

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO
E TRATAMENTO TÉRMICO DE VIDROS
DO SISTEMA B_2O_3 - SrO - PbO - TiO_2**

Idalci Cruvinel dos Reis

Ilha Solteira - SP

1210001861



unesp





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
"Júlio de Mesquita Filho"

Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE VIDROS DO SISTEMA $B_2O_3 - SrO - PbO - TiO_2$

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Idalci Cruvinel dos Reis

Orientador: Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

Co. lyp 457442
lps 59712

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre pelo programa de pós-graduação em Ciências dos Materiais, área de concentração em física da matéria condensada, pela Universidade Estadual Paulista.

Ilha Solteira – SP
2005

BCpIS - FEIS - UNESP



FICHA CATALOGRÁFICA

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

R375e

Reis, Idalci Cruvinel dos

Estudo das propriedades ópticas em função da composição e tratamento térmico de vidros do sistema B_2O_3 - SrO - PbO - TiO_2 / Idalci Cruvinel dos Reis. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2005
202 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2005

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso

Bibliografia: p. 199-202

1. Espectroscopia de infravermelho. 2. Cristalização. 3. Vidros óticos. 4. Refração. 5. Índice de refração não linear. 6. Vidros - Tratamento térmico.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo das Propriedades Ópticas em Função da Composição e Tratamento Térmico de Vidros do Sistema B2O3 - SrO - PbO - TiO2

AUTOR: IDALCI CRUVINEL DOS REIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS

Faculdade de Física - Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia/MG

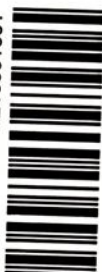
Data da realização: 28 de novembro de 2005.


Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Un 001367207

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
13.03.06	28.04.06
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1661
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Wacapo autor R\$ 10,00	R375e

1210001661



BCpIS - FEIS - UNES

Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Ao Professor Doutor Victor Ciro Solano Reynoso pelo apoio ao longo deste trabalho, apoio esse ao ponto de não medir esforços para contribuir para o desenvolvimento do trabalho, incluindo assistências aos finais de semana feriadados, e outros, sempre passando muito conhecimento regido de segurança nos objetivos traçados.

Agradeço aos meus pais Maria Aparecida dos Reis Cruvinel e Duaci Rodrigues, meus irmãos Íris Cruvinel dos Reis, Marcel Cruvinel dos Reis e Elcivane Aparecida dos Reis por acreditar em meus objetivos e o apoio em todos os momentos.

A Ana Paula Barbosa Guizzardi, pelo ombro amigo, palavras confortantes e o carinho atribuído a mim, e ainda por acreditar em meus objetivos.

Aos professores, Dra. Darcy Hiroe Fujji Kanda, Dr. João Carlos Silos Moraes, Dr. Cláudio Luiz Carvalho, Dr. José Antônio Malmonge, Dr. Keizo Yukimito, Dr. Eudes Borges de Araújo, Dr. Walter Katsumi Sakamoto, Dr. Edinilton Moraes Cavalcante, Dr. Haroldo Naoyuki nagashima, Dr. Hermes Adolfo de Aquino, Dr. Luiz Francisco Malmonge, Dr. Carlos Alberto Picon, Dr. João Manuel Marques Cordeiro, Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho, Dr. Newton Luiz Dias Filho, Dra. Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Dra. Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Dr. Laércio Caetano e Dr. Washigton Luiz Pacheco de Carvalho do departamento de física e química desta unidade pela amizade adquirida ao longo do curso.

Ao professor Dr. Cláudio Kitano do departamento de engenharia elétrica desta unidade por suas sugestões para a conclusão deste trabalho.

Ao Gilberto Antônio Brito por sua presteza na confecção de equipamentos de medidas e amizade adquirida ao longo do curso.

Aos servidores, Rosimery Galana Gerlin, Elza Coletti dos santos, Nancy de Fátima Vilela Torres, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Onilda Oliveira Akasaki, Maria de Fátima Sabino, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Terezinha Alves de Souza, Neide Aparecida Palombo da Silva, Erlon

Batista Nogueira, Antonio César Garcia Torres e Levi Jacinto Vieira Junior pelo atendimento quando se fez necessário.

Aos amigos e colegas de curso, Giovana, Fabiane, Willian, Raphael, Nilcyneia, Joelson, Bacus, Fábio, Antonio Rafael, Renato, Cleber, Elio, Cristiano, Denise, Luiz Henrique, Reginaldo, Michela, Renata, Alailson, Erick, Salmo, Roberto Fujino, márcio, Rudi, Moisés, Egiane, Patrine, Vabson, Fernanda, Nair, Leandro pelos bons momentos de convivência.

Aos professores de graduação Célio Ignácio, Nagib Yassin, Tércio, João Pires, Marcos, Ariovaldo e Gláucia pela amizade e incentivo.

Aos colegas de trabalho Milton Bernardes, Júlio Ivo e demais professores e colegas da Faculdade Almeida Rodrigues.

Ao Fabiano Melo Moreira por suas contribuições em muitos desenhos deste trabalho.

A Marta Régia Machado de Lima por seu grande apoio e incentivo.

Aos meus familiares avós, tios, tias, primos e colegas que sempre torceram por mim.

A Faculdade Almeida Rodrigues pelo apoio Financeiro.



RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados da caracterização do sistema vítreo $B_2O_3 - SrO - (50-x)PbO - xTiO_2$ com $x = 10, 15, 20, 25$ e 30 mol%. Os vidros foram sintetizados no laboratório de vidros e cerâmicas do departamento de física e química da UNESP, Campus de Ilha Solteira. Estes vidros se apresentaram homogêneos e com uma cor amarelada característica de vidros com chumbo e titânio.

A partir das medidas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no uv-visível, difratometria de raios-X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e da densidade analisamos a natureza estrutural e a mudança das propriedades em função da composição e da temperatura e tempos de tratamento térmico.

Uma propriedade fundamental para o estudo destes vidros foi a determinação experimental da dispersão dos índices de refração para o estudo das propriedades ópticas, os valores variam entre 1,68 a 1,98. Estas permitiram determinar parâmetros importantes como gap Sellmeier, energia de dispersão, a refração molar. Estes resultados são depois relacionados com o modelo de ligação de orbitais para fazer a estimativa do coeficiente do índice de refração não linear (n_2), parâmetro importante que caracteriza as propriedades ópticas não lineares no vidro. Estas indicam valores de 50 a 250 vezes maiores que de vidros de sílica. As medidas foram realizadas em amostras sem tratamento térmico e naquelas induzidas a nucleação e cristalização.

As medidas de difratometria de raios-X, verificaram que todos os vidros são amorfos em todas as composições e que os tratamentos térmicos induziram a cristalização. Através das medidas de DSC verificamos o comportamento da temperatura de transição vítrea dos vidros (T_g) que conforme a razão TiO_2/PbO variam de $517^\circ C$ até $564^\circ C$.

As medidas no uv-visível permitiram avaliar os parâmetros relacionados à energia da banda proibida, conforme a razão molar atinge o valor maior de 3,29 eV e o menor de 2,7 eV. Verificamos que os vidros tratados termicamente nestas medidas mostram a formação de bandas de absorção principalmente quando temos maiores quantidades molares de PbO e pode ser monitorada a transformação dos vidros conforme o tempo de tratamento térmico. É verificado que a energia da banda proibida sofre modificação com o tratamento térmico.

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi relevante pelo fato de possibilitarmos a identificação dos possíveis modos vibracionais relacionados principalmente com ligações B-O, $\nu_{as}(BO_4)$, (B-O-B) e dos outros componentes do vidro.

Os dados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização destes vidros são discutidos em função da composição e do tratamento térmico, onde as medidas experimentais dos índices de refração são importantes para a caracterização óptica.

Abstract

In this work were characterized the B_2O_3 - SrO - $(50-x)PbO$ - $xTiO_2$ glass system with $x = 10, 15, 20, 25$ and 30 mol%. The glasses were synthesized in glass ceramic laboratory of the physics and chemistry department of the Campus Ilha Solteira, UNESP. These glasses are homogeneous with yellowish characteristic color of the lead and titanium oxide glasses.

Infrared and uv-visible spectroscopy, X ray diffractometry (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and relative density measurements were analyzed the structural and optical properties in function of changes in the TiO_2/PbO molar ratio composition due to different times and temperatures.

For the optical properties study of these glasses, the experimental determination of the refractive index it was fundamental. The values are in the range $1,68$ to $1,98$. These allowed determining important optical parameter as gap Sellmeier, dispersion energy and the molar refraction. These results can be related with the bond orbital model for to approach of non linear coefficient refractive index (n_2), important parameter that characterizes the non linear optical properties in the glass. The obtained values are around 50 to 250 times greater than of silica glasses values. Measures were performed in samples without and with thermal treatment. In the last case the thermal treatment is important for the nucleation and crystallization.

The X ray diffractometry measures may shown if the glasses are amorphous in all compositions and that the thermal treatments induced the crystallization. Through DSC's measures verified that the behavior of the glass transition temperature (T_g) with increase the reason TiO_2/PbO is in the range of 521 °C to 564 °C.

The measures in uv-visible allowed to evaluate the parameters related to the band gap energy of $3,29$ eV of major value and the minor value of $2,7$ eV. The uv-vis measurements of the glasses with thermal treatment show the absorption bands which it has major quantities the PbO molar composition and also can be monitored the glass transformation as function of the time of thermal treatment. It is verified that the band gap energy is dependent of the thermal treatment.

The infrared spectroscopic technique was important by the fact to enable the possible identification the net vibration modes related mostly with bond $B - O$, $\nu_{as}(BO_4)$, $(B - O - B)$ and of the other glass components.

The data obtained through the different characterization techniques of these glasses are argued regarding the composition and of the thermal treatment, where the linear refractive index experimental measures are important for the optical application.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Campo elétrico e magnético numa onda eletromagnética harmônica.....	23
Figura 1.2: Representação do deslocamento da nuvem eletrônica diante de um campo elétrico aplicado.....	27
Figura 1.3: Sinal de segunda ordem.....	33
Figura 1.4: Sinal terceira ordem	33
Figura 1.5: (a) interferômetro, (b) acoplador, (c) Fabri Perot, (d) modulação via efeito Kerr.....	39
Figura 1.6: Cristal de SiO_2	41
Figura 1.7: Vidro de SiO_2	41
Figura 1.8: Estrutura Tetraédrica SiO_2 intacta.....	41
Figura 1.9: – Vidro de SiO_2 acrescentado de um modificador de rede Na^+	42
Figura 1.10: – Ruptura da ponte Si – O – Si pelo óxido modificador Na_2O	42
Figura 1.11: – Vidro multicomponente (dopado).....	42
Figura 1.12: – Esquema de alguns números de coordenação que podem ocorrer em algumas estruturas vítreas.....	43
Figura 2.1: Variação do volume em função da temperatura.....	52
Figura 2.2: Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos.....	55
Figura 2.3: Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em boratos.....	56
Figura 2.4: Diagrama esquemático da separação de fase abaixo as temperatura de liquidus, em um sistema binário A-B: 1- curva de liquidus, 2 – temperatura crítica, 3 – linha binodal, 4 inha espinodal, 5 – decomposição espinodal, 6 – nucleação e separação de fases separadas.....	63
Figura 2.5: Dependência da energia livre, G , sobre composições em sistemas binários A -B para temperatura T_f	63
Figura 2.6: Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento da composição X.....	64
Figura 2.7: Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento da composição Y.....	64
Figura 2.8: Desenvolvimento do perfil de concentração durante o crescimento de uma fase nucleada: A – Momento do aparecimento de uma flutuação em concentração.....	65
Figura 2.9: Desenvolvimento do perfil de concentração durante o crescimento por decomposição espinodal.....	65
Figura 2.10: Desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo de maturação Ostwaldian.....	66
Figura 3.1: Fases do processo de fusão dos vidros.....	73
Figura 3.2: Esquema para descrever os passos no estudo dos sistemas vítreos.....	75
Figura 3.3: Esquema resumindo DSC e DTA, desde T_g até temperatura de fusão (T_m).....	77
Figura 3.4: espectro característico de análise térmicas realizadas em vidros	79
Figura 3.5: Ilustração da lei espalhamento de Bragg.....	80
Figura 3.6: Espectrofotômetro CARY Varian 50 conc, utilizado para realizar as medidas de UV-Vis.....	82

Figura 3.7: Análise da condição de Brewster.....	88
Figura 3.8: Esquema do arranjo experimental para as medidas do índice de refração.....	89
Figura 3.9: Fotos do equipamento de medidas.....	90
Figura 3.10: Curva de intensidade luminosa versus ângulo de incidência.....	92
Figura 3.11: Diferentes regiões de absorção.....	93
Figura 3.12: Ajustes dos parâmetros E_s e E_d	97
Figura 3.13: Dispersão dos índices de refração	98
Figura 3.14: Ajuste do parâmetro E_l	99
Figura 3.15: Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferentes em (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado.....	107
Figura 3.16: Densidade de estados $N(E)$ e mobilidade μ em função da energia.....	108
Figura 3.17: Coeficiente de absorção em função de energia.....	109
Figura 3.18: Ajuste da energia de separação óptica.....	111
Figura 3.19: Ajuste da energia da banda da cauda.....	112
Figura 4.1: Dados de DSC em função da razão TiO_2/PbO	114
Figura 4.2: Espectros de raios X em função da razão TiO_2/PbO	115
Figura 4.3: Espectros de transmitância IR em função da razão TiO_2/PbO	117
Figura 4.4: Transmitância em lâminas no IV e espectro de corte da absorção de cada composição.....	118
Figura 4.5: Espectro de UV-Vis em função da razão TiO_2/PbO	119
Figura 4.6: Dispersão dos índices de refração em função da razão TiO_2/PbO	120
Figura 4.7: Índice de refração para as diferentes razões TiO_2/PbO para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$	121
Figura 4.8: Índice de refração para as diferentes razões TiO_2/PbO para $\lambda = 1500 \text{ nm}$	122
Figura 4.9: Densidade aparente em função da razão TiO_2/PbO	122
Figura 4.10: Refração molar em função da razão TiO_2/PbO para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$	123
Figura 4.11: Refração molar em função da razão TiO_2/PbO para $\lambda = 1500 \text{ nm}$	124
Figura 4.12: Parâmetro de Sellmeier E_s em função da razão TiO_2/PbO	125
Figura 4.13: Parâmetro de Sellmeier E_d em função da razão TiO_2/PbO	125
Figura 4.14: Parâmetro de Sellmeier E_l em função da razão TiO_2/PbO	126
Figura 4.15: Energia da banda proibida e energia da cauda em função da razão TiO_2/PbO	127
Figura 4.16: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$	129
Figura 4.17: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$	129
Figura 4.18: Transmitância no IV, para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	131
Figura 4.19: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 30 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	133
Figura 4.20: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 50 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	134

Figura 4. 21: Medidas de transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	135
Figura 4.22: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$	136
Figura 4.23: Índice de refração para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	137
Figura 4.24: Índice de refração para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	138
Figura 4.25: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	139
Figura 4.26: Refração molar com tratamento térmico $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$	139
Figura 4.27: Refração molar para com tratamento térmico, $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$	140
Figura 4.28: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	141
Figura 4.29: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	142
Figura 4.30: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	143
Figura 4.31: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	144
Figura 4.32: Transmitância no IV, para diferentes tempos de tratamento em 540°C para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	145
Figura 4.33: Difratometria de raios X para vidro tratado em 540°C por diferentes tempos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	147
Figura 4.34: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 30 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	148
Figura 4.35: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 40 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	149
Figura 4.36: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 50 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	151
Figura 4.37: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	152
Figura 4.38: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	153
Figura 4.39: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	153
Figura 4.40: Índice de refração para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	154
Figura 4.41: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	155

Figura 4.42: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	156
Figura 4.43: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	156
Figura 4.44: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	158
Figura 4.45: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	159
Figura 4.46: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	160
Figura 4.47: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	160
Figura 4.48: Transmitância no IV, para diferentes tempos de tratamento em 550°C para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	162
Figura 4.49: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	163
Figura 4.50: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,66$	164
Figura 4.51: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	165
Figura 4.52: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	165
Figura 4.53: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	167
Figura 4.54: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,66$	167
Figura 4.55: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,66$	168
Figura 4.56: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	169
Figura 4.57: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	170
Figura 4.58: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	171
Figura 4.59: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	172
Figura 4.60: Transmitância no IV, para diferentes tempos de tratamento em 565°C para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	173
Figura 4.61: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	175

Figura 4.62: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,00$	176
Figura 4.63: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	177
Figura 4.64: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	177
Figura 4.65: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	178
Figura 4.66: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,00$	179
Figura 4.67: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,00$	179
Figura 4.68: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	180
Figura 4.69: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	181
Figura 4.70: Coeficiente do índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	182
Figura 4.71: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	183
Figura 4.72: Transmitância no IV, para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	184
Figura 4.73: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	186
Figura 4.74: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,50$	187
Figura 4.75: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	187
Figura 4.76: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	188
Figura 4.77: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	189
Figura 4.78: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,50$	190
Figura 4.79: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,50$	190
Figura 4.80: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	191
Figura 4.81: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	192

Figura 4.82: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$193

Figura 4.83: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$194

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Algumas propriedades dos vidros à base de óxidos.....	54
Tabela 3.1: Procedência dos principais componentes utilizados nas preparações das amostras.....	69
Tabela 3.2: Composições molares dos vidros preparados	71
Tabela 3.3: Temperatura de transição vítrea das diferentes composições.....	78
Tabela 3.4: Temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) para as diferentes composições.....	78
Tabela 4.1: Medidas de Infravermelho TiO_2/PbO	116
Tabela 4.2: Valores dos parâmetros ópticos em função da razão TiO_2/PbO	128
Tabela 4.3: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes razões TiO_2/PbO	130
Tabela 4.4: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$	132
Tabela 4.5: Índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$	137
Tabela 4.6: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$	142
Tabela 4.7: Coeficiente do índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$	144
Tabela 4.8: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	146
Tabela 4.9: Formação de fases cristalinas com diferentes tratamentos térmicos, para razões $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ e $0,43$	150
Tabela 4.10: Índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	154
Tabela 4.11: Energia da banda proibida e a energia da cauda das bandas de Urbach para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$	158
Tabela 4.12: Coeficiente do Índice de refração não linear para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$	161
Tabela 4.13: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$	162
Tabela 4.14: Índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,66$	166
Tabela 4.15: Dados da energia da banda proibida e cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,66$	170
Tabela 4.16: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,66$	172
Tabela 4.17: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	174
Tabela 4.18: Índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,00$	178
Tabela 4.19: Dados da energia da banda proibida e cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,00$	181
Tabela 4.20: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$	183
Tabela 4.21: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	185
Tabela 4.22: Índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=1,50$	188

Tabela 4.23: Dados da energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	191
Tabela 4.24: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$	194

Sumário

Capítulo I.....	21
1.0 - Introdução.....	21
1.1 - Interação da luz com o meio.....	22
1.1.1 - Natureza da luz.....	22
1.1.2 - A propagação da luz através de um meio óptico linear.....	24
1.1.3 - A Interação da luz com o meio óptico.....	25
1.1.4 - A Interação dipolar eletrônica.....	26
1.1.5 - A Polarização macroscópica e as propriedades do meio óptico.....	27
1.1.6 - Descrição geral das propriedades do meio óptico.....	29
1.1.7 - Relação da polarização não linear com as propriedades do meio.....	30
1.1.8 - A Polarização Não Linear.....	31
1.1.9 - Interação de ondas com uma única frequência	32
1.1.10 - A Modulação do Índice de Refração	34
1.1.10.1 - A Contribuição da Polarização Não Linear até Terceira Ordem.....	34
1.1.11 - A Polarização não linear de um meio isotrópico (caso de um vidro óptico).....	36
1.1.12 - Aplicação do n_2 em guias de onda.....	38
1.1.13 - Formas como a luz interage com o meio óptico.....	40
1.1.13.1 - No caso não ressonante.....	40
1.1.13.2 - No caso ressonante.....	40
1.1.14 - As estruturas do nosso meio óptico (vidros).....	40
1.1.15 - Proposta de trabalho e o estudo de propriedades ópticas.....	44
Capítulo II.....	45
2.0 - Breve histórico do vidro.....	45
2.1 - Como são definidos os vidros.....	49
2.1.1 - Transição Vítrea.....	50
2.2 - Fusão e obtenção de vidros.....	51
2.2.1 - Fusão do vidro	51
2.3 - Obtenção de vidros a base dos óxidos.....	53
2.4 - A obtenção de vidros a base dos boratos e sua disposição para a formação de vidros.....	54
2.5 - Cinética de Transformação no Resfriamento.....	56

2.6 - Cinética de Formação dos Vidros	57
2.6.1 - Nucleação.....	57
2.6.2 - Crescimento.....	59
2.6.3 - Condição para Formar Vidros.....	60
2.3 - A Transformação Estrutural dos Vidros.....	62
Capítulo III.....	68
3.0 - Experimental: materiais e métodos.....	68
3.1 - Matriz vítrea	68
3.2 - Composições	71
3.2.1- Processo de obtenção do vidro.....	72
3.2.1.1 - <i>Descrição do processo de fusão</i>	73
3.2.1.2 - <i>Esfriamento e Moldagem</i>	74
3.2.1.3 - <i>Limpeza do Cadinho</i>	74
3.2.1.4 - <i>Preparação de Amostras (Pó e lâminas)</i>	75
3.3 - Regiões de Tratamento Térmico nos Vidros	76
3.4 - Temperatura de Tratamento Térmico.....	77
3.4.1 - Tratamento Térmico das Amostras	77
3.5 - Técnicas de Caracterização Empregadas.....	78
3.5.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	78
3.5.2 - Difractometria de Raios-X.....	79
3.5.3 - Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	81
3.5.4 - Espectroscopia UV –Vis.....	82
3.5.5 - Densidade	83
3.5.5.1 - Determinação Experimental da Densidade.....	84
3.5.6 - Dispersão dos Índices de Refração.....	85
3.5.6.1 - Os Índices de Refração.....	85
3.5.6.2 - Medidas do Índice de Refração pelo Método do Ângulo de Brewster.....	87
3.5.6.3 - O Sistema de Medida Implementada.....	89
<i>Fontes de Luz</i>	89
<i>Diafragma</i>	89
<i>Lente</i>	89
<i>Polarizador</i>	89
<i>Goniômetro</i>	89

