt{1 - \text{sen}^2 \theta_t}}{\cos \theta_i}$$

Utilizando a lei de Snell ($n_1 \text{sen} \theta_i = n_2 \text{sen} \theta_t$), encontramos:

$$\beta = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \text{sen}^2 \theta_i}}{\cos \theta_i}$$

Para incidência normal, temos $\beta = 1$, logo a onda incidente terá o mesmo ângulo da onda transmitida. Analisando a expressão $E_{0r} = \frac{\beta - \alpha}{\beta + \alpha} E_{0i}$, para $\alpha = \beta$, o campo refletido pode se anular, ou seja:

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \text{sen}^2 \theta_B}}{\cos \theta_B}$$

Substituindo $\cos^2 \theta_B = 1 - \text{sen}^2 \theta_B$ e rearranjando os termos da expressão acima, vamos obter:

$$\text{sen}^2 \theta_B = \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2} \quad (\text{D.7})$$

O ângulo θ_B é conhecido como ângulo de Brewster. Quando uma onda linearmente polarizada incide com tal ângulo e o campo elétrico esteja numa direção paralela em relação ao plano de incidência, a onda será totalmente transmitida, não havendo onda refletida¹⁵.

A expressão $\frac{v_1\mu_1}{v_2\mu_2} = \alpha$ pode ser reescrita, multiplicando o numerador e o denominador por c :

$$\alpha = \frac{cv_1\mu_1}{cv_2\mu_2} = \frac{n_2\mu_1}{n_1\mu_2}$$

Quando estamos no limite entre os dois meios em que $\mu_1 \approx \mu_2 \approx \mu_0$ e $\alpha = \frac{n_2}{n_1}$, a equação (D.7) se torna:

$$\text{sen}^2 \theta_B = \frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}$$

Resolvendo algebricamente a equação acima, vamos obter:

$$\text{sen}^2 \theta_B = \frac{n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (\text{D.8})$$

Temos também:

$$1 - \cos^2 \theta_B = \frac{n_2^2}{n_1^2 + n_2^2}$$

Resolvendo a equação acima, vamos obter:

$$\cos^2 \theta_B = \frac{n_1^2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (\text{D.9})$$

Dividindo a equação (D.8) por (D.9), vamos obter então:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_B}{\text{cos}^2 \theta_B} = \frac{n_2^2}{n_1^2}$$

E finalmente:

$$\text{tg} \theta_B = \frac{n_2}{n_1}$$

A equação acima é utilizada para a determinação do índice de refração linear através de um ângulo incidente conhecido como ângulo de Brewster.

Uma explicação para o efeito de polarização quando uma onda eletromagnética incide sobre uma interface entre dois meios com um determinado ângulo de Brewster consiste em dizer que os responsáveis pela onda refletida e transmitida são os elétrons da interface entre os meios. Estes elétrons são forçados pelos campos elétricos incidentes que interagem com eles. Desprezando o campo magnético e considerando apenas o campo elétrico, que é responsável pela transferência de energia entre a onda incidente e o meio, este quando age sobre os elétrons fazendo com que eles oscilem em relação a um ponto de equilíbrio, estando então acelerados. Nesta situação, os elétrons emitem radiação, sendo que esta exibe um comportamento angular tal que na direção de oscilação não ocorre emissão¹⁵. Assim, quando um campo elétrico paralelo ao plano de incidência incide sobre a interface com o ângulo de Brewster, este campo atua sobre os elétrons e produz um movimento diagonal que é responsável pela onda transmitida. Mas como o ângulo entre o feixe refletido e o feixe refratado é de 90° e o ângulo do feixe refletido é igual ao ângulo do feixe incidente, a onda seria refletida em ângulo reto com a onda transmitida, em uma direção que é a direção de vibração dos elétrons. Nessa direção, os elétrons não podem emitir radiação, o que faz com que a onda refletida não seja observada. Esse problema não ocorre quando o campo elétrico é perpendicular ao plano de incidência, uma vez que, haverá movimento dos elétrons numa direção perpendicular ao plano de incidência, o que impede apenas emissão nessa direção¹⁵.