<i>Porta amostras</i>	90
<i>Braço de suporte</i>	90
<i>Sistema de engrenagens</i>	90
Caixa de detecção.....	90
Multímetro.....	90
3.5.6.4 - Metodologia da Medição.....	91
3.6 - Avaliação das Propriedades dos Vidros	92
3.6.1 - Relações Teóricas e Empíricas Entre o Índice de Refração e o Comprimento de Onda.....	92
3.6.2 - Os Modelos Propostos.....	93
3.6.2.1 - Modelo de Dispersão de Sellmeier.....	93
3.6.2.2 - Modelo de dispersão de Wemple.....	95
3.6.3 - Relação dos Parâmetros E_0 , E_d e E_L , com os Parâmetros Medíveis dos Materiais.....	96
3.6.4 - Avaliação dos Parâmetros da Equação de Dispersão.....	96
3.6.4.1 - Para o caso da Região UV-vis e Infravermelho próximo.....	96
3.6.4.2 - Para o caso da Região do Infravermelho.....	98
3.6.4.3 - Relações Teóricas para a Avaliação dos Parâmetros para um Vidro Multicomponente.....	99
3.6.5 - Refração Molar.....	100
3.6.6 - Parametrização de n_2	102
<i>Modelo de C.C. Wang</i>	102
<i>Modelo BGO.(Boling e Owyong)</i>	103
<i>Modelo de Lines</i>	104
3.6.7 - Absorção e Densidade de Estados em Vidros.....	106
3.6.8 - Avaliação Experimental da Energia de Separação das Bandas (“gap óptico”)	111
3.6.9 - Avaliação da Energia da Cauda das Bandas.....	111
Capítulo IV.....	113
4.0 - Resultados e Discussões	113
4.1 - Resultados em Função das Composições	113
4.1.1 - Medidas Térmicas (DSC).....	113
4.1.2 - Medidas de Raios X.....	114
4.1.3 - Medidas de Transmittância (FTIR).....	115

4.1.3.1 - Medidas de Infravermelho pó (FTIR).....	115
4.1.3.2 - Medidas de Infravermelho Lâminas (FTIR).....	117
4.1.4 - Medidas de UV-vis.....	118
4.1.5 - Índice de Refração.....	119
4.1.6 - Medidas de Densidade Aparente.....	122
4.1.7 - Variação da Refração Molar.....	123
4.1.8 - Variação das Propriedades pelos Parâmetros E_s , E_d e E_l do Modelo de Transições eletrônicas	124
4.1.9 - Energia da Banda Proibida Óptica e Energia da Cauda	126
4.1.9.1 - Energia da Banda Proibida Óptica.....	126
4.1.9.2 - Energia da Cauda	127
4.1.10 - Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2	128
4.2 - Resultados dos Diferentes Tratamentos Térmicos para cada Composição.....	131
4.2.1 - Tratamento Térmico em 530°C da Composição 18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 40PbO + 10TiO ₂	131
4.2.1.1 - Medidas de Infravermelho Pó (FTIR).....	131
4.2.1.2 - Medidas de Raios X.....	133
4.2.1.3 - Medidas de Transmitância UV – Vis.....	135
4.2.1.4 - Medidas do Índice de Refração.....	136
4.2.1.5 - Densidade Aparente e Refração Molar.....	138
4.2.1.6 - Parâmetros.....	140
4.2.1.6.1 - Energia da Banda Proibida.....	140
4.2.1.6.2 - Energia da Cauda das Bandas.....	141
4.2.1.6.3 - Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d	142
4.2.1.7 - Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2	143
4.2.2 - Tratamento Térmico em 540°C da Composição 18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 35PbO + 15TiO ₂	145
4.2.2.1 - Medidas de Infravermelho Pó (FTIR).....	145
4.2.2.2 - Medidas de Raios X.....	147
4.2.2.3 - Medidas de Transmitância UV – Vis.....	151
4.2.2.4 - Medidas do Índice de Refração.....	152
4.2.2.5 - Densidade Aparente e Refração Molar.....	155
4.2.2.6 - Parâmetros.....	157

4.2.2.6.1 - Energia da Banda Proibida.....	157
4.2.2.6.2 - Energia da Cauda das Bandas.....	157
4.2.2.6.3 - Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d	158
4.2.2.7 - Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2	159
4.2.3 - Tratamento Térmico em 550°C da Composição	
18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 30PbO + 20TiO ₂	161
4.2.3.1 - Medidas de Infravermelho Pó (FTIR).....	161
4.2.3.2 - Medidas de Transmittância UV – Vis.....	163
4.2.3.3 - Medidas do Índice de Refração.....	164
4.2.3.4 - Densidade Aparente e Refração Molar.....	166
4.2.3.5 - Parâmetros	168
4.2.3.5.1 - Energia da Banda Proibida.....	168
4.2.3.5.2 - Energia da Cauda das Bandas	169
4.2.3.5.3 - Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d	170
4.2.3.6 - Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2	171
4.2.4 - Tratamento Térmico em 565°C da Composição	
18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 25PbO + 25TiO ₂	173
4.2.4.1 - Medidas de Infravermelho Pó (FTIR).....	173
4.2.4.2 - Medidas de Transmittância UV – Vis.....	175
4.2.4.3 - Medidas do Índice de Refração.....	176
4.2.4.4 - Densidade Aparente e Refração Molar.....	178
4.2.4.5 - Parâmetros.....	180
4.2.4.5.1 - Energia da Banda Proibida.....	180
4.2.4.5.2 - Energia da Cauda das Bandas.....	180
4.2.4.5.3 - Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d	181
4.2.4.6 - Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2	182
4.2.5 - Tratamento Térmico em 575°C da Composição	
18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 20PbO + 30TiO ₂	184
4.2.5.1 - Medidas de Infravermelho Pó (FTIR).....	184
4.2.5.2 - Medidas de Transmittância UV – Vis.....	185
4.2.5.3 - Medidas do Índice de Refração.....	186
4.2.5.4 - Densidade Aparente e Refração Molar.....	188
4.2.5.5 - Parâmetros	190
4.2.5.5.1 - Energia da Banda Proibida.....	190

4.2.5.5.2 - Energia da Cauda das Bandas.....	191
4.2.5.5.3 - Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d	192
4.2.5.6 - Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2	192
Capítulo v.....	195
5.0 - Conclusões.....	195
5.1 - Medidas de Raios X.....	195
5.2 - Nas Medidas Térmicas.....	196
5.3 - As Medidas de Absorção Óptica.....	196
5.4 - Medidas de Infravermelho.....	196
5.6 - Medidas de Dispersão dos Índices de Refração.....	197
5.7 - Estimativas do Coeficiente não Linear.....	197
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	197
Referências	199

Capítulo I

1.0 Introdução

O vidro é um excelente material óptico linear, é isotrópico e tem uma alta transparência numa grande faixa espectral, em geral, os vidros são materiais importantes para todos os estudos na óptica seja linear ou não linear. Como meio óptico linear podem ser conformados como *dispositivos ópticos (meios ópticos) passivos* que ajudam a guiar a luz sem modificar essencialmente as suas propriedades, principalmente a sua frequência, como exemplos, temos lentes, espelhos, prisma, janelas, guia de onda e outros.

Os princípios bem como os fundamentos da óptica linear são bem mais conhecidos que os da óptica não linear e estão de modo geral bem esclarecidos e na atualidade servem de suporte da indústria e tecnologia do material óptico (vidros, polímeros e cristais).

Atualmente as pesquisas estão voltadas para os vidros que atuem de *forma ativa na condução da luz*, ou seja, *o meio vítreo deve atuar modificando algumas das propriedades da luz incidente*. Esta forma de interação pode ser conseguida via os fenômenos ópticos não lineares. Podem-se modificar algumas propriedades da onda de luz que atravessa o vidro e na interação, por exemplo, mudar a sua frequência e outras propriedades.



Nesse caminho, desde 1960 vidros dopados com terras raras têm sido usados como meios ativos e hospedeiros dos íons Nd^{3+} para geração do laser de Er^{3+} usados em amplificadores de fibra óptica, e outros. O interesse hoje em dia é produzir dispositivos ópticos, como vários tipos de guias de onda, construídos baseados nas propriedades ópticas não lineares do material. Desta forma, o feixe de luz que atravessa o meio ativo terá um comportamento diferenciado.

A pesquisa é voltada à procura de novos materiais ópticos em geral, particularmente, os vidros ópticos¹. Uma das aplicações dos vidros neste campo são por exemplo para os processos de modulação e de comutação da luz (chaveamento totalmente óptico), que servem de base para as aplicações na área de comunicações e outras.

A utilização dos vidros na óptica não linear se dá através da modulação do seu índice de refração, devido a isto, na teoria aparece o coeficiente óptico do índice de refração não linear n_2 que quantifica a resposta do meio não linear na interação com a luz. Para entendermos a relação dos índices de refração do material com suas propriedades ópticas faremos um breve resumo sobre os fundamentos da interação da luz com o meio óptico.

1.1 Interação da Luz com o Meio

Para podermos entender como são produzidos os efeitos ópticos nos vidros vamos nos basear em alguns dos modelos existentes a respeito.

1.1.1 Natureza da Luz

A existência de ondas eletromagnéticas foi inicialmente uma proposta teórica derivada das equações de Maxwell. Mas, o primeiro cientista a demonstrar experimentalmente a irradiação de ondas que viajam no espaço livre devido às oscilações elétricas e magnéticas foi Hertz. Posteriormente verificou-se que a luz também é de natureza ondulatória.

Então, a primeira questão a assinalar é que a luz é uma onda eletromagnética cuja natureza é a oscilação transversal de campos elétricos e magnéticos na direção de propagação. A direção de propagação é resolvida pelas equações de Maxwell.



Vemos que a onda eletromagnética é composta de duas ondas acopladas: a onda elétrica e a onda magnética que variam no domínio do espaço e do tempo, esquematicamente representado na figura 1.1.

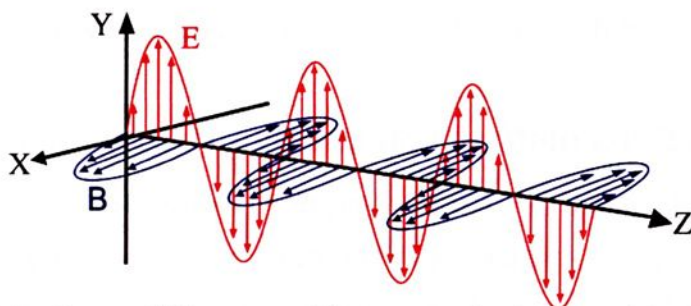


Figura 1.1: – Campo elétrico e magnético numa onda eletromagnética harmônica

Estas ondas podem ser descritas como ondas planas em termos de funções harmônicas de oscilação de um campo elétrico ($\vec{E}$) que oscila na direção Y ou de funções harmônicas de oscilação de um campo magnético ($\vec{B}$), que oscila na direção X e as ondas viajam na direção Z. As funções harmônicas podem ser escritas como:

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 \text{sen}(kz - \omega t) \hat{i} \text{ c/ou } \vec{B}(z,t) = \vec{B}_0 \text{sen}(kz - \omega t) \hat{i} \quad (1.1)$$

As duas descrições são equivalentes. O campo elétrico oscila no plano zy e o campo magnético no plano zx , esse corresponde a uma onda plana que está polarizada linearmente. O plano de polarização por definição corresponde ao plano de oscilação do campo elétrico; nesse caso será o plano zy ; os parâmetros envolvidos são:

$\vec{E}_0$ a amplitude do campo elétrico;

$\vec{B}_0$ a amplitude do campo magnético;

$v = \omega / k$ a velocidade de fase;

$\lambda = 2\pi / k$ o comprimento de onda;

$\omega = kc$ a frequência.

onde:

c é a velocidade da luz no vácuo.

É fácil verificar que as soluções das equações de onda levam à relação $E = cB$, de onde podemos inferir que, para a descrição da interação apenas precisamos de uma função harmônica em termos de E ou de B . O nosso interesse é a descrição da oscilação do campo elétrico que transporta a onda.

1.1.2 A Propagação da Luz Através de um Meio Óptico Linear

A propagação da onda eletromagnética através de um meio caracterizado por uma permissividade elétrica relativa ε , é descrita pela equação geral da onda derivada das equações de Maxwell:

$$\nabla^2 \vec{E} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{E} = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.2)$$

onde:

c é a velocidade da luz;

ε é permissividade elétrica relativa do meio;

∇^2 é o operador Laplaciano.

A equação (1.2) relaciona o tempo e espaço do campo elétrico da luz, através da resposta do material caracterizada pela permissividade elétrica do material ε . É portanto, de fundamental importância para o entendimento da interação do campo com o meio. Para o caso de uma onda plana ilimitada se movimentando apenas na direção z , a equação (1.2) é simplificada para:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = -\frac{\varepsilon \partial^2 \vec{E}}{c^2 \partial t^2} \quad (1.3)$$

Uma solução para a equação acima é uma onda viajando na direção z com o campo elétrico oscilando na direção x ou y e com um fator de fase arbitrário:

$$\vec{E}(z, t) = \frac{1}{2} (\vec{E}^{(0)} e^{i(\omega t - kz)} + \vec{E}^{*(0)} e^{-i(\omega t - kz)}) \quad (1.4)$$

Equivalentemente, como uma oscilação harmônica na forma:

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}^{(0)} \cos(\omega t - kz) \quad (1.5)$$

onde:

$E^{(0)}$ é definido como a amplitude do campo;

$k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda relacionado pela equação (1.6), com a frequência e a constante elétrica na forma:

$$k^2 = \frac{\epsilon \omega^2}{c^2} \quad (1.6)$$

A velocidade de fase da onda no meio é $v = \frac{d\omega}{dk}$. Usando a relação $\epsilon = n^2$ na equação (1.6), temos:

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad (1.7)$$

e

$$v = \frac{c}{n} \quad (1.8)$$

Portanto, a velocidade de propagação da onda no meio óptico é menor do que no vácuo, sendo o fator de redução o valor do índice de refração n do meio.

Na descrição acima o índice de refração n do meio óptico linear é independente da intensidade do campo, porém caracteriza a propriedade do meio relacionando a velocidade da onda no vácuo com a velocidade da onda no meio.

1.1.3 A Interação da Luz com o Meio Óptico

A propagação da onda de luz através do meio óptico, caracterizado pela sua permissividade elétrica (ϵ) deve ser discutida para um completo entendimento de como ocorre da interação da luz com o meio. Esta interação é totalmente descrita pelas equações de Maxwell. Mas convém ressaltar que uma discussão detalhada sobre o assunto é ampla e complexa.

Podemos, portanto, assumir que o meio (vidro) é isolante e não magnético e que o resultado da interação da onda de luz com o meio, é a polarização do meio óptico. Mas devido à frequência de oscilação do campo eletromagnético, o meio óptico responde principalmente com a polarização dos núcleos e elétrons dos átomos formando *dipolos oscilantes*, é daí que a interação da luz com o meio caracteriza-se como elétrica dipolar. Esta interação é também válida para íons e moléculas onde o comprimento de onda da luz é grande comparada com a dimensão dos elementos (meio) que estão sendo polarizados.

1.1.4 A Interação Dipolar Eletrônica.

Um meio molecular tal como, cristais inorgânicos, orgânicos ou sólidos amorfos, geralmente não são condutores nem magnéticos. Os elétrons são encontrados normalmente dentro de uma região próxima aos núcleos. Para esse tipo de meio a interação da luz pode geralmente ser estudada dentro dos fundamentos dos materiais dielétricos submetidos a um campo elétrico. Essa colocação é algumas vezes relacionada como a aproximação dipolar, desde que, a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo aplicado seja prontamente aproximada pela formação de um dipolo induzido.

Em geral, para um sistema de cargas elementares colocadas numa região do espaço, a aplicação do campo elétrico polariza a molécula no meio, deslocando-a da sua posição de equilíbrio, e induzindo um momento dipolar μ_{ind} dado por:

$$\vec{\mu}_{ind} = -e\vec{r} \quad (1.9)$$

onde:

e é a carga eletrônica;

r é o deslocamento induzido pelo campo elétrico.

Para um átomo livre, o centro de gravidade da distribuição dos elétrons como um todo coincide com a posição dos núcleos, figura 1.2a. Neste caso, temos a ausência de um momento dipolar devido a fato do campo elétrico externo ser zero. Quando o campo elétrico é aplicado, o campo tende a



deslocar o centro de gravidade dos elétrons para longe dos núcleos resultando num momento dipolar figura 1.2 b.

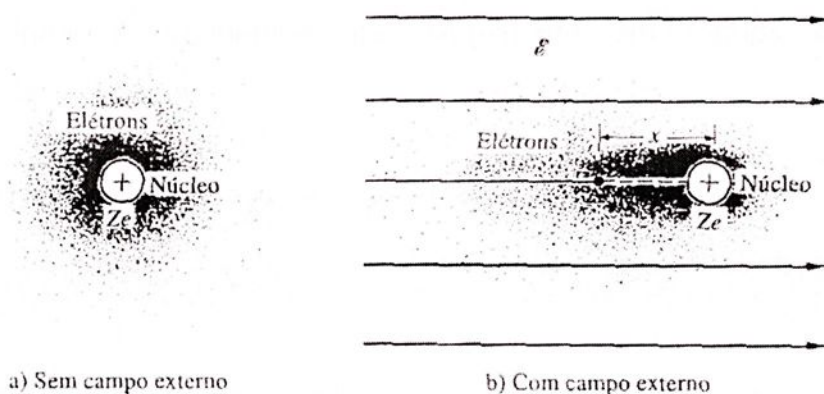


Figura 1.2: Representação do deslocamento da nuvem eletrônica diante de um campo elétrico aplicado.²

Conseqüentemente, as forças elétricas de atração entre os núcleos e elétrons tendem a evitar o aparecimento do momento dipolar no átomo então os elétrons são deslocados ligeiramente por uma distância r e a situação de equilíbrio é alcançada.

A distorção da nuvem eletrônica é denominada de polarização eletrônica, como representado na figura 1.2 b.

1.1.5 A Polarização Macroscópica e as Propriedades do Meio Óptico

O meio óptico pode ser considerado como uma coleção de partículas carregadas, núcleos, elétrons e íons, portanto, a polarização macroscópica do meio é resultado de uma coleção de momentos dipolares induzidos. Se tivermos N dipolos elétricos por unidade de volume, a polarização P resultante das interações dos dipolos com a luz é:

$$\vec{P} = -\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = -Ne\vec{r} = \sum_{i=1}^N \alpha(\vec{E}_{local})_i = \chi \vec{E} \quad (1.10)$$

onde:

α é a polarizabilidade eletrônica;

χ é a susceptibilidade elétrica macroscópica.

Se a magnitude do campo elétrico é relativamente baixa, a resposta do meio é com uma polarização proporcional ao campo, quer dizer a resposta é linear com a aplicação do campo elétrico. De acordo com a equação (1.10) a polarização linear é freqüentemente expressada em termos de uma susceptibilidade $\chi^{(1)}$ como:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (1.11)$$

onde:

$\chi^{(1)}$ é uma constante de proporcionalidade.

Esta susceptibilidade elétrica esta relacionada com a permissividade elétrica ε por:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.12)$$

De forma mais geral a aplicação de um campo elétrico em todas as direções num sistema XYZ do meio pressupõe a resposta do meio igualmente em todas as direções. Significa que devemos relacionar cada componente do campo com a resposta do meio em todas as direções possíveis dos eixos coordenados, isto é, todos os componentes do vetor polarização com todos os componentes do vetor campo elétrico. Pelo exposto acima, em geral, a descrição da resposta do meio mediante a susceptibilidade elétrica deve ser um tensor de segunda ordem. As componentes do tensor contêm todas as informações necessárias para relacionar a polarização numa direção arbitrária às várias componentes do vetor campo elétrico.

Outra propriedade relacionada à polarização do meio é o vetor deslocamento elétrico, definido como:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (1.13)$$

O deslocamento elétrico pode ser entendido como: a) o valor de $\vec{E}$ dá a contribuição para a densidade do fluxo elétrico, que é produzido pela distribuição de cargas, se estas cargas estiverem no espaço livre;



b) a resposta do meio com $\vec{P}$ permite a formação de um momento dipolar. O efeito do meio geralmente reduz as forças entre as cargas por uma quantidade proporcional à polarização $\vec{P}$ do meio.

No vácuo $\vec{D}$ e $\vec{E}$ são iguais, mas num meio isotrópico isto não ocorre, embora, $\vec{D}$ e $\vec{E}$ sejam vetores paralelos e a resposta da polarização igual em todas as direções. Comparando (1.11)-(1.13) observamos que a permissividade dielétrica é:

$$\varepsilon = \frac{|\vec{D}|}{|\vec{E}|} \quad (1.14)$$

Em um meio anisotrópico os vetores $\vec{D}$ e $\vec{E}$ não são paralelos e a permissividade dielétrica ε também é um tensor de segunda ordem com propriedades semelhantes ao tensor da susceptibilidade.

1.1.6 Descrição Geral das Propriedades do Meio Óptico

A natureza da oscilação da componente do campo elétrico pode ser representada como $\vec{E}(\mathbf{r}, t)$ variando no domínio do espaço e tempo. Alternativamente podemos usar a representação no domínio na frequência onde o campo elétrico $\vec{E} = \vec{E}(\omega, \mathbf{k})$ é descrito pela frequência de oscilação ω e seu vetor propagação $\mathbf{k}$.

Conseqüentemente, em geral, a resposta da polarização $\vec{P}$ do material e sua susceptibilidade linear são quantidades que também variam no espaço e no tempo podendo, além disso, ser representada no domínio da frequência. Ambas as representações são convenientes ao entendimento dos vários aspectos do comportamento óptico. *As propriedades do meio óptico estão contidas na permissividade elétrica, no índice de refração ou alternativamente, na susceptibilidade elétrica.*

A permissividade elétrica é uma função da frequência $\varepsilon(\omega)$ e para um meio óptico linear as frequências ópticas estão relacionadas a susceptibilidade óptica linear $\chi^{(1)}$ por uma equação análoga á (1.12), exceto que agora $\chi^{(1)}$ é

considerado o valor apropriado para a frequência óptica $\chi^{(1)}(\omega)$ e, conjuntamente com $\varepsilon(\omega)$, descrevem a resposta óptica linear do meio. A resposta óptica do meio é representada equivalentemente pelo índice de refração.

Os três parâmetros para um meio isotrópico no domínio da frequência estão relacionados por:

$$n_c^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (1.15)$$

Por causa da ressonância em moléculas e sólidos associados com movimentos eletrônicos e nucleares, o índice de refração e, conseqüentemente, a permissividade elétrica ε e a susceptibilidade elétrica χ são quantidades complexas onde a parte imaginária do número complexo está relacionada com a absorção da luz pelo meio óptico. Para o caso da interação da luz com os elétrons, podemos escrever as propriedades do meio em função da frequência como:

$$\begin{aligned} n(\omega) &= n_o(\omega) + in'(\omega) \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \\ \chi(\omega) &= \chi_R(\omega) + i\chi_I(\omega) \end{aligned} \quad (1.16)$$

As propriedades do meio óptico podem ser completamente especificadas por quaisquer destas relações.

1.1.7 Relação da Polarização não Linear com as Propriedades do Meio

Para a descrição do que ocorre num meio não linear a equação da onda pode ser modificada para incluir o impacto do meio sobre a variação espacial e temporal do campo elétrico. Assim temos a equação da onda na qual a polarização do meio está incluída em ε é escrita na forma:

$$\nabla^2 E(\omega) = -\frac{\varepsilon \partial^2 E(\omega)}{c^2 \partial t^2} - \frac{4\pi \partial^2 P}{c^2 \partial t^2} \quad (1.17)$$



A solução desta equação em termos da susceptibilidade elétrica dá a resposta do meio P da polarização de onda não linear dada por:

$$P = \chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) + \chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) E(\omega_3) + \dots \quad (1.18)$$

A solução (1.18) para o caso de campos elétricos com uma única frequência pode ser reescrita por:

$$P = \chi_{\text{eff}} E \quad (1.19)$$

A qual é análoga a equação (1.11) exceto que χ_{eff} é agora dependente sobre a intensidade do campo.

1.1.8 A polarização Não Linear

Em geral, a solução da equação da onda que descreve a polarização não linear indica que o meio atua como fonte de novas ondas produzidas na interação. Esta resposta é modelada assumindo que a estrutura eletrônica de qualquer átomo, molécula ou complexo pode ser distorcida pela aplicação de um campo elétrico para produzir um momento dipolar efetivo que é linearmente ou não linearmente proporcional ao campo.

Para um caso geral, a resposta da polarização $\vec{P}$ num meio onde incidem vários campos ópticos $\vec{E}$ de altas intensidades, associados com frequências $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n$, pode ser escrita segundo a solução (1.18) por uma série de potências para introduzir a variação das propriedades do meio através de susceptibilidade elétrica, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\omega) = & \vec{P}_0 \\ & + \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \\ & + \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \\ & + \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) E(\omega_3) + \dots \\ & + \dots \dots \dots \\ & + \chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots \omega_n) E(\omega_1) E(\omega_2) E(\omega_3) \dots E(\omega_n) \end{aligned} \quad (1.20)$$

onde:

- O primeiro termo $\vec{P}_0$ na expressão está associado com a polarização espontânea do material, como exemplo, domínios de um cristal ferroelétrico (o material já possui um campo elétrico interno);
- O $\chi^{(1)}$ está relacionado com o índice de refração n_0 , que é a resposta linear do meio;
- O $\chi^{(2)}$ contém processos não lineares de segunda ordem, como por exemplo, geração do segundo harmônico, efeito Pockels, etc;
- O $\chi^{(3)}$ contém muitos processos não lineares de terceira ordem. A natureza desta interação depende do tipo de material cristalino estudado e também do tipo de estrutura (cristal ou amorfa). Para o caso dos materiais opticamente isotrópicos, como pode ser o vidro, unicamente o $\chi^{(3)}$ contribui ao comportamento não linear, os termos acima destes podem ser desprezados.
- $\chi^{(n)}$ é o tensor de susceptibilidade elétrica de ordem $(n+1)$ que está relacionado à estrutura microscópica do material (eletrônica e nuclear);

1.1.9 Interação de Ondas com Uma Única Frequência.

Um caso particular da resposta não linear, como exemplo da manifestação do comportamento óptico não linear, pode ser esclarecido fazendo a substituição na equação por um campo elétrico senoidal que representa uma onda interagindo apenas com uma frequência ω dentro da expansão da equação (1.20) da polarização, resultando até terceira ordem:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (1.21)$$

Usando apropriadamente as identidades trigonométricas para $\cos^2\theta$ e $\cos^3\theta$, obtém - se:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \quad (1.22)$$

Expandindo os termos:

$$\begin{aligned}
 P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [\cos(2\omega t - 2kz)] \\
 + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 [E_0 \cos(\omega t - kz)] + \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t - 3kz)
 \end{aligned}
 \quad (1.23)$$

A equação (1.23) claramente apresenta a presença de componentes de novas frequências devido à polarização não linear³. O primeiro termo é a resposta linear do meio e o segundo termo é a resposta de segunda ordem da susceptibilidade e dão uma contribuição independente da frequência, este fenômeno é denominado de retificação óptica. Isto sugere que pode aparecer uma polarização dc, num material óptico não linear de segunda ordem quando ele é apropriadamente irradiado. O terceiro termo corresponde à geração do segundo harmônico, quer dizer, aparece uma onda com frequência 2ω .

O quarto e quinto termos dão a resposta de terceira ordem. Aparece um campo que depende do quadrado da amplitude e o próximo termo é a resposta na frequência de 3ω à frequência do campo óptico ω ou seja, aparece uma onda com o triplo da frequência incidente (geração do terceiro harmônico).

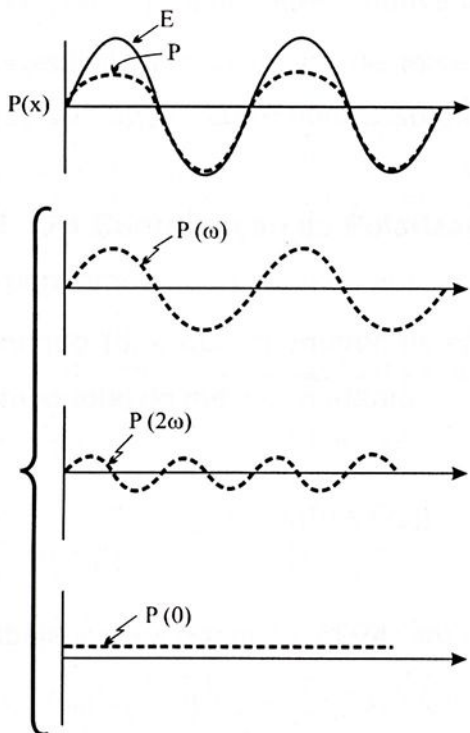


Figura 1.3: Sinal de segunda ordem

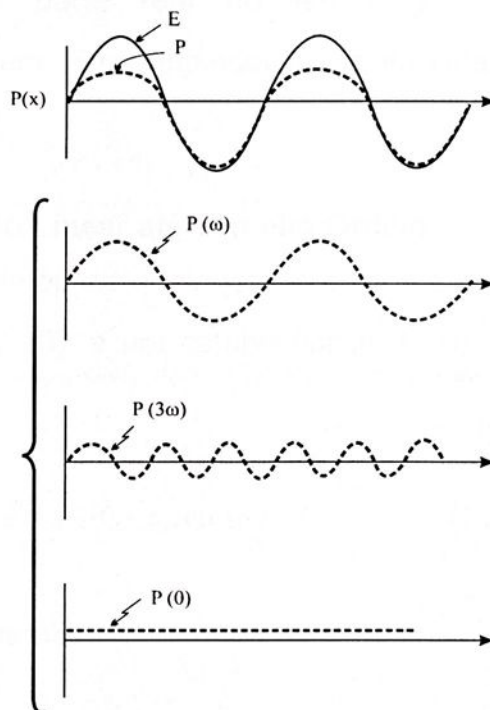


Figura 1.4: Sinal terceira ordem

A análise de Fourier da resposta não linear proporciona uma conclusão semelhante. Isso é ilustrado esquematicamente nas figuras (1.3) e (1.4) para os efeitos ópticos não lineares de terceira ordem.

Observamos que a simples contribuição dos termos de segunda e terceira ordens para a polarização não linear é consequência de diferentes propriedades de simetria do meio. A contribuição de $\chi^{(2)}$ pode unicamente aparecer num meio não centro simétrico (não isotrópico, que apresenta alguma direção preferencial), enquanto a contribuição $\chi^{(3)}$ pode ser algum meio sem consideração de simetria (isotrópico). No caso dos vidros $\chi^{(2)} = 0$, segundo a teoria, seria proibido ter efeitos ópticos não lineares de segunda ordem. Neste caso é, possível ter um $\chi^{(2)}_{\text{eff}} \neq 0$ preparando o vidro de forma adequada para produzir este efeito.

1.1.10 A Modulação do Índice de Refração

Como as propriedades do meio são descritas pela permissividade ε , o índice de refração n ou a susceptibilidade dielétrica χ . A descrição dos efeitos não lineares pode ser feita também com o chamado índice de refração não linear do meio. O coeficiente do índice de refração não linear n_2 é simplesmente uma das propriedades derivadas da parte real do termo $\chi^{(3)}$ da susceptibilidade dielétrica de terceira ordem. Para entender isto é importante observar o que ocorre num caso particular.

1.1.10.1 Contribuição da Polarização Não Linear até Terceira Ordem

Suponhamos que podemos aplicar no meio óptico qualquer um campo elétrico contínuo (dc), que chamaremos campo $\vec{E}(0)$, e um campo óptico $\vec{E}(\omega)$. O campo total do meio é, portanto:

$$\vec{E} = \vec{E}(0) + \vec{E}(\omega) \quad \text{ou} \quad \vec{E} = \vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1.24)$$

Substituindo a equação. (1.24) em (1.20), temos:

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \chi^{(1)}[\vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)] + \\ & \chi^{(2)}[\vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)]^2 + \\ & \chi^{(3)}[\vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)]^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.25)$$

Expandido estes termos, aplicando as identidades trigonométricas apropriadas, e coletando os termos que descrevem oscilações com ω obtemos:

$$\begin{aligned}\vec{P}(\omega) &= \chi^{(1)} \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) + \\ &2\chi^{(2)} \vec{E}(0) \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) + \\ &3\chi^{(3)} \vec{E}_0^2 \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \vec{E}_0^3 \cos(\omega t - kz) \\ &= \chi_{eff} \vec{E}(0) \cos(\omega t - kz)\end{aligned}\quad (1.26)$$

onde a susceptibilidade elétrica efetiva pode ser escrita como:

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} \vec{E}(0) + 3\chi^{(3)} \vec{E}(0)^2 + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \vec{E}_0^2 \quad (1.27)$$

O nosso interesse é na contribuição do índice de refração envolvendo a frequência em analogia com equação (1.15), agora pode ser escrito o índice de refração não linear total na forma:

$$n_l^2 = 1 + 4\pi\chi_{eff} = 1 + 4\pi[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E(0) + 3\chi^{(3)} E^2(0) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2] \quad (1.28)$$

Designando o índice refração linear como n_0 , após substituição da equação (1.16) na (1.28), obtemos:

$$n_l^2 - n_0^2 = 8\pi\chi^{(2)} E(0) + 12\pi\chi^{(3)} E(0)^2 + 3\pi\chi^{(3)} E_0^2 \quad (1.29)$$

a qual conduz para a relação:

$$n_l = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E(0)^2 + \frac{3\pi}{2n_0} \chi^{(3)} E_0^2 \quad (1.30)$$

A definição da intensidade da luz em unidades CGS é:

$$E_0^2 = \frac{8\pi}{cn} I(\omega) \quad (1.31)$$

quando substituimos a equação 1.31 em 1.30 obtemos:

$$n_l = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E(0)^2 + \frac{12\pi^2}{cn_0^2} \chi^{(3)} I(\omega) \quad (1.32)$$

O valor do índice de refração total $n_l(\omega)$ devido aos processos ópticos não lineares em função da frequência ω pode, portanto, ser escrito como a contribuição parcial de vários termos devido aos processos não lineares:

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_1 E(0) + n_2(0) E(0)^2 + n_2(\omega) I(\omega) \quad (1.33)$$

$n_0(\omega)$, corresponde ao índice de refração linear usual, os demais termos são:

$$n_1 = \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} \quad (1.34)$$

Corresponde ao efeito eletro óptico linear (efeito Pockels);

$$n_2(0) = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (1.35)$$

corresponde ao efeito eletro óptico quadrático (efeito Kerr);

$$n_2(\omega) = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{cn_0^2} \quad (1.36)$$

Corresponde ao efeito Kerr óptico, leva ao índice de refração depender da intensidade da luz.

1.1.11 A Polarização não Linear de um Meio Isotrópico (caso de um vidro óptico)

O exposto na seção anterior ilustra de forma simples, como o índice de refração é modulado pelo campo óptico dando um total $n_i(\omega)$ devido a contribuição de vários efeitos não lineares. Estas contribuições podem aparecer em vários tipos de materiais principalmente cristais e polímeros, mas estamos interessados na aplicação para os vidros.

O vidro como um meio isotrópico possui simetria de inversão. Devido a isso, a contribuição de segunda ordem é nula, isto é, $\chi^{(2)} = 0$, portanto, aplicando um campo elétrico total da forma: $\vec{E} = \vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)$ semelhante ao caso anterior, a resposta da polarização total no vidro é apenas:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}[\vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)] + \chi^{(3)}[\vec{E}(0) + \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)]^3 \quad (1.37)$$

Sem os termos de segunda ordem, chegando à relação:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\omega) &= \chi^{(1)}\vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) + 3\chi^{(3)}\vec{E}^2(0)\vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}\vec{E}_0^3 \cos(\omega t - kz) \\ &= \chi_{eff}\vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) \end{aligned} \quad (1.38)$$

onde:

$$\chi_{eff}(\text{vidro}) = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}\vec{E}^2(0) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}\vec{E}_0^2 \quad (1.39)$$

Esta relação indica que com o campo elétrico aplicado na forma de um campo dc é um oscilante, o vidro pode apresentar efeitos ópticos não lineares principalmente devido aos efeitos Kerr dc (dependência com o campo elétrico dc quadrático) e Kerr óptico (dependência com a intensidade do campo elétrico quadrático).

Então, o $\chi_{eff}(\text{vidro})$ do vidro sem a aplicação do campo dc $E(0)$, incidindo apenas uma onda de luz de comprimento λ e frequência ω leva a ter o χ_{eff} .

$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2$, pela aplicação da relação (1.33) de n e χ leva a:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.40)$$



onde:

- n é o índice de refração total;
- n_0 é o índice de refração linear;
- I é a intensidade do sinal óptico, ($\approx \langle E_o^2 \rangle$);
- n_2 é o coeficiente não linear do índice de refração.

Esta relação diz que no caso de ter altas intensidades de luz atravessando o meio isotrópico, a polarização induzida aumenta produzindo uma maior variação do índice de refração. Assim, no meio onde o feixe de luz esta incidindo, o índice de refração é variável e, portanto, governado pela intensidade deste feixe. *Então a dependência do índice de refração com a intensidade da luz é potencialmente importante para as aplicações dos vidros na produção de dispositivos ópticos.* Este fato nos faz considerar que ao invés de tais feixes intensos de luz seria conveniente ter materiais ópticos com índice de refração (n) grande e, principalmente, n_2 para assim usar feixes de luz de pouca intensidade e obter efeito similar.

1.1.12 Aplicação do n_2 em Guias de Onda

Quando temos a relação anterior, ou seja, a dependência do índice de refração com a intensidade da luz que emerge do meio óptico (vidro) com a mesma frequência, Por exemplo, nas operações de chaveamento de alta-velocidade nos dispositivos ópticos não lineares baseados em meios isotrópicos, no caso de aplicar esta propriedade em guias de onda, onde se precise fazer o chaveamento totalmente óptico, a potência de saída P_{out} do feixe pelo guia de onda é função da potência de entrada P_{in} e do fator de fase $\Delta\phi$ é dado por: ³

$$P_{out} = \frac{1}{2} P_{in} (1 + \cos \Delta\phi) \quad (1.42)$$

A onda de luz ao atravessar o meio não linear sofre uma considerável mudança de fase $\Delta\phi$, que é escrita como: ³

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 L \quad (1.41)$$



onde: L é o comprimento do material.

Como um exemplo: para $\lambda = 1\mu\text{m}$ e $n_2 = 10^{-4}$, uma mudança de fase de 2π é alcançada depois de 1 cm de propagação da luz. Para o fator de Fase $\Delta\phi = \pi$, temos que a potência de saída é: $P_\pi = \frac{\lambda^4}{2n_2 L}$.

Normalmente, o índice de refração não linear n_2 e a intensidade óptica I controlam o caminho da luz. Sendo o comprimento L do chaveamento dado pela relação:

$$L_c \propto \frac{\lambda}{n_2 I} \quad (1.43)$$

Na figura 1.5, estão ilustradas as diferentes formas como podem ser utilizados o meio não linear para realizar e controlar o chaveamento óptico.³

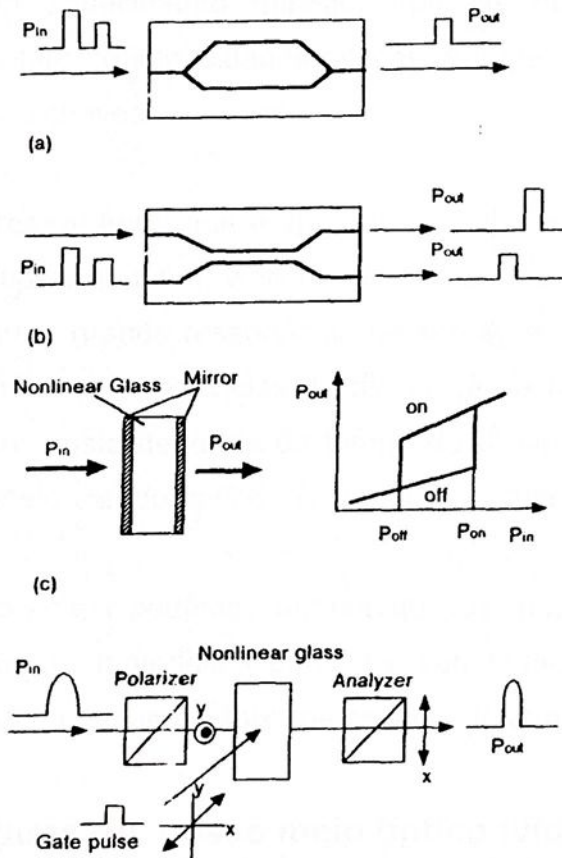


Figura 1.5: (a) interferômetro, (b) acoplador, (c) Fabry Perot, (d) modulação via efeito Kerr

1.1.13 Formas como a Luz Interage com o Meio Óptico.

Existe uma distinção que deve ser considerada, pois, como assinalado nas seções anteriores a onda de luz incidente de frequência ω interage principalmente com os elétrons e íons produtos desta interação, o meio óptico (elétrons e íons) responde polarizando-se. O momento dipolar criado na interação pode ser de tipo não ressonante e do tipo ressonante.

1.1.13.1 No caso não ressonante; que é aplicável a maioria dos vidros, a não linearidade é de origem eletrônica. Para comprimentos de onda em torno de $1\ \mu\text{m}^4$, esta não linearidade, é resultado da distorção dos orbitais eletrônicos ao redor do núcleo (efeito da polarização) subordinado à influência de intensos feixes ópticos. Esses efeitos apresentam tempos de resposta da ordem de pico segundos com um aquecimento mínimo, mas as não linearidades são pequenas e necessitam de intensidades ópticas grandes para produzir efeitos como, por exemplo, o chaveamento óptico.

1.1.13.2 No caso ressonante; que é aplicado a muitos semicondutores como GaAs/AlGaAs (multiples quantum wells), vidros dopados com semicondutor e muitos polímeros, uma grande ressonância (absorção e emissão de luz) está presente, mas com grandes potências de dissipação e baixa resposta; neste caso, o tempo de resposta depende do tempo de dissipação dos portadores que são excitados pelo campo óptico. Este campo também é sujeito a muitos estudos.

Pelo exposto acima podemos afirmar que as mudanças do índice de refração não linear em materiais isotrópicos são conseqüências de vários mecanismos atuando numa ampla faixa de escalas de tempo.

1.1.14 As estruturas do nosso meio óptico (vidros)

O meio óptico pode ser qualquer material transparente; tais como cristais, polímeros, amorfos em geral e o vidro.

Os vidros, em geral, são excelentes meios ópticos lineares, são isotrópicos e altamente transparentes (ainda com níveis baixos de intensidade de luz) sobre uma grande faixa espectral. Podem ser produzidos com alta qualidade



óptica, com diferentes composições, e conformados em diferentes geometrias, tamanhos e, como guias de onda na forma de fibra óptica.

Podemos diferenciar qualitativamente os vários tipos de estruturas dos vidros que podem ser produzidos no laboratório.

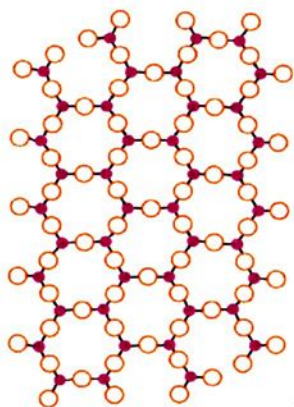


Figura 1.6:
Cristal de SiO_2

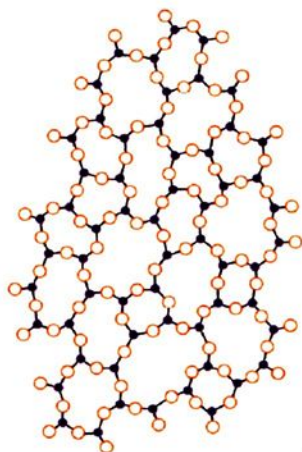


Figura 1.7:
Vidro de SiO_2

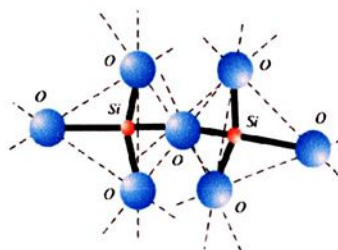


Figura 1.8: Estrutura
Tetraédrica SiO_2 intacta

Por exemplo, na figura 1.6 observamos o arranjo regular das estruturas básicas tetraedrais do cristal de quartzo SiO_2 , o qual na figura 1.8 apresenta uma estrutura tetraédrica e periodicidade de longo alcance, representação característica de um cristal.

Em 1.7 é observada a representação do SiO_2 , com a mesma estrutura tetraédrica, mas arranjo irregular e ao acaso; este representa um material amorfo, denominado de vidro de sílica.

Na figura 1.9, está representada a introdução de um modificador de rede no vidro SiO_2 , neste caso representado pelo óxido de sódio (Na_2O). Cujo efeito desse modificador é quebrar as estruturas poliméricas ou algumas ligações dos oxigênios no tetraedro estrutural básico, produzindo assim íons os quais diante de um campo elétrico podem vir a facilitar a indução de uma polarização.

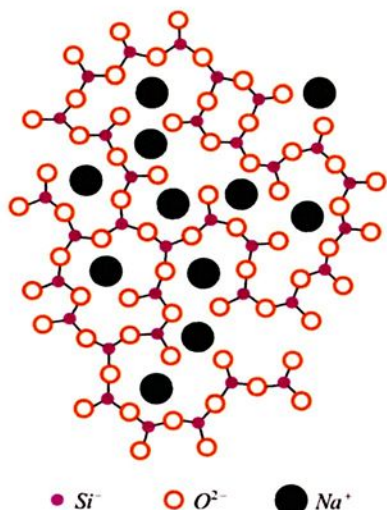


Figura 1.9: Vidro de SiO_2 acrescentado de um modificador de rede Na^{+} .

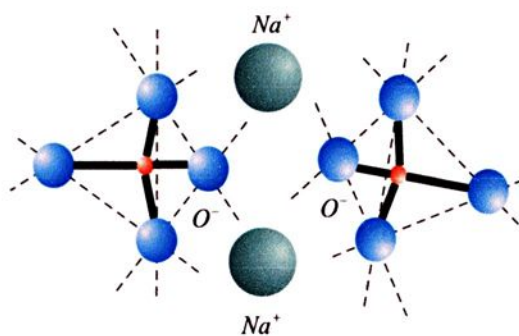


Figura 1.10: Ruptura da ponte $Si - O - Si$ pelo óxido modificador Na_2O .

Como se verifica na figura 1.10, pela introdução do modificador de rede na estrutura do vidro SiO_2 ocorre a quebra das ligações entre os tetraedros e a formação dos oxigênios não ligados, que podem ser facilmente polarizáveis devido ao fato de ter uma carga efetiva. Esta situação no caso do vidro de sílica faz aumentar o índice de refração.