REFERÊNCIAS

- ¹ ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola**, São Paulo, v.esp., p. 9-19, 2001.
- ² CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- ³ ARAÚJO, 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.
- ⁴ ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.54, p.3841-3851, 1932.
- ⁵ SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$** . 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ⁶ CONTI, G. N. et al. Rare-earth doped tungsten tellurite glasses and waveguides: fabrication and characterization. **Journal of Non-crystalline Solids**, Oxford, v.345, p. 343-348, 2004.
- ⁷ PRASAD, N.S. et al. Preform fabrication and drawing of KNbO_3 modified tellurite glass fibers. **Journal of Non-crystalline Solids**, Oxford, v.352, n. 19, p.519-523, 2006.
- ⁸ MONTEIRO, A. A. **Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$** . 2008. 71f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- ⁹ MONTANI, R.A.; LÉVY, M.; SOUQUET, J.L. An electrothermal model for high-field conduction and switching phenomena in $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, Oxford, v.149, n. 3, p. 249-256, 1992.

- ¹⁰ STANWORTH, J. E. Tellurite glasses. **Nature**, London, v.169, p.581-582, 1952.
- ¹¹ MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. TeO₂-BaO-SrO-Nb₂O₅ glasses: a new glass system for waveguide devices applications. **Journal of Non-crystalline Solids**, Oxford, v.341, n. 1-3, p. 86-92, 2004.
- ¹² VILLEGAS, M. A.; NAVARRO, J. M. F. Physcal and structural properties of glasses in the TeO₂-TiO₂-Nb₂O₅ system. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v.27, p. 2715-2723, 2007.
- ¹³ PRAKASH, G. V.; RAO, D. N.; BHATNAGAR, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. **Solid State Communications**, Kidlington, v.119, n. 1, p. 39-44, 2001.
- ¹⁴ REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Foundation of electromagnetic theory**. 4th ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1980.
- ¹⁵ MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2006. v.3, p. 369-443.
- ¹⁶ SHRADER, B. **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications**. Contributors: D. Bougeard. New York: Cambridge, 1995. p. 18-19.
- ¹⁷ MOTT, N. F. **Electrons in glass**. Singapore: Nobel lecture, 1977. p. 403-413.
- ¹⁸ CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos- LTC, 2002. p. 589.
- ¹⁹ AL-ANI, S.K.J.; HOGARTH, C. A.; EL-MALAWANY, R. A. A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, Norwell, v.20, n. 2, p. 661-667, 1985.

- ²⁰ DOW, J. D.; REDFIELD, D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edges. **Physical Review B**, New York, v. 5, n. 2, p. 594-610, 1972.
- ²¹ ABELES, F. **Optical properties of solids**. Amsterdam, North-Holland, 1972. p.277.
- ²² DIMITROV, V.; DIMITRIEV, Y.; ARNAUDOV, M. I.R. Spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, Norwell, v.18, n. 5, p. 1353-1358, 1983.
- ²³ LIN, J.; HUANG, W.; SUN, Z., RAY, C. S.; DAY, D. E. Structure and non-linear optical performance of TeO₂-Nb₂O₅-ZnO glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Oxford, v.336, n. 3, p.189-194, 2004.
- ²⁴ CUEVAS, R. et al. Preparation and characterization of tellurium oxide based glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, v.191, p.107-114, 1995.
- ²⁵ BAHGAT, A. A.; EL-SAMANOUDY, M. M.; SABRY, A. I. Optical and electric properties of binary WO₃-Pb₃O₄ glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 60, n. 12, p. 1921-1931, 1999.
- ²⁶ YOUSEF, El Sayed, et. Al. Optical and acoustic properties of TeO₂/WO₃ glasses with small amount of additive ZrO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 67, n. 8, p. 1649-1655, 2006.
- ²⁷ KAHN, H. **Difração de raios X**. [S.l.: s.n., 2000?]. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acesso em: 22 abr. 2010.