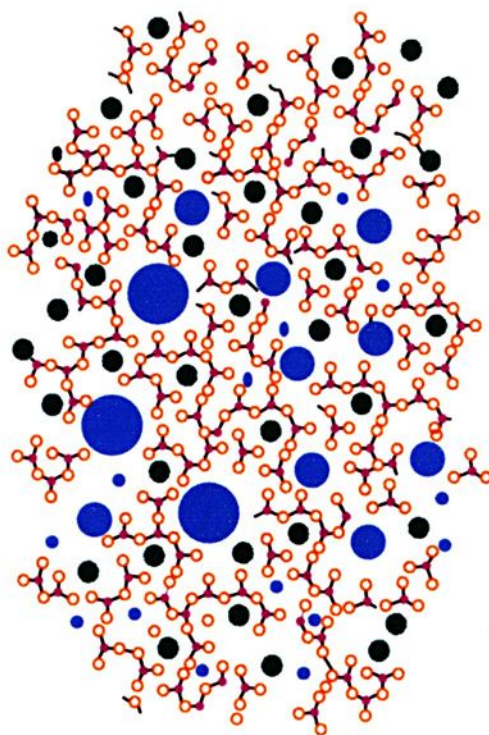


Figura 1.11: Vidro multicomponente (dopado)

A descrição das estruturas que podem ser formadas nos vidros é extremamente complexa, entretanto, podemos citar algumas estruturas básicas de ligações dos cátions com os vizinhos mais próximos os ânions, isto é, do ponto de vista do número de coordenação. A descrição apresentada na figura 1.12 ilustra a complexidade estrutural do vidro. Nesta, podem aparecer vários tipos de estruturas básicas que podem ser formadas nos materiais vítreos multicomponentes. Por exemplo, vidros com óxidos de metais de transição (TiO_2 , Nb_2O_3) e metais pesados (PbO); podem apresentar estruturas com coordenação 6; vidros boratos apresentam coordenação 4 e 3; vidros como óxido de germânio (GeO) podem apresentar coordenação 4 e 6; etc.

Quando temos em geral um vidro multicomponente onde o formador da rede do vidro não seja exclusivamente o SiO_2 podemos ter estruturas muito complexas que podem ainda aumentar os índices de refração. Na figura 1.11 é representado um vidro multicomponente onde podem ser introduzidos formadores de rede que podem colocar-se em estruturas com coordenação tetraédrica, hexagonal e outras como assinalados na figura 1.12. Além disso, podem ser introduzidos vários modificadores de rede, dopantes na forma de íons, nanocristais metálicos e ou nanocristais semicondutores, etc.

O estabelecimento destas estruturas nos vidros é importante, pois, estas são as responsáveis pelas propriedades ópticas destes materiais.

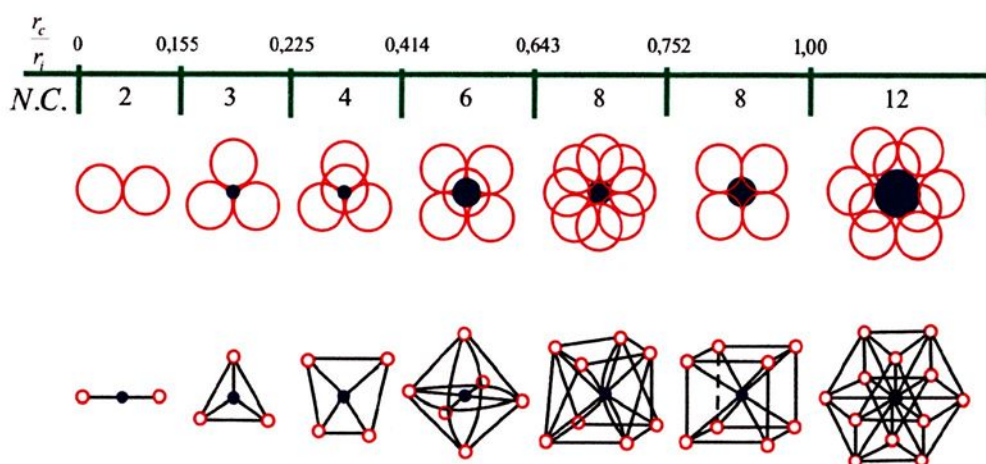


Figura 1.12: Esquema de alguns números de coordenação que podem ocorrer em algumas estruturas vítreas.

1.1.15 Proposta de trabalho e o estudo de propriedades ópticas

Nos tópicos anteriores vemos que o estudo das propriedades ópticas não lineares nos vidros tem grande interesse científico, além da sua importância tecnológica. Os intensos campos elétricos produzidos pelos feixes do Laser, na interação com os vidros, podem levar ao aparecimento de significativas não linearidades ópticas nesses materiais. Desta forma, considerando os efeitos ópticos lineares tais como a absorção, reflexão, dispersão, refração e espalhamento, devem ser ressaltados os fenômenos dependentes da intensidade do feixe de luz, fenômenos como absorção de multi-fótons, geração de harmônicos, auto-enfoque, auto-modulação de fase, conjugação óptica de fase, bi-estabilidade óptica, espalhamento estimulado Raman e Brillouin, etc, os quais são os diferentes tipos de efeitos não lineares.⁵

Todos estes fenômenos estão associados com a propagação de feixes intensos de luz através do material óptico e que já vem sendo objeto de estudo de pesquisadores desde 1960 e contribuíram para o desenvolvimento de lasers de alta potência, existentes atualmente.

O sistema vítreo quaternário preparado neste trabalho é conformado a partir do formador vítreo básico B_2O_3 com a adição do SrO , estes foram mantidos fixos na quantidade molar de 50 mol%. A mistura dos dois óxidos formam um conveniente composto vítreo para alojar os óxidos PbO e TiO_2 . Vidros contendo PbO e TiO_2 são de grande interesse tecnológico e acadêmico devido ao fato de apresentarem altos índices de refração,^{6,7} e por sua vez na modificação através da cristalização destes, podemos desenvolver a criação de possíveis fases cristalinas e/ou fases ferroelétricas⁸ baseados no TiO_2 e PbO .

Portanto, neste trabalho temos por objetivo desenvolver uma metodologia da caracterização do sistema vítreo e a discussão de alguns resultados em relação as suas propriedades ópticas. Uma forma de avaliar esta propriedade é através das medidas da dispersão dos índices de refração. Partindo de que a composição adotada para o estudo pode vir a apresentar boas propriedades ópticas, estudamos como as propriedades ópticas podem variar devido ao tratamento térmico induzido nos vidros das composições estudadas.



Capítulo II

Este capítulo prioriza discutir os vidros, sua definição mais aceita, algumas de suas propriedades, os fenômenos aos quais os vidros são sujeitos, como se dá o seu processo de formação o processo de transformação de fase, como é sua classificação diante de outros materiais.

2.0 Breve histórico do vidro

O termo vidro do Latim vitrum, faz referência a um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem. Quanto a sua descoberta existem certas discordâncias, pelo fato dos pesquisadores e historiadores não disporem de informações concretas de onde surgiu este material. Entre os levantamentos históricos consta a existência de uma receita que pertenceu à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 AC), na qual havia a seguinte instrução: "Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e cinco partes de cal. Assim você obterá um vidro."⁹ Na pré história um vidro de origem vulcânica natural, denominado obsidiana, foi utilizado na fabricação de facas, pontas de lanças dentre outros. A afirmação de que os vidros eram usados há pelo menos 3000 A.C. pode ser feita com a descoberta de objetos de vidro nas necrópoles egípcias, e na mesopotâmia vidros e peças vítreas que consistiam basicamente de $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, foram descobertos por volta de 4500 A.C.

combinações para formação de vidros e artefatos que são semelhantes a trabalhadas pelas indústrias vidreiras da atualidade.

O grande desenvolvimento da indústria vidreira se deu por volta XIII A.C. no Egito seguido da Síria e Mesopotâmia. Calcula-se que no período compreendido entre 27 AC e 14 DC na região da Síria e Fenícia teria sido inventado o método de se fazer vidro com o sopro.

Como sendo nova a técnica permaneceu ao longo de muitos séculos, o método de se fazer vidro com um longo e fino tubo de metal (método do sopro). Com base nos métodos já conhecidos a arte em se fazer vidros espalhou-se pela Pérsia e Oriente com o domínio de técnicas que só foi superado quando os venezianos aplicaram o processo dos artistas gregos em suas oficinas, provocando uma grande evolução nesse ramo da indústria, agora já se substitui as algas marinhas contendo sódio por plantas terrestres contendo potássio.

A publicação de Néri em Pisa em 1612 intitulado como Arte Vitrária aponta um levantamento completo de todos os conhecimentos adquiridos até aquela época na arte de fazer vidro, sendo este trabalho traduzido em muitas línguas e assim trazendo informações as regiões que ainda não dominavam as técnicas de se fazer vidros. Essas técnicas foram se aperfeiçoando cada vez mais, com uma importante exemplificação; "Vidros de Cristal" foram conseguidos com um brilho muito atrativo para a época, esse brilho foi obtido pela alta concentração de chumbo, trabalho que viria ser patenteado em 1674 pelo inglês George Ravenscroft (1618-1681). O primeiro decreto de controle sobre a arte de fazer vidro surgiu na França que conferiu todos os direitos aos italianos. No final do século XVII uma grande revolução industrial tomou toda a região, o resultado dessa revolução foi a substituição de técnicas e de reagentes.

A invasão holandesa trouxe para o Brasil os primeiros artesões, que em Olinda e Recife produziram vidros com perfeição invejável para janelas, copos, dentre outros artefatos. Produção essa que teve um declínio com a expulsão dos Holandeses. Retomou novamente uma ascensão com a chegada da Corte portuguesa em 1808, nessa nova etapa a fabricação de vidros na produção local seguia os passos portugueses.



No fim do século XVII na capital do império e das muitas oficinas de vidros surge então a primeira indústria, a qual chamava “Real Fábrica de vidros da Marinha Grande”, conseguindo atingir um renome internacional. A Expansão internacional trouxe também para o Brasil a indústria européia logo após a abertura dos portos do Brasil, as nações amigas enviaram ao Brasil um carregamento que chegou ao Rio de Janeiro com caixas de cervejas de origem alemã importadas da Inglaterra. Com isso iniciou-se no Brasil o hábito de se beber cerveja contidas em garrafas. A primeira cervejaria brasileira foi fundada em 1834 no Rio de Janeiro, e obteve um grande sucesso, o qual despertou interesse na produção local de cerveja. Uma outra grande contribuição para o desenvolvimento do comércio de vidro foi a produção de perfumes. Durante todo o século XIX os brasileiros importavam vidros, mas sempre com interesse em fabricá-lo aqui, o português Francisco Inácio de Siqueira Nobre em 1810 obteve a carta régia autorizando-o a instalar sua fábrica de vidros na Bahia. Passando por dificuldades chegou a ter suas instalações destruídas na época da independência.

Mediante uma nova concessão em 1825, Francisco relança sua fábrica com o nome de “Real Fábrica de Vidros”. Em 1839 e 1847 surgem novas fábricas de vidros consolidando a produção e intensificando o consumo de vidro no Brasil. Em 1880 e 1902 surgem as Fábricas de “Vidros e Cristais do Brasil” e “Fratelli Vita”.

No século XX ocorreu um enorme crescimento na industrialização do vidro no país, uma grande contribuição se deu com a fundação da Companhia Industrial de São Paulo e Rio (Cispar) e da Vidraria Santa Marina, a atividade com máquinas automáticas na indústria permitiu um salto na produção de 20 mil unidades produzidas em 1900 para 460 mil unidades em 1921.

No mundo com os estudos em vidros voltados para óptica surgiu um melhor esclarecimento das propriedades tecnológicas e das propriedades químicas e físicas. No fim do século XVII Guinard na Suíça introduziu a agitação na manufatura do material, forma de produzir uma boa homogeneidade do vidro. A introdução de novos óxidos na produção de vidros são destaques para B_2O_3 , P_2O_5 deu uma grande diversificação na indústria em pesquisas tecnológicas, com uma contribuição do alemão Otto Schott (1851-1935) aos estudos das propriedades ópticas e térmicas em vidros.¹⁰



Numerosos avanços tecnológicos, principalmente no campo da óptica, foram obtidos com o auxílio de Ernst Abbe (1840-1905), professor da universidade de Jena e de Carl Zeiss uma outra grande contribuição para a produção em massa de vidros foi dada por Friedrich Siemens, com a invenção do tanque de fundição.

Foi observado um progresso espetacular num período de 10 anos a partir de 1875 com a produção de novos vidros e estudo das propriedades químicas e físicas destes e ainda um domínio por Zeiss no campo da óptica e na fabricação de microscópios. A primeira guerra mundial serve como marco na história, também para apontar que a partir dessa época Parra-Mantois na França, Chance Brothers na Grã-Bretanha e Bauch e Lomb nos Estados Unidos criaram e montaram uma cooperativa industrial neste setor. Os estudos contínuos em vidros foram apontando para definições gerais do vidro como sólido não cristalino, desprovido de periodicidade de longo alcance, e seguiram-se os estudos destinados ao estudo da fase vítrea do material (material super resfriado). O período que se segue após a segunda guerra mundial é compreendido como o período de verdadeira interação entre a pesquisa científica e interação tecnológica na fabricação de vidros. Todos os diversos métodos de fabricação de vidros vêm sendo praticados em diferentes pesquisas científicas, produzindo trabalhos técnicos e científicos os quais são publicados em grande número de revistas pelo mundo. Essas publicações possibilitam mais facilidade e acesso aos novos conceitos conciliando-os com novas técnicas, isso faz com que a ciência caminhe numa velocidade ainda mais rápida.

O desenvolvimento da indústria vidreira no Brasil possibilitou o crescimento das indústrias alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos, de lentes oftálmicas e outros dos diversos segmentos do mercado. Os diversos grupos de pesquisas que surgiram nas universidades e os centros de pesquisa consolidam hoje uma comunidade científica bastante atuante nas pesquisas de vidros nas mais diferentes classes desde a pesquisa clássica em vidros até as pesquisas em novos materiais tais como: laser, comunicação por fibras ópticas dentre outras.¹¹

A pesquisa se volta ainda, além das incessantes buscas por vidros com boas qualidades ópticas, para as diferentes formas de fabricar os vidros tais como



sol-gel, processo totalmente químico em que não se usa fusão, processos de deposição química, a vapor (amplamente utilizado na produção de pré-formas para fibras ópticas).

2.1 Como são definidos os vidros

Os levantamentos apontam que a primeira definição de vidro foi como sendo “materiais mais aparentes a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” proposta por Michael Faraday, em 1830. Considerando que os estudos iniciais foram realizados em uma ocasião onde só se conhecia vidros obtidos por fusão/resfriamento, as definições iniciais apoiavam-se no conceito de viscosidade em sólidos.

Partindo de uma definição de viscosidade, um sólido é um material rígido que não escoar quando é submetido a forças moderadas, e todo material é dito sólido quando possui viscosidade acima de 10¹⁵P (poises), daí então a definição de vidro como um material que sofre resfriamento rápido, e também conhecido como líquido congelado, o qual pode vir a exibir mudanças com o aquecimento ou resfriamento. Essas mudanças em função da temperatura podem provocar nesse material alterações estruturais, influenciando a rigidez deste material, um aumento na viscosidade pode ser observado diante de uma redução na temperatura. Acompanhando as propriedades às quais se sujeita o vidro este pode ser definido como: produto inorgânico proveniente de um congelamento de estruturas desorganizadas, logo não cristalino e suscetível a mudança estrutural diante de temperaturas adversas a de sua condição de estado sólido.

Em busca do entendimento para as estrutura dos vidros em 1921 foi apresentada a *Hipótese do Cristalino* por Lebedev, a qual afirmava que o vidro era “um fundido comum consistindo de cristais, altamente dispersos”. Essa afirmação não levava em conta os resultados obtidos pela difração de raios x, portanto, essa hipótese já não é mais considerada para discutir as estruturas dos vidros, no entanto a Hipótese do Cristalino foi amplamente discutida por vários anos.

A afirmação “*deve ser francamente admitido que não conhecemos praticamente nada sobre o arranjo atômico dos vidros*”, feita no artigo *The*



Atomic Arrangement in Glass (O Arranjo Atômico em Vidros) publicado por Zacharisen, que firmou ainda a base para formação de vidro por fusão/resfriamento é que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”, sendo colocado nesse mesmo trabalho que a base de diferenciação de um vidro para um cristal seria a presença ou ausência de periodicidade.

Partindo com base na hipótese proposta por Zacharisen da rede aleatória aceito na época da publicação do artigo, chegaríamos a seguinte definição: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade”.¹¹

Por definição, “*vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea*”.

As definições para vidros mais comuns encontradas nas literaturas são: um material amorfo que apresenta o fenômeno da transição vítrea, material não cristalino obtido pelo resfriamento rápido de um líquido altamente fundido, existem outros métodos tais como deposição vapor, sol – gel, dentre outros que permitem obter vidros de até melhores condições que o com a fusão. Tal definição poderia ser assim resumida: “vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização”.

2.1.1 Transição Vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica para os vidros, a qual define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico da massa fundida, por um processo conhecido como relaxação estrutural. A definição de viscoelástico surge com a resposta do material de forma elástica a uma força aplicada, essa resposta não é permanente, no entanto, a resposta elástica não é imediata devido ao fator viscosidade presente nos vidros.



O comportamento viscoelástico tem início quando se aquece o vidro acima da T_g . A reação é proveniente do deslizamento das cadeias ou escoamento de cadeias umas em relação às outras dentro do vidro, possibilitando a movimentação das cadeias diante de uma força aplicada. Esta deformação retorna ao seu estágio inicial com o passar do tempo devido à atração que existe entre as mesmas. Este processo traz um aumento na entropia configuracional do sistema, e essa capacidade de escoamento adquirida pelo sistema, traz a este um número cada vez maior de diferentes arranjos relativos.

2.2 Fusão e obtenção de vidros

Na presente seção trataremos dos aspectos que dizem respeito a obtenção de um vidro, partindo de uma massa fundida, considerando este como o modelo para a preparação. Abordaremos um breve comentário sobre os óxidos, trataremos da formação de vidros boratos e a transformação de fases nos vidros.

2.2.1 Fusão do vidro

Ao longo da história o método de fusão/resfriamento se tornou o método mais simples e, portanto, o mais usado na produção de vidros, tanto por indústrias como por muitos pesquisadores, este modelo de fusão/resfriamento consiste em se levar os reagentes necessários para formação do vidro devidamente homogêneos ao forno normalmente em altas temperaturas. No decorrer do processo de fusão quando as matérias primas encontram-se fundidas, esta massa fundida tem grande semelhança com um líquido. No entanto, de acordo com a taxa de resfriamento essa massa fundida pode trilhar diferentes caminhos na formação de sua estrutura interna, processo esse de resfriamento que está diretamente relacionado com a organização das cadeias.

Um exemplo claro desse processo de formação do vidro está ilustrado na figura 2.1, que faz relação da variação do volume em função da temperatura, definindo um volume mais alto em altas temperaturas, e menor volume à medida que se resfria o líquido, obtendo-se certa organização das cadeias, ainda como base para entender o que ocorre no interior da estrutura



durante este processo, podemos tentar entender melhor como seria essa organização interna das estruturas ou empacotamento atômico, ou seja, existe possibilidade de se organizar as estruturas em espaços pequenos ou grandes, depende na maioria das vezes do processo de resfriamento desse líquido.

Buscando um melhor entendimento no que ocorre nos vidros, analisemos a figura 2.1, e nos atentamos a analisar o líquido sendo resfriado abaixo de sua temperatura de líquidos (T_L), a massa atravessa uma região de equilíbrio metaestável definida como situação de equilíbrio termodinâmico, durante este processo de resfriamento esse líquido pode vir a cristalizar-se, processo de organização das pequenas unidades estruturais, e para que ocorra essa cristalização ou organização estrutural é necessário um tempo maior no processo de resfriamento, portanto, na formação do vidro (*“vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea”*) é necessário um processo rápido de resfriamento, essa rapidez no resfriamento é para evitar a organização dessas cadeias, considerado como um congelamento da massa fundida, agora em um estado sólido mas com características estruturais de um líquido. Com a ausência da cristalização podemos observar que aparece uma temperatura T_g (temperatura de transição vítrea), esse fenômeno é observado em um intervalo de temperatura com o início na chamada relaxação estrutural.

O fenômeno de relaxação estrutural é produto do desimpedimento ou liberação de movimentos das cadeias umas em relação às outras.

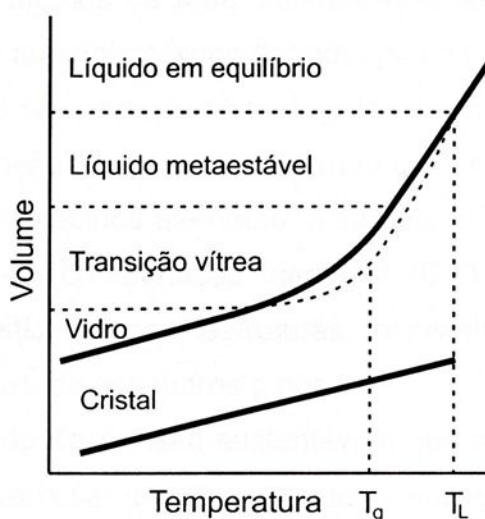


Figura 2.1: Variação do volume em função da temperatura

O vidro totalmente amorfo é uma situação ideal, ainda em acordo com a figura 2.1 a fusão dos componentes deve ser acima da T_L , e o resfriamento abaixo da T_g . E a formação do vidro vai estar diretamente relacionada com a velocidade de resfriamento que deve ser rápida o suficiente para evitar a formação dos cristais, organização das cadeias, e no inverso para formação do cristal deve ter-se um tempo suficiente para a organização das cadeias.

2.3 Obtenção de vidros a base dos óxidos

Os conceitos relacionados às teorias estruturais dos vidros óxidos são muito importantes, pois estes tem uma grande aceitação, os conceitos melhores aceitos são aqueles que definem como se dá a formação destes vidros. Um importante conceito aceito desde as mais antigas teorias é o de Goldschmidt que relaciona-se com as razões entre os raios iônicos do cátion e do oxigênio. As idéias Goldschmidt foram confirmadas por Zacharisen (1932), em um trabalho que explica que certos números de coordenação (número de oxigênio ao redor do cátion) favorecem a formação do vidro. O trabalho referido de Zacharisen (1932) apontava que os silicatos possuíam uma capacidade de formar cadeias em forma de conjuntos tetraédricos, ligando-se pelo vértice entre si, com isso uma disposição maior na formação do vidro, sendo que no vidro essas cadeias perdem a periodicidade de longo alcance.

Zacharisen estabeleceu que a formação de cadeias fosse uma condição para existência de um vidro, e com isso chegou a outras conclusões sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede. Afirmou que nenhum oxigênio deveria estar ligado a mais do que dois cátions da rede, posto que um número maior de coordenação impedisse as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio, exigidas para a formação da rede amorfa (não-cristalina), observou-se ainda que, entre os vidros conhecidos até então, a sua estrutura era formada apenas por cátions de rede em coordenação triangular (B_2O_3) ou tetraédrica (SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2) e existia nessas estruturas necessidade dos cátions se localizarem o mais afastado dos outros o possível.

As colocações de Zacharisen sustentavam que a posição dos oxigênios em volta do cátion deveria ser de tal forma que os poliedros formados deveriam estar ligados entre si pelos vértices e em nenhuma hipótese por arestas ou

faces, com o objetivo de se distanciar o máximo possível dos cátions. Colocou-se ainda a respeito do caráter tridimensional da rede vítrea, ou seja, que pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio sejam compartilhados com outros poliedros da estrutura formada.

O conceito de formadores de rede surgiu com Stanworth que afirmava que os cátions, que possuíssem ligação com oxigênio em algo próximo de 50% iônica e 50% covalente, atuariam como formadores de rede, aqueles cátions que possuíssem eletro negatividade mais baixa seriam classificados como modificadores de rede, os quais misturados com os intermediários facilitariam na formação do vidro, a tabela 2.1 traz algumas características de vidros fabricados com base em óxidos.

Tabela 2.1: Algumas propriedades dos vidros à base de óxidos

Vidros	Óxidos
<i>Índice de refração</i>	<i>PbO e TiO₂</i>
<i>Cor</i>	<i>MnO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃ e CuO (colocados como dopante)</i>
<i>Condutividade (iônica)</i>	<i>Li₂O e Na₂O</i>
<i>Solubilidade em água</i>	<i>K₂O</i>
<i>Baixa dilatação</i>	<i>B₂O₃</i>
<i>Densidade</i>	<i>BaO (óxidos pesados)</i>
<i>Viscosidade (Maior)</i>	<i>SiO₂</i>
<i>Resistência Química</i>	<i>Al₂O₃</i>
<i>Devitrificação</i>	<i>CaO, MgO e ZnO</i>

2.4 A obtenção de vidros a base dos boratos e sua disposição para a formação de vidros

Como o sistema que estudamos contém como formador de rede o óxido de boro, faremos uma breve explicação das propriedades do boro para formar os vidros.

Os vidros boratos são produzidos principalmente por ácido bórico ou ácido polibóricos, com N combinações diferentes. É característico dos boratos sua dureza acima de 7 e alguns casos dureza baixa para combinações com Na, Ca, e possui insolubilidade em água e na maioria dos ácidos.

As propriedades cristaloquímicas dos boratos são similares as dos silicatos e dos fluoretos de Al, com a propriedade comum de se polimerizar, formando cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados.

É possível preparar uma estrutura tridimensional constituída exclusivamente de triângulos BO_3 , gerando a fórmula B_2O_3 , todavia esta apresenta baixa estabilidade e se desintegra rapidamente, produzindo vidro. Devido a este fato a tendência de formar redes de triângulos BO_3 , algo desordenado, o boro é utilizado na fabricação de vidros como um "formador de rede", sendo usado na preparação de vidros especiais de baixa densidade e elevada transparência.

No vidro de B_2O_3 a coordenação do oxigênio em torno de cada boro é três, e a unidade estrutural básica é o triângulo BO_3 . Acredita-se que o boro (B) esteja ligeiramente acima do plano dos três oxigênios. Muitos pesquisadores atribuem que a unidade estrutural é baseada em grupos boroxol. A figura 2.2 ilustra a rede de vidros B_2O_3 com as unidades básicas do grupo boroxol (BO_3).

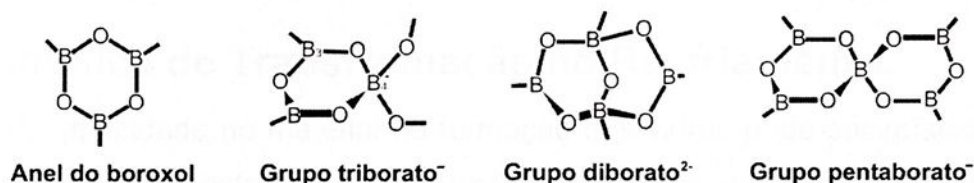


Figura. 2.2: Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos.¹³

O argumento forte da formação dos vidros baseados em anéis boroxol tem sido derivado de medidas Raman do óxido B_2O_3 . Tem-se mostrado que o equilíbrio dos triângulos boroxol $\text{BO}_{3/2}$ desloca para a direita com o incremento da temperatura. A natureza das ligações dos anéis boroxol é que estes com sua configuração de conexões triangulares no vidro borato fazem com que a estrutura não seja muito rígida. Desta forma com o aumento da temperatura estes vidros podem ter propriedades de transporte altos, valores semelhantes às estruturas de líquidos.¹³

O íon boro é trivalente positivo e é um formador de vidro. A introdução de um óxido modificador em vidros de óxido de boro traz aproximadamente duas possibilidades:

- (I) Podem criar oxigênios não ligados na rede.
- (II) Converter o boro de um estado de coordenação 3 ("estado B_3 ") para um estado de coordenação 4 ("estado B_4 "), dando origem a uma estrutura básica tetraédrica.

No grupo BO_3 , os oxigênios estão completamente ligados, portanto, uma carga negativa para cada oxigênio satisfazendo as três cargas positivas do íon boro. Após a conversão de B_3 para B_4 , gera uma carga negativa do grupo $[BO_4]^-$, estando este disponível para uma ligação com outros íons positivos, como o esquema da figura 2.3.

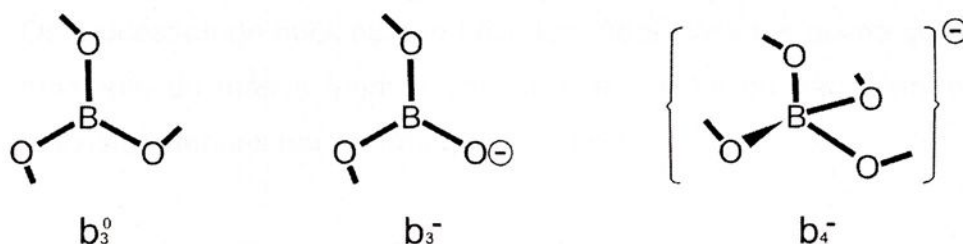


Figura 2.3: Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em boratos.¹³

2.5 Cinética de Transformação no Resfriamento.

A capacidade do material na formação dos vidros pode ser relacionada com a disposição deste em sofrer ou não cristalização durante o resfriamento da massa fundida.

A teoria cinética de formação dos vidros é modelada considerando o processo de transformação do material a partir da massa fundida nas quais podem ocorrer durante o esfriamento a cristalização, a formação do vidro ou a combinação de ambos, (formação de vitro-cerâmica).

A cristalização está diretamente relacionada com a combinação dos processos de nucleação e crescimento, sendo estes subdivididos em etapas. A nucleação é um primeiro estágio. Quando se inicia o processo de formação dos núcleos estes se orientam e seguem o segundo processo que é o crescimento dos cristais. No entanto, apesar de serem processos distintos isso não impede

que mesmo com a presença de um estágio avançado de crescimento de cristais, não possa estar ocorrendo nucleação paralela. Portanto existem velocidades de nucleação e de crescimento em cada ponto. Estas velocidades estão intimamente ligadas à taxa de resfriamento na qual o material é submetido.

No contexto da cristalização, quando se tem um estágio inicial de nucleação formando cristais muito pequenos, não faz com que esse material deixe de ser um vidro, mas, a junção da taxa de resfriamento agrupada as velocidades de nucleação e crescimento é que determinam se o vidro é formado ou não.

A cristalização pode ainda ser impedida quando uma massa fundida apresentar uma alta viscosidade na temperatura de fusão, fator que é extremamente necessário na formação do vidro.

Os processos de nucleação e cristalização explicados acima se referem ao resfriamento da massa fundida para formar o vidro ou não. Dentro deste contexto existem teorias para formação do vidro.

2.6 Cinética de Formação dos Vidros.

A seguir faremos a abordagem da teoria clássica de nucleação e crescimento ou aquela chamada de teoria cinética de formação dos vidros.

2.6.1 Nucleação.

Durante o esfriamento da massa fundida a taxa de formação dos núcleos de acordo com Turnbull ⁵² pode ser, expressado como a seguinte formula:

$$I = n'' v e^{-\frac{N_A w^*}{KT}} e^{-\frac{\Delta G^*}{KT}} \quad (2.1)$$

onde: I é o número de estados nucleados formados em uma unidade de volume por unidade de tempo; O termo $e^{-\frac{N_A w^*}{KT}}$ dá a probabilidade de ocorrência de um núcleo de tamanho supercrítico (estável) na temperatura T , e o termo

e $\frac{\Delta G'}{KT}$ é a taxa da mudança da estrutura do material durante a nucleação, estes incluem processos de difusão e de reorientação de moléculas onde $\Delta G'$ é a mudança na entalpia livre envolvida em superar a barreira cinética de nucleação. De acordo com isto:

$$\Delta G = \Delta T \Delta S = \Delta T \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad (2.2)$$

onde:

- ΔH_f = é a mudança na entalpia associada com fusão,
- T_s = é a temperatura de fusão,
- ΔS = é a entropia de cristalização,

Os demais termos que caracterizam a taxa de nucleação são:

- n'' = é o número de átomos por unidade de volume,
- ν = é a frequência de vibração dos átomos no limite entre os núcleos e líquido.
- N_A = é o número de Avogadro,
- T = é a temperatura.
- K = constante de Boltzmann.
- w^* = Barreira de energia de nucleação dada pela relação entre $w^* = \frac{\kappa \sigma^3 V_m^2}{\Delta G^2}$. Onde κ é uma constante numérica que depende da forma geométrica da nucleação (para formação de núcleos esféricos $\kappa = 16\pi/3$).
- σ' = é a energia livre inter-facial, no limite entre cristais e líquido;
- ΔG = é a mudança da energia ou entalpia livre durante a passagem do líquido para cristal em uma temperatura T ;
- V_m = é o volume de um átomo gramo do cristal.

Onde para a taxa de nucleação na temperatura T nós temos a seguinte relação explícita;

$$I = n'' \nu \exp\left(-\frac{N_A K \sigma^3 V_m^2 T_f^2}{KT \Delta H_f^2 \Delta T^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G'}{KT}\right) \quad (2.3)$$

Com a diminuição da temperatura o segundo termo exponencial torna-se gradativamente dominante e com adicional baixa da temperatura a taxa diminui.

A temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima depende de $\Delta G'$.

se $\Delta G'_{T_l} = 0$, a taxa de nucleação alcança a temperatura máxima em $T = \frac{T_l}{3}$, e com alto valor de $\Delta G'$, e este valor se aproxima do valor da temperatura de fusão T_l .

2.6.2 Crescimento

Durante o resfriamento depois de formados os núcleos estáveis a taxa do seu crescimento dependerá da mobilidade dos átomos que se difundem na vizinhança e na superfície dos núcleos. Então, novas ligações serão formadas dependendo da estrutura cristalina ou vítrea que estão sendo crescidas (formadas).⁵⁴

A taxa de crescimento deste modo é proporcional à diferença entre as frequências de transições de líquido - cristal e cristal - líquido, v_{ls} e v_{sl} , onde:

$$v_{ls} = v e^{-\frac{\Delta G''}{KT}} \quad (2.4)$$

$$v_{sl} = v e^{-\frac{\Delta G'' + \Delta G}{KT}} \quad (2.5)$$

E a taxa de crescimento de cristais é então dada pela relação:

$$U = a_0 (v_{ls} - v_{sl}) = a_0 v e^{-\frac{\Delta G''}{KT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G}{KT}} \right) \quad (2.6)$$

onde: a_0 é a dimensão da molécula.

O crescimento de um cristal de um material complexo é influenciado pela taxa de difusão de distâncias relativamente grandes para sua superfície. Por outro lado, a taxa de nucleação é influenciada pela energia de ativação associada com as estruturas de curto alcance.



Para os materiais simples Turnbull e Cohen^{52, 53} postularam que a energia de ativação que controla a taxa de crescimento dos cristais equivale à energia de ativação do fluxo viscoso. Substituindo na equação 2.6 obtemos:

$$U = \frac{fKT}{N_A 3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - e^{\frac{\Delta G}{KT}} \right] \quad (2.7)$$

onde:

f é um fator entre 0 e 1 (igual para o número de pontos da superfície de um cristal com o qual a molécula se liga).

2.6.3 Condição para Formar Vidros.

Se o esfriamento do material fundido é para produzir vidros, as taxas de nucleação e cristalização não devem exceder certos valores. Se T' é a temperatura, $\Delta T'$ é o super-resfriamento no qual a taxa é $I = 1 \text{ [cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ então, forma-se vidro de acordo com Turnbull e Cohen.^{52, 53}

(a) não é qualquer taxa de nucleação que na temperatura T abaixo do ponto de fusão T_f tem o valor $= 1 \text{ [cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$.

(b) na temperatura T a taxa de crescimento de cristais é menor que 10^{-5} átomos por segundos.

Como estamos interessados em formar vidros, substituindo $I = 1 \text{ [cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ na equação (2.7), nos obtemos:

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[\frac{N_A K \sigma'^3 V_m^2}{\Delta H_f^2 (KT \ln(n''v) - \Delta G')} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Para certo número de materiais o calor de cristalização, ΔH_f , é proporcional para a temperatura de fusão:

$$\Delta H_f = \beta KT_f \quad (2.9)$$

onde:

β se aproxima de 1.



Substituindo na equação (2.8) e aplicando a equação da energia superficial:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_f}{N_A^{1/2} V_m^{2/3}} \quad (2.10)$$

(onde α igual $1/3$, $-1/3$), nos obtemos:

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[\frac{K \sigma^3 \beta K T_f}{K T' \ln(n'' \nu) - \Delta G'} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

A equação 2.11 indica que:

- Se $\Delta G' = 0$ e os núcleos são esféricos ($K = 16\pi/3$) e com $n'' = 10^{23}$ [átomos/cm³], para a frequência $\nu = 10^{12}$ [s⁻¹], nós podemos escrever:

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[\frac{16\pi}{3,80} \alpha^3 \beta \frac{T_f}{T'} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

- Se $\alpha \beta^{1/3} \geq 0.9$, um valor pode ser encontrado para T' satisfazendo a equação 2.12. Os materiais puros cristalinos não manifestam usualmente $\alpha \beta^{1/3}$ maior que 0,5.
- Se $\alpha \beta^{1/3} = 0,5$, e aplicando a equação 2.10 obtemos:

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[\frac{2\pi K T_f}{3,80 K T' - \Delta G} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

Para I não exceder 1 [cm⁻³.s⁻¹] para alguma temperatura abaixo T_f , a condição $\Delta G' \geq 40KT$ deve ser satisfeita.

Na prática da preparação dos vidros as taxas de resfriamentos são geralmente altas, tal que alta taxa de crescimento dos cristais são admitidos.

Para a máxima taxa de crescimento de cristais $0,1 \text{ [cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$, os valores máximos admissíveis de $\Delta G'$ e $\Delta G''$ deverão ser iguais a $20 K T_i$.

De acordo com a experiência é verificado também que ajustando a composição do vidro podemos formar vidros sem nos preocuparmos com a taxa de resfriamento. Isto ocorre porque na composição do vidro geralmente é colocada uma quantidade molar razoável do composto formador do vidro.

2.3 A Transformação Estrutural dos Vidros.

Na seção anterior foi abordada a teoria cinética de formação dos vidros, quer dizer, as condições nas quais a massa fundida formará vidro ou não. Nesta seção estamos interessados em modificar a micro estrutura do vidro pelo tratamento térmico. Os sistemas multicomponentes formados através do superesfriamento abaixo da temperatura de líquidos poderá formar cristais ou estar no estado amorfo chamado estado meta-estável.⁵⁴

Devido à existência de grande quantidade de materiais capazes de formar vidros, depois que estes foram fundidos durante o esfriamento formarão vidros com diferentes grupos estruturais básicos, entretanto, em um estado vítreo podemos ter estruturas semelhantes ou parcialmente diferentes entre as mesmas.

Com o auxílio das técnicas de análise micro estrutural tem sido descobertas nos vidros algumas características semelhantes aos líquidos imiscíveis, portanto, a separação de fases nos vidros em muitos casos pode ser observada.

Se o esfriamento produz agrupamentos estruturais de uma fase mais estável, de várias dimensões, mas de variável composição, então poderá ocorrer em geral uma separação de fase dentro de uma faixa de temperatura. Também poderá ocorrer a nucleação e crescimento de uma fase vítrea separada ou a nucleação e crescimento de micro cristais.

Então em geral o tratamento térmico dentro de uma região de temperaturas fará o crescimento em fases separadas. No caso mais simples, a separação metaestável abaixo da temperatura de líquidos pode proceder por dois caminhos, de acordo com Cahn, Charles, e Hilliard^{14, 15, 16}



a) Decomposição Espinodal. Assumindo que o sistema mais estável é o sistema com mais baixa energia livre então considerando nesta temperatura duas fases de composições nas quais são dados nos pontos a e b ; o caminho pelo qual o sistema entra neste estado esta em dependência da composição inicial do sistema. Se o sistema x desde a temperatura líquidus é sujeito a um resfriamento brusco até a temperatura t_1 , a decomposição da fase b para a é iniciada de forma que faz um câmbio continuo de composição; por sua vez a decomposição é ligada ao decréscimo da energia livre, ΔG , decomposição para fase 1 de 1' conforme ilustra a figura 2.6.

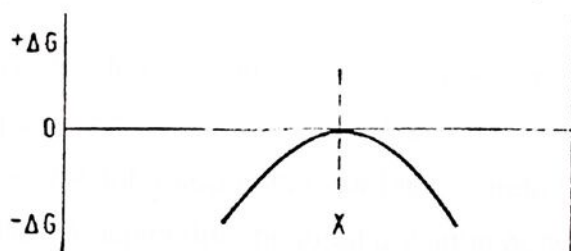


Figura 2.6: Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento da composição X⁵⁴

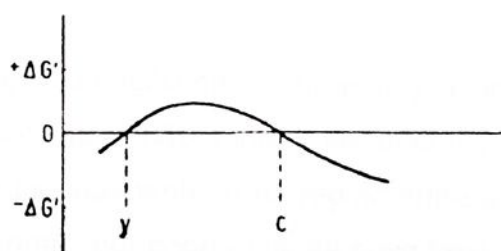


Figura 2.7: Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento da composição Y⁵⁴

Um processo contínuo deste tipo é chamado processo espinodal. Este manifesta uma estrutura consistente de duas fases contínuas de fases vítreas interpenetrantes. Ver parte inferior da figura 2.4.

Concordando com a teoria de Cahn, a decomposição espinodal acontece quando:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c^2} < 0 \quad (2.14)$$

A região da decomposição espinodal é dividida por uma linha espinodal separando a região instável da região metaestável. Na curva este ponto de separação quer dizer que:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c^2} = 0 \quad (2.15)$$

b) Nucleação de fases separadas. Alguns casos são diferentes se a composição inicial está na região onde a curva da energia livre é convexa, como mostra a figura 2.5. Para o sistema de composição y , a decomposição da fase 2' para a fase 2, pode ser acompanhada por um incremento na energia

livre, $\Delta G'$, como visualizado na figura 2.7. Assim não é um processo espontâneo. Logo, esta região é termicamente metaestável.

Quando os agrupamentos estruturais atingem certo raio crítico, dependendo sobre os valores da energia livre interfacial, tornam-se núcleos de uma nova fase, e podem crescer para formar um sistema dispersivo. Estas são chamadas partículas dispersas de forma discreta no interior da segunda fase contínua. Para a região de metaestabilidade é claro que:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c^2} > 0 \quad (2.16)$$

As fronteiras entre os dois mecanismos de separação são marcadas por um ponto de inflexão k, l sobre a linha espinodal. Na região contornada pela linha espinodal a separação da fase é afetada espinodalmente, e na região entre as linhas espinodal, bi nodal e a linha nucleacional, por ocorrência da nova fase.

A subida do perfil de concentração no contorno entre as duas fases criadas é esquematizado na figura 2.8 e para o caso do aumento da concentração no caso da decomposição espinodal na figura 2.9.

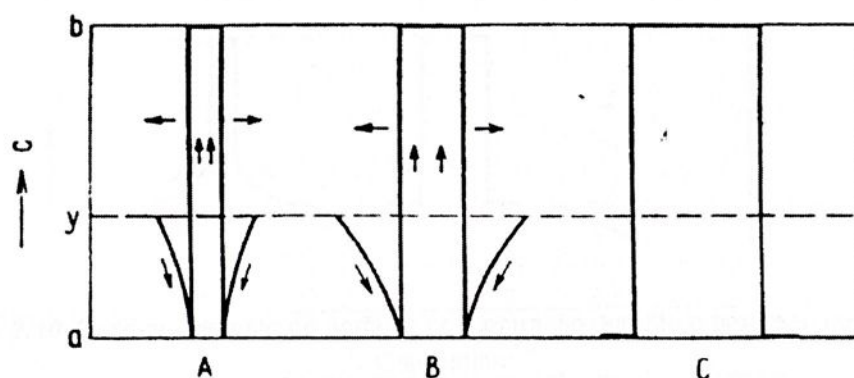


Figura 2.8: Desenvolvimento do perfil de concentração durante o crescimento de uma fase nucleada: A – Momento do aparecimento de uma flutuação em concentração ⁵⁴

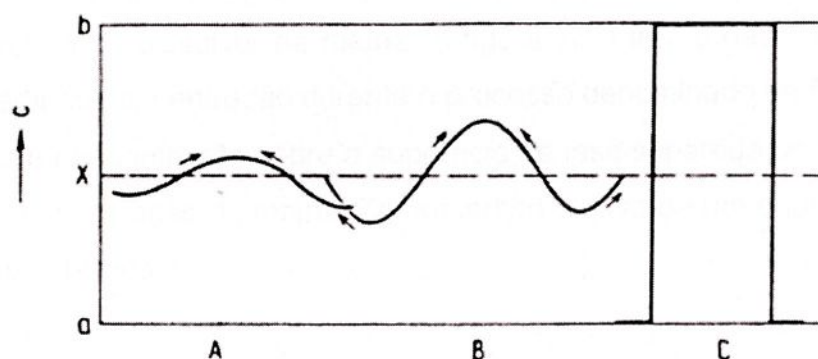


Figura 2.9: Desenvolvimento do perfil de concentração durante o crescimento por decomposição espinodal. ⁵⁴

c) Coalescência. Para alcançar um alto grau de continuidade das fases separadas pode ser através de uma gradual coalescência que consiste na precipitação de núcleos ou pequenas concentrações da fase separada. Isto ocorre depois do estado inicial de separação, durante o processo de tratamento térmico, o sistema se esforça para reduzir a área destas superfícies interfaciais, pelo aumento das superfícies separadas.

Além do processo de coalescência (crescimento competitivo) e do movimento Browniano, no fluido viscoso este processo pode ser chamado de processo Ostwaldian de maturação, o qual ocorre acima da região de solubilidade das micro regiões pequenas e longas de separação. As regiões pequenas, tão pequenas que possuem certo valor de raio menor que o raio crítico r^* , têm uma tendência a dissolver-se, e os íons se difundirão para uma grande região (a mais estável) a qual logo aumentará.¹⁸

A figura 2.10 mostra uma representação esquemática¹⁸ do desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo Ostwaldian de maturação.

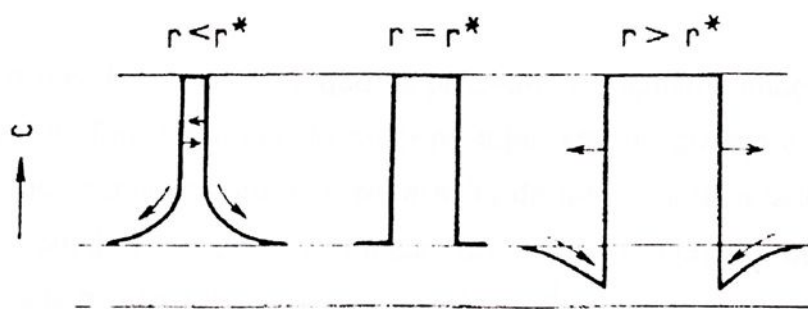


Figura 2.10: Desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo de maturação Ostwaldian⁵⁴

- Se $r < r^*$, e se a concentração sobre a superfície da fase separada de raio r é maior que a concentração da fase da matriz, a nova fase separada poderá se dissolver na matriz. A figura 2.10 traz o desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo denominado de Ostwaldian.
- Se a concentração sobre a superfície de fase separada de raios r é igual a concentração da matriz. Temos então o caso de um equilíbrio de duas concentrações.

- Se $r > r^*$, e a concentração sobre a superfície da fase separada de raio r é menor que a concentração da matriz, a fase separada é capaz de crescer.

Num grande número de casos de sistemas vítreos estes processos foram observados.

d) Crescimento de Cristais. Dependendo da composição, da história térmica do vidro e principalmente da temperatura de tratamento térmico podemos induzir a partir destes processos de separação de fases vítreas a cristalização do vidro.

Quando ocorre separação de fases pelo tratamento térmico pode também ocorrer a nucleação e crescimento de cristais, no seio da matriz vítrea. Para que ocorra o processo de cristalização é preciso delimitar claramente a região de temperaturas de transformação. Isto será visto no capítulo III.

A descrição dos processos de nucleação e crescimento de cristais segundo os modelos termodinâmicos podem ser semelhantes. Entretanto, é preciso delimitar as teorias de nucleação e cristalização em cada caso particular.

Podemos dizer em geral, que os problemas discutidos relacionados com a nucleação e crescimento de fases separadas são de grande complexidade. Os processos descritos acima, de separação de fases de uma fase vítrea para outra tem contribuindo para a solução de um bom número de problemas relacionados com a estrutura do sistema vítreo. ⁵⁴

Finalmente quando o vidro passa de uma fase líquida á uma fase sólida devido ao esfriamento ou vice-versa ele têm o que é chamado da sua história térmica. Esta influência o comportamento do vidro ante o tratamento térmico e as propriedades físico-químicas. Como consequência disto, influencia na variação das propriedades ópticas dos vidros.



Capítulo III

3.0 Experimental: materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos para a preparação do sistema vítreo $50(\text{SrO} + \text{B}_2\text{O}_3) - (50 - x)\text{PbO} - x\text{TiO}_2$. Abordaremos a escolha dos componentes da matriz vítrea, a metodologia dos procedimentos experimentais para a preparação das amostras, e a realização dos tratamentos térmicos para alterar as propriedades. Seguidamente, faremos uma descrição das técnicas experimentais de caracterização utilizadas nesse trabalho. Destacamos a técnica das medidas dos índices de refração e a metodologia de obtenção dos parâmetros que caracterizam as propriedades ópticas dos vidros.

3.1 Matriz Vítrea

Para escolha da matriz vítrea, foi feito um levantamento na literatura sobre vidros com aplicações na óptica linear e não linear. Verificou-se que não se tinha conhecimento de muitas pesquisas dentro das propriedades ópticas, com vidros que combinassem os elementos óxido de chumbo, dióxido de titânio, boro e estrôncio. A escolha do óxido de boro (B_2O_3) como componente formador do vidro é importante devido ao fato de permitir durante o processo de cristalização a formação de fases ferro elétricas conforme referências.^{19 20} A partir desse levantamento foi constatada a viabilidade do trabalho, pois

combinava elementos com possibilidades de formar vidro multicomponente, contendo formadores, modificadores e intermediários, e com um grande campo de estudo sobre tudo para a caracterização de suas propriedades ópticas.

Os vidros preparados para esta pesquisa são provenientes de carbonato de estrôncio (SrCO_3) para formar o óxido de estrôncio (SrO), ácido bórico (H_3BO_3) para formar o óxido de boro (B_2O_3), óxido de chumbo (PbO) e o dióxido de titânio (TiO_2).

Conhecendo um pouco mais sobre os componentes que potencialmente irão formar o vidro. A tabela 3.1 ilustra os compostos utilizados para a preparação dos vidros.

Tabela 3.1: Procedência dos principais componentes utilizados nas preparações das amostras vítreas

Produto	Fórmula molecular	Procedência
Ácido Bórico	H_3BO_3	Vetec (P.A.)
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	Vetec (P.A.)
Óxido de chumbo	PbO	Casa americana (P.A.)
Dióxido de titânio	TiO_2	Alfa Aesar (P.A.)

Ácido Bórico H_3BO_3 ; é considerado um ácido fraco, com baixo ponto fusão. Na fusão reage decompondo em óxido de boro + água. O B_2O_3 (trióxido diboro) é um excelente formador de vidro, a estrutura dos vidros boratos é baseada nas unidades triangulares BO_3 , e também unidades BO_4 . É sempre utilizado junto com outros componentes para formar os vidros e tem propriedade de redução do coeficiente de expansão térmica, reduz a viscosidade em altas temperaturas e aumenta esta em baixas temperaturas.²¹

Óxido de Chumbo PbO ; é um composto no qual sua reação ocorre de uma forma muito lenta, a reação com oxigênio ocorre acima dos 600°C , dentre as suas aplicações o óxido de chumbo é principalmente utilizado para fabricar vidros com altos índices de refração e ainda tem como característica melhorar a resistência química dos vidros bem como reduzir a solubilidade do vidro.

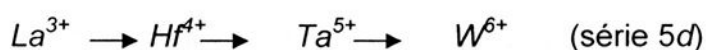
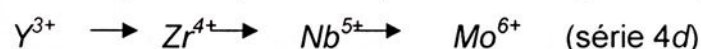
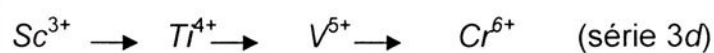
A alta polarizabilidade do cátion Pb^{2+} é considerada responsável pela estabilidade de vidros de chumbo. A estrutura tetragonal do PbO no qual 4 dos 8 O^{2-} vizinhos de um Pb^{2+} (18 + 2 outros elétrons) são mais fechados aos exteriores que são os outros 4 O^{2-} , é relacionada com alta polarizabilidade de

PbO. No caso dos compostos contendo Pb^{2+} tem que ser levado em conta a peculiar estrutura eletrônica deste cátion. O íon Pb^{4+} tem camadas fechadas de 18 elétrons.

Em Pb^{2+} dois elétrons externos (estado quântico $6s^2$) estão presentes que são em parte responsáveis pela alta polarizabilidade do Pb^{2+} . A estrutura da forma tetragonal de PbO é um prisma com O^{2-} em cada uma das oito esquinas e um Pb^{2+} . É significativo que as distancias no PbO, 4 das suas esquinas são muito mais curtas (2.3 u.a.) que as outras 4 (4.27 u.a.). A interpretação da estrutura é que os 4 O^{2-} mais pertos estão repelindo as facilmente polarizáveis camadas de Pb^{2+} e particularmente os dois elétrons mais externos em direção dos outros quatro. Deste modo o Pb^{2+} perde sua simetria esférica, é mais positiva num lado que em outro, é atraído fortemente pelos O^{2-} mais pertos que os mais distantes. É suficiente mencionar que os altos índices de refração dos vidros de chumbo são atribuídos principalmente a alta refração molar do fortemente polarizado Pb^{2+} .

Carbonato de estrôncio SrCO_3 ; esse composto na decomposição da origem ao óxido de estrôncio, SrO . Em muitos aspectos as propriedades eletrônicas do íon Sr^{2+} são semelhantes ao íon Pb^{2+} é isso que explica a alta polarizabilidade desses íons o que favorece a formação dos vidros. Uma propriedade interessante que agrega o SrO aos vidros é a sua fácil solubilidade e estabilidade. O SrO combinado com o óxido de titânio nas devidas proporções produz o composto ferroelétrico titanato de estrôncio, o qual pode ser formado durante a nucleação e crescimento no processo de cristalização do vidro. Na formação do vidro junto com o TiO_2 agrega-se a este um elevado índice de refração, e ainda uma das principais aplicações é na produção de vidros para cinescópios de televisores.

Dióxido de titânio TiO_2 ; é um composto que agrega aos vidros um ponto de fusão mais elevado, que é aumentado na medida em que se aumenta a concentração de mol% de TiO_2 . O titânio pertence ao grupo de elementos de metais de transição. Movimentando-se na tabela periódica ao longo das séries dos metais de transição com bandas $3d$, $4d$ e $5d$, observamos as seguintes séries:



O titânio está na série 3d com bandas 3d vazias. Em geral as bandas *d* nos metais de transição caem progressivamente abaixo das bandas de condução *s*, *p*, reduzindo a média da sua energia, pelo fato de que os elementos *d*, não participam da ligação covalente. Quando o composto contém um número grande de elétrons de valência eles podem aumentar o índice de refração devido ao fato destes serem altamente polarizáveis. Isto pode ser entendido na medida em que os elétrons *d* estão longe não participam da ligação covalente, motivo pelo qual o elemento de transição fica tetraedricamente coordenado.

Por esta razão os elementos de transição possuem alta valência necessária para manter uma banda *d* vazia. Qualquer redução significativa da população dos níveis *d* via redução de valência podem introduzir absorção ressonante na janela óptica, isto significaria o aparecimento de uma banda de absorção na região UV-Vis, devido a redução dos íons ao estado de menor valência.²²

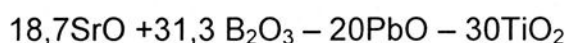
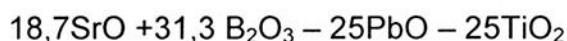
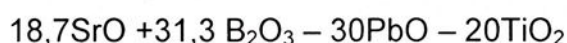
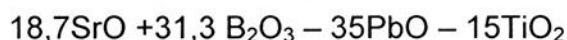
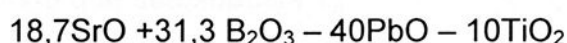
Pelos fatos acima expostos os vidros baseados em TiO_2 apresentam a característica de dar aos vidros elevados índice de refração e excelentes qualidades ópticas não lineares. Os vidros de titânio podem apresentar número de coordenação quatro TiO_4 ou seis TiO_6 , estes associados a polarizabilidades dos íons contribuem para explicar o aumento no índice de refração e as características não lineares.

3.2 Composições

As composições de vidros a serem preparados estão listadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composições molares dos vidros preparados

Vidros boratos



As quantidades dos componentes foram definidas após o exame de quais composições seriam adequadas para obter as propriedades ópticas, principalmente no que se refere ao índice de refração. Procuramos dentro das composições agregar a maior quantidade possível de PbO e TiO_2 que são os compostos que elevam os índices de refração nos vidros.

Para a preparação transformamos as quantidades molares em porcentagens de peso de cada composto seguindo a estequiometria e posteriormente definimos a quantidade de 20 gramas no total para a obtenção dos vidros.

3.2.1 Processo de Obtenção do Vidro

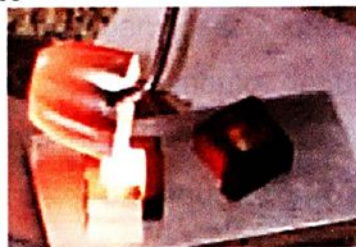
Uma vez escolhido e realizada a pesagem dos compostos de uma composição do vidro, a seguir se inicia o processo de fusão. Este começa com a compactação dos compostos no cadinho de platina utilizado para a fusão. Seguidamente é levado na câmara do forno para a fusão completa dos reagentes a uma temperatura de 1200°C . O material levado ao forno deve-se constituir dos reagentes devidamente misturados, com a maior homogeneidade possível, ou seja, não deve haver blocos separados de cada componente. Isso é fundamental para que no processo de fusão tenhamos um vidro bem homogêneo.

Na figura 3.1, são apresentados os passos gerais seguidos no processo de fusão do vidro, em **(a)** é apresentado o momento em que os reagentes, dentro de um cadinho, são levados ao forno para fusão, em **(b)** é verificada a retirada dessa massa fundida do forno e despejada em um molde, em **(c)** ocorre o que chamamos de moldagem (resfriamento rápido), em **(d)** a massa fundida já se encontra parcialmente sólida, em **(e)** é retirado o molde da amostra de vidro, já sólido e moldado, em **(f)** essa amostra é levada a um outro forno para o recozimento, a uma temperatura mais baixa que a temperatura de fusão, e mais baixa ainda que sua suposta T_g .

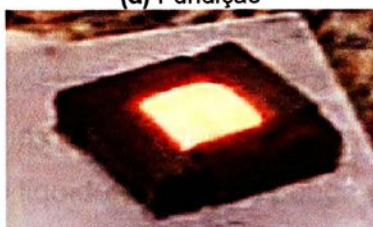
Figura 3.1: Fases do processo de fusão dos vidros



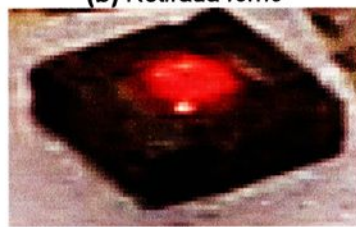
(a) Fundição



(b) Retirada forno



(c) Moldagem



(d) Esfriamento



(e) Retirada do molde



(f) levar ao forno para recozimento

Outro ponto importante que deve ser levando em conta é o fato de que dependendo da natureza dos reagentes pode haver decomposição térmica das moléculas, que emitem gases capazes de ocasionar o aumento do volume do material fundido, podendo causar transbordamento. Em casos como esse é necessário controlar a temperatura na qual se produz a reação e também a massa ou volume inicial da fornada.

3.2.1.1 Descrição do Processo de Fusão

O cadinho usado no laboratório tem uma abertura menor (diâmetro) do que a altura do mesmo. O volume da massa colocada no cadinho é menor que a capacidade total do volume do mesmo, para que possa suportar o processo de aquecimento dos reagentes, sem ocorrer derramamento, os reagentes são colocados no forno logo após este ser ligado, para que haja prazo suficiente durante o aquecimento para que a reação (fusão) ocorra e assim a liberação dos gases, formados com o aquecimento dos reagentes, o forno segue o seguinte cronograma de aquecimento: vai da temperatura ambiente até 600°C em 60 minutos na taxa de 10°C/min. Esse cuidado é especialmente necessário

devido ao composto H_3BO_3 e o SrCO_3 que decompõem nesse intervalo de temperatura. Seguidamente o forno prossegue o aquecimento de 600 até 1200°C com a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, o qual ocorre em 60 minutos, posteriormente nessa temperatura permanece por mais 120 minutos, para que ocorra a fusão e homogeneização completa do vidro. Faz-se necessário durante este estágio final da fusão, um pequeno agito no cadinho, na forma circular, contendo a massa fundida, para que ocorra melhor homogeneidade na formação do vidro. Observamos que na temperatura de 1200°C a massa fundida fica totalmente no estado líquido mantendo pouca viscosidade.

3.2.1.2 Esfriamento e Moldagem

Depois de cumprida a etapa de fusão o vidro é despejado na forma e moldado. Antes do processo de despejar no molde, ainda na forma líquida é agitado novamente na forma circular agora para esfriar e atingir um estágio de maior viscosidade. Só então, este líquido é despejado sobre um molde de aço previamente preparado aquecido a uma temperatura de aproximadamente 200°C , para evitar que o vidro obtenha trincas na sua moldagem. Após esta moldagem é imediatamente levado a um outro forno na temperatura 400°C , para o recozimento. Utilizamos um forno elétrico de resistência, previamente aquecido a temperatura do tratamento térmico, que no seu interior contém uma placa de cerâmica. A temperatura de recozimento é baixa comparada com a temperatura de transição vítrea.

O processo de retirada do forno de fusão, despejo na chapa, moldagem e leva ao forno de recozimento deve ser o mais rápido possível, pois, a demora pode acarretar choque térmico ao vidro, responsável pela presença de trincas ou quebraduras pelas tensões internas criadas no esfriamento. As amostras obtidas nas fornadas em todas as composições apresentaram-se com coloração amarelada.

3.2.1.3 Limpeza do Cadinho

Após a passagem do líquido fundido do cadinho para o molde, o restante do vidro (massa fundida) solidifica-se no cadinho e é removido no processo de limpeza do mesmo, o qual é feito mergulhando-se este em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) diluído em água, na proporção de 20 ml de água para 1 ml de ácido nítrico, onde permanece mergulhado por um período de 6 horas, até que esteja livre de material solidificado em seu interior.



3.2.1.4 Preparação de Amostras (Pó e lâminas)

As amostras dos vidros foram fatiadas em lâminas com espessuras aproximadas de 0,6 mm, foram polidas ambas as faces com lixas com diferentes tamanhos de grãos, partindo dos números 600 passando por 800 e 1000, depois então foram polidas no pano com óxido de cério o qual possui tamanho de grãos $0,2 \mu m$.

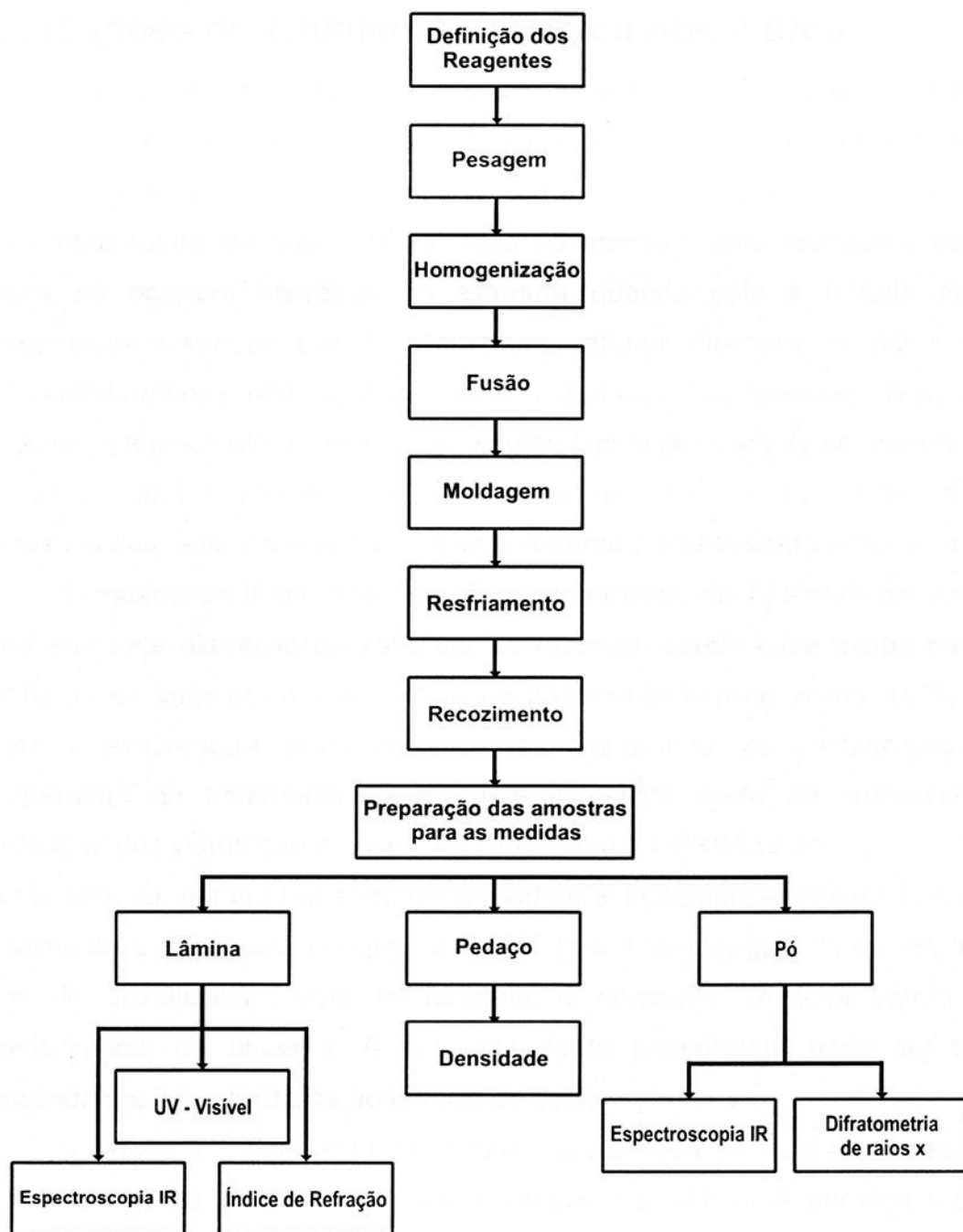


Figura 3.2: Esquema para descrever os passos no estudo dos sistemas vítreos.

Partes destas amostras foram trituradas em um almofariz de ágata, e os pós foram obtidos com auxílio de peneiras com 53 micros de espessura, para serem submetidas às medidas de IR, DSC e DRX.

A figura 3.2, esquematiza todo o processo de preparação, fusão, moldagem e preparação das amostras para as medidas de caracterização empregadas.

3.3 Regiões de Tratamento Térmico nos Vidros

Para o tratamento térmico nos vidros é de extrema importância os dados fornecido pelas análises térmicas. No caso DSC, fornece a temperatura de transição vítrea T_g do vidro, essa serve como delimitador para determinar qual será temperatura de tratamento térmico na amostra, uma vez que para os vidros só ocorrem alteração na estrutura quando este é tratado numa temperatura acima de sua T_g . Com temperaturas inferiores os vidros irão apresentar apenas relaxação nas suas estruturas, um exemplo disso é o tratamento térmico oferecido aos vidros após sua fusão, durante um período de tempo ao qual é atribuído pelo nome de recozimento. Este refere-se à relaxação das tensões internas ocorridas durante o resfriamento lento do vidro.

O tratamento térmico quando oferecido próximo da T_g é mais demorado para que haja alteração na estrutura do material, sendo esse tempo menor conforme se aumenta a temperatura de tratamento térmico acima da T_g , ou seja, a temperatura mais próxima da temperatura de cristalização. A temperatura de tratamento térmico tem influência direta no processo de nucleação dos vidros que é um estágio preliminar da cristalização.

Existe uma temperatura que em muitos vidros está sempre acima da T_g e que geralmente é observada no intervalo entre T_g e a temperatura T_x de início do pico de cristalização, esta temperatura é chamada de temperatura de amolecimento da amostra. A detecção desta temperatura pode ser feita utilizando medidas de dilatação térmica do vidro.

A figura 3.3 apresenta de forma esquemática as diferentes regiões delimitadas pelas temperaturas características nos vidros. A primeira região observada é a temperatura de transição vítrea (T_g), em seguida com aumento da temperatura é alcançada a temperatura de amolecimento T_{amol} , cuja a qual

antecede a T_x região intermediária que antecede a T_c temperatura do pico de cristalização. Finalmente temos a temperatura de fusão do vidro (T_m).

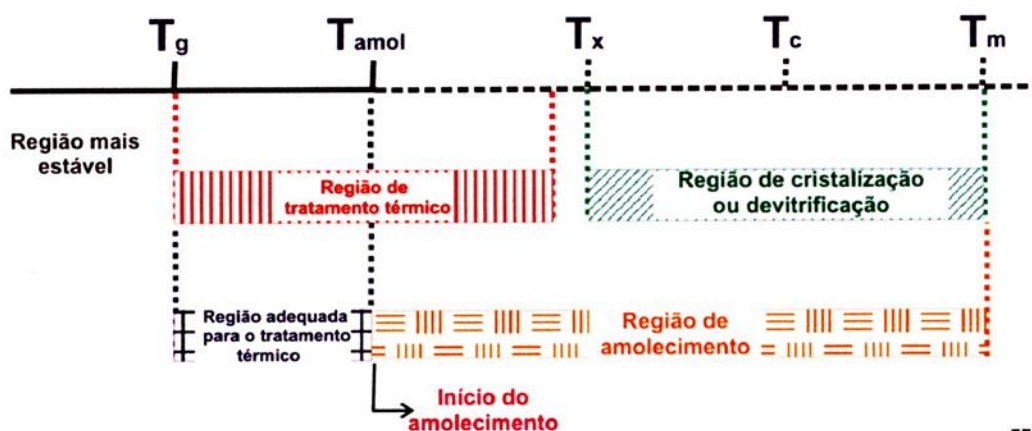


Figura 3.3: Esquema resumindo DSC e DTA, desde T_g até temperatura de fusão (T_m)⁵⁵

Os tratamentos térmicos oferecidos nesse sistema vítreo devem se encaixar na região entre a T_g e a T_{amol} , pois iremos trabalhar com amostras na forma de lâminas, as quais após os respectivos tratamentos deverão permanecer sem deformações e ao mesmo tempo mantendo a sua transparência.

3.4 Temperatura de Tratamento Térmico

O critério adotado para o tratamento térmico foi, de se manter fixa a temperatura de tratamento, próximo da T_g das respectivas composições. A razão disto é que o processo de nucleação da nova fase ocorre a partir de T_g e mantendo o tratamento térmico próximo de T_g o processo de nucleação é mais lento, porém com melhor uniformidade. Por ser lento este processo precisa de maior tempo de tratamento térmico. Este procedimento foi aplicado em cada composição para que algum resultado fosse observado.

3.4.1 Tratamento Térmico das Amostras

De acordo com exposto acima as amostras foram tratadas em diferentes tempos e diferentes temperaturas dependendo da composição. Das medidas de DSC verificou-se que a T_g (temperatura de transição vítrea) dos vidros foram aumentando a medida em que se variava a composição de PbO e TiO_2 , conforme demonstrado na tabela 3.3:

Tabela 3.3: Temperatura de transição vítrea das diferentes composições

Composição	T _g °C
18,7 SrO + 31,3 B ₂ O ₃ – 40PbO – 10TiO ₂	517
18,7 SrO + 31,3 B ₂ O ₃ – 35PbO – 15TiO ₂	534
18,7 SrO + 31,3 B ₂ O ₃ – 30PbO – 20TiO ₂	542
18,7 SrO + 31,3 B ₂ O ₃ – 25PbO – 25TiO ₂	556
18,7 SrO + 31,3 B ₂ O ₃ – 20PbO – 30TiO ₂	564

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico em temperaturas de aproximadamente 10°C acima de sua T_g. O objetivo neste tratamento na temperatura próxima da T_g era em alterar a estrutura da amostra sem danificá-la, evitando correr risco que essa amostra amolecasse e alterasse seu formato de lâmina e mantenha a transparência, útil para aplicações ópticas.

Escolhemos cinco amostras de lâminas de cada composição as quais foram ao tratamento mantendo-se fixa a temperatura, Conforme mostra a tabela 3.4:

Tabela 3.4: Temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) para as diferentes composições.

Composição (mol%)			T. T. Vítrea	T.T. T. de	Tempo de tratamento
SrO + B ₂ O ₃	PbO	TiO ₂	(T _g) (°C)	nucleação (°C)	Térmico (horas)
50	40	10	517	≈ 530	0, 3, 5, 10, 15, 20
50	35	15	534	≈ 540	0, 5, 10, 15, 20, 25
50	30	20	542	≈ 550	0, 10, 20, 30, 50, 100
50	25	25	556	≈ 565	0, 10, 20, 30, 40, 50
50	20	30	564	≈ 575	0, 10, 20, 30, 40, 50

3.5 Técnicas de Caracterização Empregadas

3.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), acompanha a variação de energia (entaupia) da amostra em relação a um material de referência durante o processo de aquecimento/resfriamento do conjunto.

O esquema demonstrado pela figura 3.4, apresenta um espectro característico de análise térmica DSC para os vidros, a temperatura de transição vítrea (T_g) é o primeiro evento endotérmico observado, sendo apresentado no espectro na forma de um declínio na linha de base, nesse mesmo espectro após este valor é apresentado um processo exotérmico, referente à temperatura de cristalização, em seguida após um aumento na temperatura é apresentado um declínio na linha de base e a formação de um evento endotérmico que indica a temperatura de fusão dos vidros, depois, para temperaturas maiores é apresentado um processo exotérmico relacionado com a oxidação, após esta temperatura os reagentes iniciam o processo de decomposição.

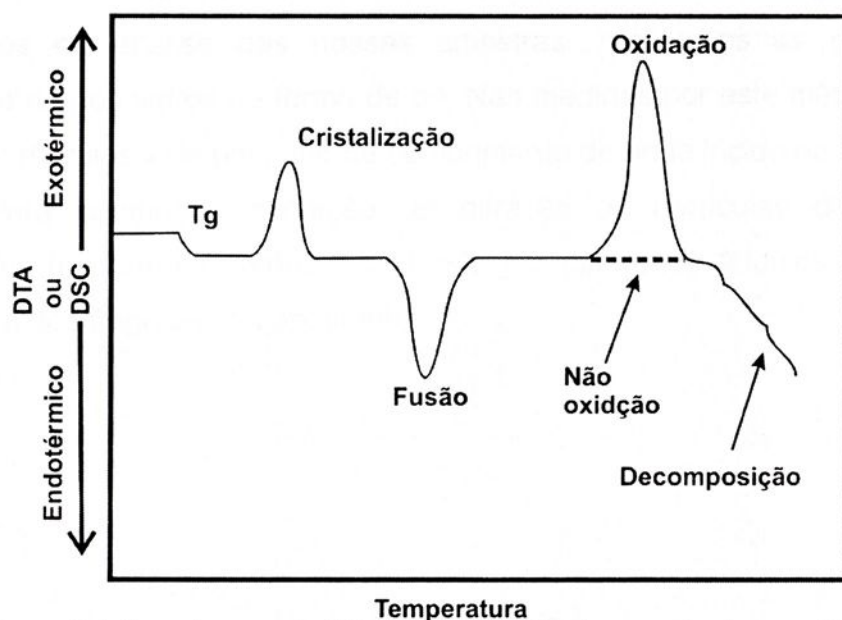


Figura 3.4: Espectro característico de análise térmicas realizadas em vidros

Para a caracterização térmica dos vidros utilizamos o sistema DSC Instruments do Departamento de Física e Química, que mede no máximo até 600°C. Devido ao fato que os nossos vidros se apresentarem com alta temperatura de fusão, foi possível com este equipamento apenas determinar a temperatura de transição vítrea.

3.5.2 Difratometria de Raios-X

Considerando uma estrutura cristalina, seus átomos estão arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um

padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela *lei de Bragg*. Ilustrada na figura 3.5: ²⁴

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

Onde: n é a ordem de reflexão, θ o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão e d é a distancia entre os planos adjacentes.

Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Angstrons. Para propósitos de análise das nossas amostras, realizamos as medidas de difratometria dos vidros na forma de pó. Nas medidas por este método, o feixe incidente de raios x de um valor de comprimento de onda incide na amostra.

Para cumprir a condição de difração as partículas de pó estão orientadas de forma aleatória, difratando em diferentes ângulos conforme a varredura dos ângulos no goniômetro.

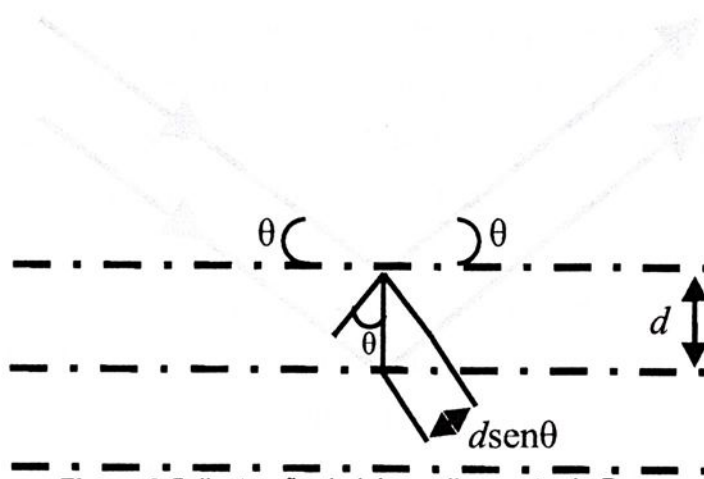


Figura 3.5: Ilustração da lei espalhamento de Bragg

As medidas por este método permitiram a verificação do estado amorfo dos nossos vidros e depois do tratamento térmico à verificação do crescimento de cristais nos vidros.

Utilizamos um difratometro Rigaku do departamento de Materiais Laboratorio do Ciclo integrado do Quartzo da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para a realização das medidas de FTIR foi usado um espectrômetro FT-IR Nexus 670 da Nicolet com transformada de Fourier pertencente ao departamento de física e química da FEIS, que mede na região do infravermelho próximo e médio de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

As medidas (espectros) são obtidas pela junção da frequência de vibração da amostra com a frequência de radiação emitida pelo aparelho (frequência da radiação infravermelha). Somente as vibrações que resultam em uma variação do momento dipolar da molécula são ativas no infravermelho.

A radiação infravermelha quando interage com amostra converte-se em energia vibracional molecular. Para que ocorra a frequência vibracional têm se uma dependência das massas relativas dos átomos ligados, das constantes de força das ligações e da geometria das moléculas. Em geral existem dois tipos de vibrações moleculares: as *deformações axiais* (ou estiramento) e as *deformações angulares*. A deformação axial é definida como um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, possibilitando que a distância interatômica alongue e encurte (diminua) alternadamente. As deformações angulares correspondem às variações de ângulos de ligações, sejam internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.²⁵

As posições das bandas nos espectros de infravermelho são apresentadas em função do número de onda medidos em cm^{-1} versus a intensidade. É utilizado o número de onda pelo fato desta ser diretamente proporcional à energia e a frequência, conforme equação abaixo.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (3.2)$$

A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida



por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo na base 10, do recíproco da transmitância, isto é: $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$.

3.5.4 Espectroscopia UV –Vis

A espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função da precisão, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas.²⁶

As medidas de Uv-Vis foram coletadas num espectrofotômetro CARY Varian 50conc, na faixa de 200 nm até 1100 nm, pertencente ao departamento de física e química da FEIS, ilustrado na figura 3.6.

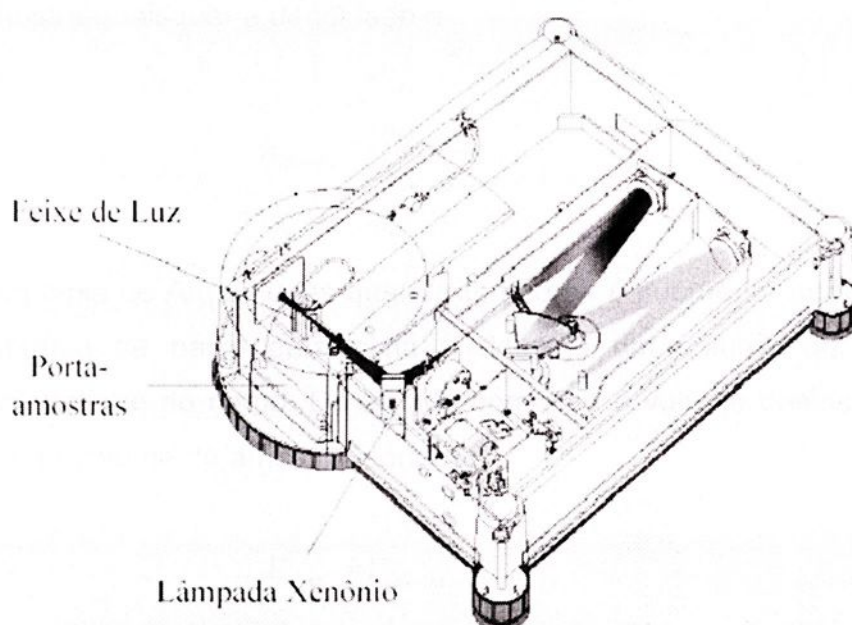


Figura 3.6: Espectrofotômetro CARY Varian 50 conc, utilizado para realizar as medidas de UV-Vis

Esta técnica permite analisar a transmissão, absorção, e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e parte da região do infravermelho próximo. As medidas desta técnica permitem avaliar o que acontece com a interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes e das estruturas com cargas ligadas dos vidros. Com esta técnica podemos

avaliar possíveis aparecimentos de bandas de absorção das estruturas, nanocristais com cargas e relacionar esses com os parâmetros ópticos.

3.5.5 Densidade

Uma caracterização importante para os vidros é a avaliação da densidade. O processo de avaliação da densidade parte da definição de densidade dos corpos que é a razão entre a massa e o volume.

Tomando a densidade da água que é:

$$\rho_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{H_2O}} \quad (3.3)$$

De onde o volume da água equivale a: $V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$

Para uma amostra quaisquer a densidade é:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} \quad (3.4)$$

Segundo o princípio de Arquimedes quando um corpo é submerso num líquido sofre um empuxo de baixo para cima e despeja um volume de líquido equivalente ao volume do corpo. De acordo com isso o volume deslocado da água equivale ao volume da amostra, portanto:

$$V_{H_2O} = V_{amostra} \quad (3.5)$$

Logo, relacionando estes volumes com as densidades temos que a densidade da amostra equivale a:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}} \quad (3.6)$$

De onde encontramos a relação:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{m_{H_2O}} \rho_{H_2O} \quad (3.7)$$

A densidade da amostra equivale a razão da massa da amostra vezes a densidade da água pela massa do volume de água despejado. Desta relação precisamos determinar a massa da água despejada depois da imersão da amostra no picnômetro.²⁷

3.5.5.1 Determinação Experimental da Densidade

O conjunto do processo experimental inicia-se com a escolha de uma amostra a ser analisada. As amostras foram lavadas em água corrente com detergente, após isto elas foram mergulhadas por 2 minutos em solução de acetona, sendo em seguida enxugadas, após foram levadas a um forno com temperatura de 100°C por uma hora e meia para secagem.

Os materiais utilizados para realizar as medidas foram um picnômetro de 5 ml, papel absorvente, pinça metálica, béquer de 50 ml com água destilada; balança analítica com precisão de 0,0001 gramas. O processo consiste em avaliar as massas utilizando a balança.

Inicia-se fazendo a *pesagem da amostra* a qual será analisada, após o aferimento da balança este peso da amostra será *chamado de m_1* , em seguida pega-se o picnômetro previamente limpo e seco com uma pinça metálica e coloca-se sobre uma bancada e com a pipeta é colocado água dentro do seu interior até a boca, pega-se o picnômetro com uma pinça e fecha-se com a sua tampa. Quando estiver fechado o picnômetro o conjunto deve ser secado com papel absorvente. Feito isto leva-se o picnômetro com água para a balança analítica para realizar a *pesagem do conjunto picnômetro - água*, realiza-se a aferição e coleta-se o dado, este dado será *chamado de m_2* , após este procedimento retira-se o conjunto picnômetro - água da balança; é tirada a tampa e a amostra a ser analisada é colocada dentro do picnômetro, então é fechado novamente reparando sempre que deve haver um extravasamento (água) na parte superior do conjunto. Seca-se o conjunto com papel absorvente e coloca-o novamente para ser aferido. Este dado será chamado de m_3 . Portanto, utilizando a balança de precisão avaliamos:



m_1 = massa da amostra.

m_2 = (massa do picnômetro) + (massa água destilada), neste procedimento o picnômetro ficou cheio de água no volume total dele.

m_3 = (massa do picnômetro) + (resto de massa água destilada) + massa amostra. A introdução da amostra no picnômetro desloca certo volume de água, portanto, no picnômetro fica o resto do total de água.

m_4 = (massa do picnômetro) + (resto de massa água destilada) + (massa amostra) – (massa da amostra). A massa total do picnômetro mais o resto da água e com a amostra submersa equivale à massa m_3 e fazendo a diferença com a massa da amostra dá:

$$m_4 = m_3 - m_1 \quad (3.8)$$

A massa m_{H_2O} da água deslocada equivale à diferença $m_2 - m_4$, portanto:

$$m_{H_2O} = m_2 - m_4 \quad (3.9)$$

Então a densidade da amostra é avaliada com a relação:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{m_2 - (m_3 - m_1)} \rho_{H_2O} \quad (3.10)$$

3.5.6 Dispersão dos Índices de Refração

3.5.6.1 Os Índices de Refração

O conhecimento dos índices de refração $n(\omega)$, ou alternativamente, da constante dielétrica $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$ é de extrema importância no estudo das propriedades ópticas de qualquer tipo de material. Como consequência da dependência de n com o tipo de estrutura molecular cristalina, anisotropia, propriedades eletrônicas, etc., os seus valores estão relacionados com outros parâmetros físicos e químicos característicos do material. Devido ao fato que a constante dielétrica não é acessível diretamente de medidas ópticas, sua

determinação é feita através de experiências nas quais é obtido o valor complexo $n = n' + ik$, onde n' é o índice de refração e k é o coeficiente de extinção. Depois é usada a relação $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$.

Entre as metodologias mais comuns para determinar os índices de refração $n = n' + ik$, temos várias técnicas experimentais.

- i) análises de medidas de refletância usando as relações de Kramers-Kronig.
- ii) Experiências de interferometria;
- iii) Medidas de refletância em dois meios ópticos diferentes;
- iv) Medidas elipsométricas.

Em certas ocasiões a obtenção de n e de k é feita separadamente, com métodos e hipóteses diferentes, o que pode produzir resultados inconsistentes. Um outro problema pode ser causado pelas condições de medição; quanto mais parâmetros estejam envolvidos na medição, menor será a precisão dos resultados.

Tendo em consideração os fatos anteriores, existe um método teórico experimental para a medição do índice de refração complexo $n = n' + ik$, baseado em medições de refletividade de luz polarizada em função do ângulo de incidência. Entre suas principais vantagens estão: não precisa de espelho padrão; não é requerido um alto grau de polimento da superfície refletora; é aplicável também a materiais altamente absorventes e não é preciso o conhecimento de dados a frequências diferentes da usada para realizar a medição.

Este método pode ser aplicado para o cálculo dos valores de n para uma grande quantidade de diferentes materiais. No caso dos vidros, observou-se que o valor de k está vinculado com a presença de componentes absorventes no vidro e quando este é fracamente absorvente o parâmetro k é desprezível e a absorção pode ser estimada pelas medidas espectroscópicas. Mostra-se que, no método da refletividade para o caso dos vidros, a lei de Brewster pode ser usada para calcular o índice de refração n com uma aproximação maior que 98% e com base neste parâmetro propõe-se um método simples e não destrutivo para a determinação do índice de refração dos vidros. Para as

medições das amostras tratadas termicamente, os resultados são igualmente medidos e estudados em função do processo de cristalização,

3.5.6.2 Medidas do Índice de Refração pelo Método do Ângulo de Brewster

Podemos descrever o método baseado na reflexão da luz. Através de um modelo de osciladores eletrônicos simples no qual a luz interage com os elétrons do material. Consideremos uma onda plana incidente linearmente polarizada de tal forma que seu campo E seja perpendicular ao seu plano de incidência, a onda se refrata na interface entrando com um ângulo de transmissão θ_T , o campo elétrico da onda impulsiona os elétrons ligados, neste caso normalmente ao plano de incidência e estes por sua vez re-irradiam. Uma parte desta energia re-emitida aparece sob forma de onda refletida. Sob estas circunstâncias para uma onda incidente não polarizada conformada por dois estados P incoerentes se refletirá somente a componente polarizada normalmente ao plano de incidência e, portanto, paralela a superfície. A intensidade do feixe refletido irá diminuindo com o aumento do ângulo de incidência. O ângulo de incidência particular para o qual ocorre a situação onde a luz polarizada tem uma intensidade mínima é designado por θ_B , e recebe o nome de ângulo de polarização ou ângulo de Brewster, onde se cumpre a condição.

$$\theta_B + \theta_T = 90^\circ \quad (3.11)$$

Segundo a lei Snell

$$n_i \sin \theta_B = n_r \sin \theta_T \quad (3.12)$$

e pelo fato de que

$$\theta_T = 90^\circ - \theta_B \quad (3.13)$$

obtemos:



$$n_i \sin \theta_B = n_T \cos \theta_B \quad (3.14)$$

De onde chegamos:

$$\operatorname{tg} \theta_B = \frac{n_T}{n_i} \quad (3.15)$$

Esta relação é conhecida como a lei Brewster em honra a Sir David Brewster (1781-1868) que foi o descobridor desta relação.

A determinação do ângulo de Brewster pode ser realizada experimentalmente, fazendo-se incidir uma luz polarizada sobre o material em teste, variando-se o ângulo de incidência e com um detector de intensidade luminosa obtém-se a intensidade mínima.

Conforme a figura 3.7, para as medidas utilizamos o meio $n_{ar} = 1$ que caracteriza o índice de refração do ar e o vidro caracterizado pelo valor do índice n_v desconhecido.

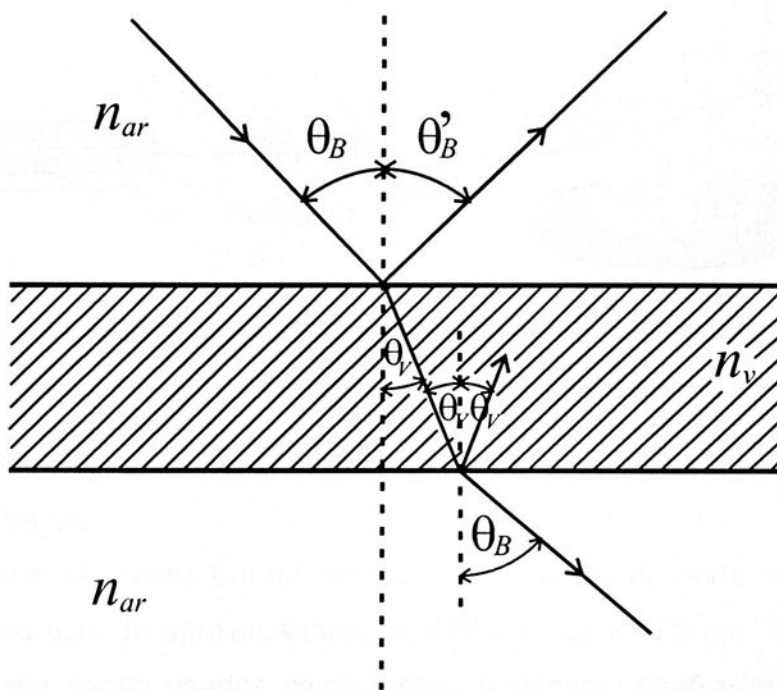


Figura 3.7: Análise da condição de Brewster

Para o nosso caso experimental da relação acima podemos obter o índice de refração do vidro pela relação simplificada:

$$n_i = \tan \theta_B \quad (3.16)$$

O módulo do campo elétrico E refletido depende do material e do ângulo de incidência, portanto, como este módulo ao quadrado equivale a intensidade da luz na condição do ângulo de Brewster θ_B , este módulo deve ter um valor mínimo de intensidade. Baseado nisto, experimentalmente através de um detector podemos determinar com certa precisão a intensidade mínima refletida e desta forma podemos conhecer o ângulo de Brewster e pelo tanto o índice de refração do vidro.

3.5.6.3 O Sistema de Medida Implementada

As medidas foram feitas usando um refletômetro figura 3.8 construído para este propósito:

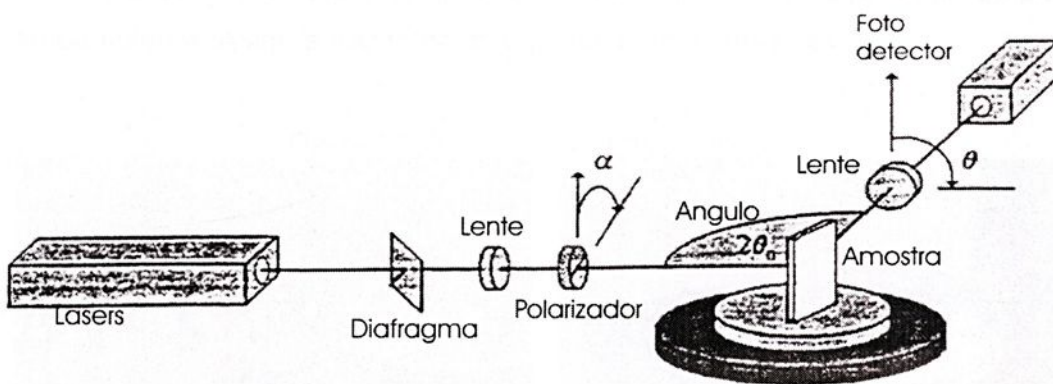


Figura 3.8: Esquema do arranjo experimental para as medidas do índice de refração.

São destaques as partes mais importantes do equipamento de medidas de índice de refração:

Fontes de luz: Os lasers em diferentes comprimentos de onda: o laser He-Ne 632,6 nm, led azul de aproximadamente 460 nm, laser 780 nm, 810 nm, 1300 nm e 1500 nm, foram usados como fontes luminosas. **Diafragma:** O sinal da luz passa por uma fenda de 1 mm de diâmetro o qual orienta o feixe.

Lente: possibilita convergir o sinal da luz para um sentido único.

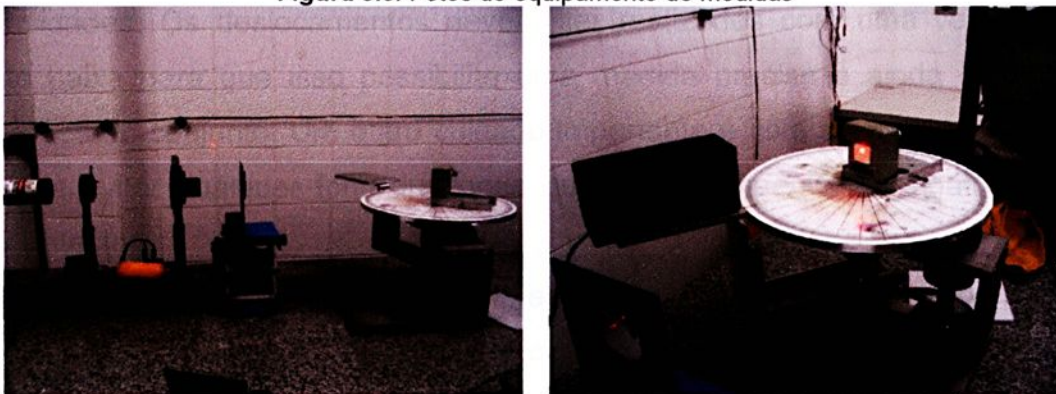
Polarizador: linear tem a função de polarizar a luz emitida pelo laser.

Goniômetro. Este é um sistema para medir ângulos. Consiste em:

- **Porta amostras:** localizado no centro do disco em posição perpendicular ao sinal emitido pelo laser.
- **Braço de suporte:** é o suporte para o sistema de detecção de sinal sobre ele está localizada uma caixa de anteparos de detecção, no extremo do braço sentido amostra está fixada uma agulha que fornece o valor dos ângulos de reflexão na medida em que se gira o sistema de engrenagens.
- **Sistema de engrenagens:** Localizado na base do porta amostras, é um sistema que funciona como engrenagens de relógio, possibilitando que a base de suporte da amostra gire em θ e o braço de detecção gire em 2θ .

Caixa de detecção: é uma caixa preta totalmente fechada com uma divisória no meio, essa caixa tem uma fenda de 1 mm de diâmetro na face a qual recebe o sinal refletido da amostra; o sinal é ainda dirigido no interior da caixa na sua divisória por uma fenda de 2 mm de diâmetro, a qual tem a finalidade de deixar passar somente o sinal que vem direcionado da amostra e passou pela fenda anterior. A figura traz fotos do equipamento de medidas.

Figura 3.9: Fotos do equipamento de medidas



Fotodiodo: É do tipo LS 254 o qual a conversão do sinal recebido é proporcional à tensão criada pelo fotodetector. Está localizado no fundo (no extremo oposto da primeira fenda) da caixa para receber o sinal refletido da amostra.

Multímetro: é o aparelho que utilizamos para ler o sinal de tensão recebido pelo detector.

3.5.6.4 Metodologia da medição

Coleta de dados

Uma vez que o sistema está completamente montado (amostra colocada no suporte do goniômetro) deverá ser feito o alinhamento da luz incidente na amostra e do braço do detector para monitorar a intensidade refletida. O procedimento é que inicialmente alinha-se a luz refletida na sua própria fonte (Superfície da amostra normal à direção da luz) registra-se a leitura do ângulo (é o ponto zero do ângulo). Alinha-se o braço que contém o detector para se rastrear a variação da intensidade do feixe de luz refletido (o processo de montagem deve ser realizado com cuidado para que o mecanismo θ e 2θ não saia da posição). Realizados estes procedimentos inicia-se o processo de medição. Devemos chamar a atenção para o fato de que o processo é repetido cada vez que a amostra é trocada incluindo a troca de fontes de luz, nestes casos o alinhamento do conjunto é perdido.

A técnica da medida consiste em registramos ângulos antecedentes e sucessores a esse ângulo de mínima intensidade e suas respectivas intensidades. Os deslocamentos devem ser realizados com uma velocidade muito baixa para que isso possibilite uma medida precisa e ainda evitar as vibrações do conjunto. Um outro cuidado importante é com a luz do ambiente, deve-se evitar qualquer fonte luminosa que possa influenciar o sinal colhido pelo detector.

Levando a um gráfico da *intensidade luminosa x ângulo*, como apresentado na figura 3.10, observa-se claramente que a curva pontilhada tem uma alteração na intensidade luminosa, pois sofre um declínio e aumento do sinal coletado. Quer dizer forma um mínimo de intensidade. Sobre a curva pontilhada é ajustada uma curva contínua, utilizando uma função polinomial de segundo grau a qual proporciona depois do ajuste o ponto de menor intensidade para o ângulo correspondente. Então com essa informação é calculado o índice de refração da amostra em estudo.



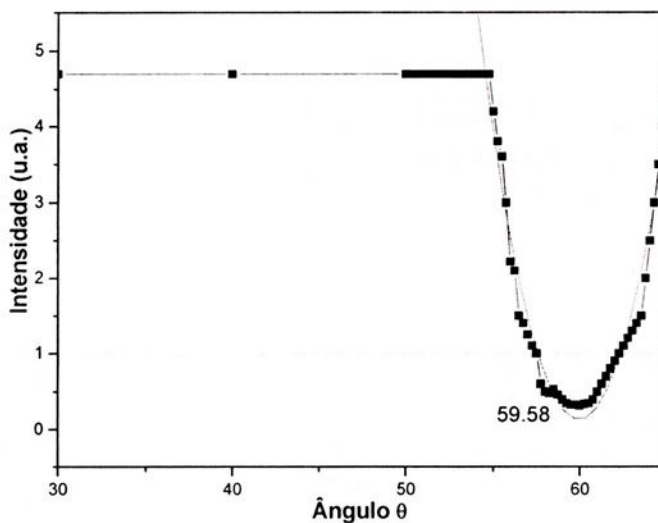


Figura 3.10: Curva de intensidade luminosa versus ângulo de incidência

3.6 Avaliação das propriedades dos vidros

Como já dissemos uma forma de avaliar as propriedades ópticas é através das medidas da dispersão dos índices de refração. Nesse sentido vamos utilizar para a avaliação das propriedades modelos propostos para ajustar os dados de dispersão.

3.6.1 Relações teóricas e empíricas entre o índice de refração e o comprimento de onda

Partindo de que em geral a teoria de dispersão clássica e quântica teve sucesso semi-quantitativo com os dados de dispersão para os cristais. No caso dos vidros teve-se menos sucesso.

A razão disto é que a dispersão está intimamente relacionada com a absorção e a mudança da absorção com o comprimento de onda. Os vidros por serem materiais amorfos têm usualmente bandas difusas de absorção (chamados estados localizados) diferentes dos cristais.

Em cada região da figura 3.11 onde temos os máximos de absorção ocorre o efeito chamado de “dispersão anômala”, região em que o índice de refração é muito grande.

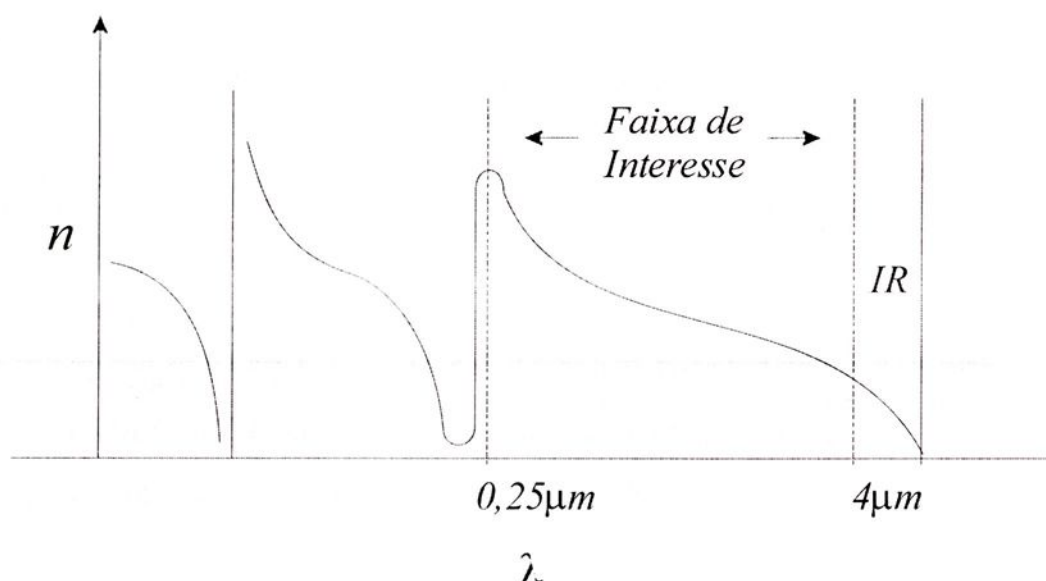


Figura 3.11: Diferentes regiões de absorção

No caso dos vidros o índice de refração aumenta da região visível para a região ultra violeta. Para comprimentos de onda maiores, do visível para a região do infravermelho o índice de refração diminui, mas também máximos de absorção ocorrem para materiais ópticos até a região do infravermelho-distante.

3.6.2 Os modelos propostos

Como já observamos na introdução deste trabalho o material óptico (dielétrico) reage com o efeito da radiação eletromagnética, o meio óptico reage com o efeito de polarização – os elétrons sob a influência do campo – oscilam com a mesma frequência, estas podem conter muitas frequências naturais de oscilação, e cada uma destas com seu *fator de salto*, “damping factor” e os osciladores são manejados pelo campo eletromagnético da luz.

3.6.2.1 Modelo de dispersão de Sellmeier

Do modelo clássico, o número de elétrons polarizáveis no material são importantes assim como suas frequências de oscilação com seu fator de salto.

Então a equação proposta para o índice de refração complexo $\hat{n}$ é:

$$\hat{n}^2 - 1 = (n_1 + ik)^2 - 1 = \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{j=1}^n \frac{Nf_j}{\omega_j^2 - \omega + ig_j\omega} \quad (3.17)$$

onde:

m = massa do elétron

ε_0 = permissividade relativa do espaço livre

e = carga do elétron

N = número de átomos por unidade de volume

j = sub-índice que indica j - ésima frequência

f_j = constante de força do oscilador

g_j = o fator de salto

$i = \sqrt{-1}$ = número complexo

n_1 = índice de refração

k = coeficiente de extinção, relacionado com a absorção α por:

$$k = \frac{4\pi\alpha}{\lambda} \quad (3.18)$$

Por sua vez, a absorção pode ser estimada de uma medida espectroscópica onde é medida a intensidade I da luz que atravessa o material em função do comprimento de onda pela utilização da lei:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.19)$$

onde:

α = absorção.

x = espessura do material.

I_0 = Intensidade inicial incidente.

A relação geral da dispersão do índice de refração pode ser simplificada assumindo que: k é pequeno, g_j é pequeno e α é pequeno levando a relação:

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{j=1}^l \frac{Nf_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (3.20)$$

Ou:

$$n^2 - 1 = \sum_{j=1}^l \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (3.21)$$

Estas são as equações de dispersão chamada de “equação de dispersão de Sellmeier”.

3.6.2.2 Modelo de Dispersão de Wemple

Wemple²⁸ propõe a dispersão dos índices de refração pela utilização de três parâmetros: E_S , E_d e E_l , associados com parâmetros medíveis e quantificáveis dos materiais, relacionados com:

- Comprimento de ligação
- Estrutura da rede
- Valência química
- Energia média da largura da banda proibida
- Massa atômica.

Este modelo é possível aplicar aos vidros porque utiliza conceitos aplicáveis a materiais e leva em conta as tendências do comportamento dos osciladores eletrônicos e da rede.

Na região de ressonâncias eletrônicas e da rede, a dispersão do índice de refração proposto por esse autor é:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_S}{E_S^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad (3.22)$$

ou

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_S}{E_S^2 - \omega^2} - \frac{E_l^2}{\omega^2} \quad (3.23)$$

onde:

E_S = energia média das transições eletrônicas (chamado “gap” Sellmeier).

E_d = energia da intensidade do oscilador

E_l = Energia média das oscilações da rede.

3.6.3 Relação dos Parâmetros E_s , E_d e E_l , com os Parâmetros Medíveis dos Materiais

Temos as seguintes relações:

Em vidros: o índice de refração é proporcional aos parâmetros

$$n \approx \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_s}} \quad (3.24)$$

O parâmetro de rede:

$$E_l^2 = N_A \hbar^2 Z^2 \frac{e^2}{\pi \mu} \quad (3.25)$$

e

O parâmetro da dispersão:

$$E_d = f n_e Z N_A d^3 \quad (3.26)$$

onde os outros parâmetros são:

N_A = Densidade de anions

Z = Valência nominal do anion

μ = massa reduzida do

$\hbar$ = constante de Plank

n_e = número de elétrons de valência por anion

d = distancia de ligação

f = força do oscilador microscópico

A valência nominal do anion é $Z=1$ para vidros haletos e 2 para vidros óxidos.

3.6.4 Avaliação dos Parâmetros da Equação de Dispersão

3.6.4.1 Para o caso da região UV-vis e infravermelho próximo

Quando consideramos unicamente a região UV-Vis e infravermelho próximo na relação de dispersão acima podemos desprezar o termo da contribuição da rede, pois é pequeno comparado com o outro termo. Desta forma a equação de Wemple para a região eletrônica pode ser escrita como:



$$n^2 - 1 = \frac{E_s E_d}{E_s^2 - E^2} \quad (3.27)$$

Uma forma de ajustar os dados do índice de refração é usar esta equação com os dados de dispersão nesta região.²⁹ Levando-se a um gráfico na forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = -\frac{E^2}{E_s E_d} + \frac{E_s}{E_d} \quad (3.28)$$

Obtém-se uma reta. Os parâmetros E_s e E_d são obtidos da inclinação e a intersecção desta reta. Onde E_s representa uma média das transições eletrônicas e o E_d a energia de dispersão ou a força do oscilador eletrônico (relacionado com as intensidades das transições). Estes parâmetros podem ser obtidos através do ajuste dos dados (figura 3.12) da dispersão experimental dos índices de refração na forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} \text{ vs } E^2 \quad (3.29)$$

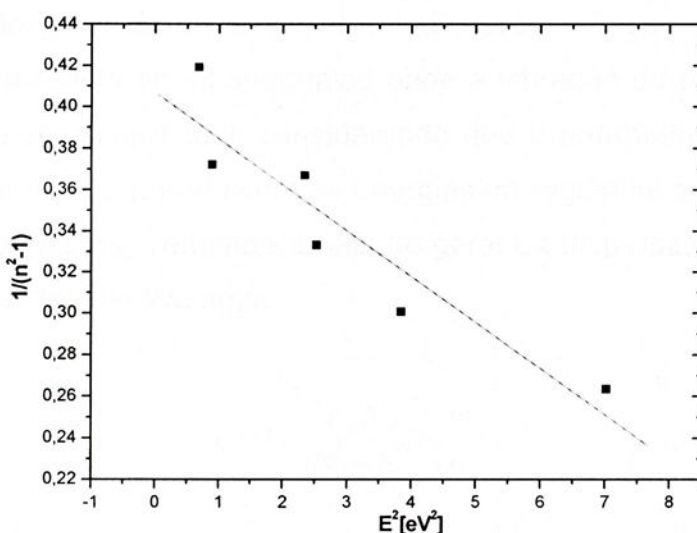


Figura 3.12: Ajustes dos parâmetros E_s e E_d

Os valores do índice de refração medidos podem ser ajustados à equação de dispersão em função do comprimento de onda ou da energia, dessa forma podemos extrapolar os índices de refração a outros valores de comprimento de

onda permitindo o cálculo na região de forte absorção do vidro. A figura 3.13 ilustra os valores medidos e o ajuste realizado com a equação de dispersão.

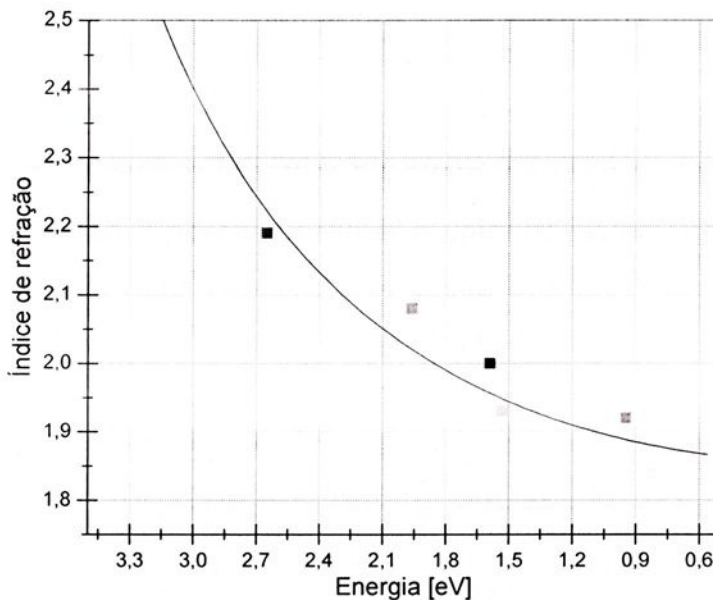


Figura 3.13: Dispersão dos índices de refração

3.6.4.2 Para o Caso da Região do Infravermelho

A relação geral da dispersão dos índices de refração pelo modelo de Wemple, para a região do infravermelho onde a vibração da rede é da ordem de meV, pode ser simplificado considerando que o parâmetro da energia de Sellmeier é grande comparado com as energias da região infravermelho, então estas são desprezadas. Tomando a relação geral da dispersão dos índices de refração pelo modelo de Wemple:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_s}{E_s^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad (3.30)$$

para comprimentos de onda longos: $E^2 \ll E_s^2$

Então:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_s} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad (3.31)$$

Fazendo uso da relação:

$$E(\text{eV}) = \frac{1,24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (3.32)$$

Obtemos:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_0} - \left(\frac{E_l}{1,24} \right)^2 \lambda^2 \quad (3.33)$$

Através desta relação é possível estimar o valor do parâmetro E_l relacionado com as vibrações da rede. A figura 3.14 ilustra o procedimento da avaliação, onde se tem graficado n^2-1 versus o quadrado do comprimento de onda. O ajuste linear na região dos comprimentos de onda longínquos extrapolado ao eixo das ordenadas.

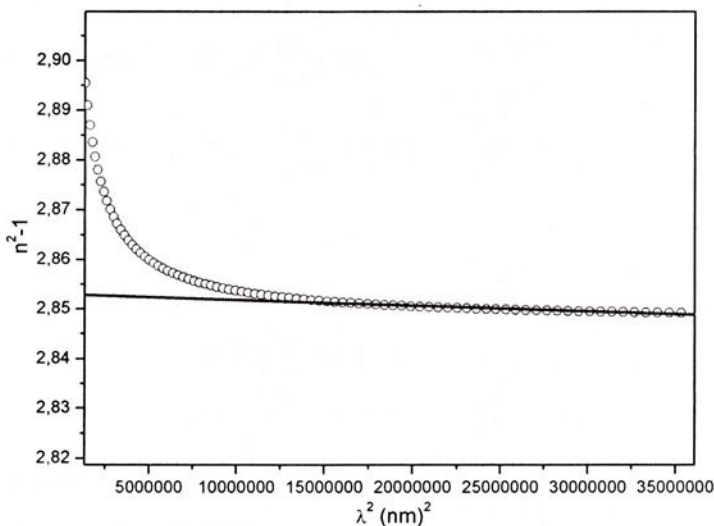


Figura 3.14: Ajuste do parâmetro E_l

3.6.4.3 Relações Teóricas para a Avaliação dos Parâmetros para um Vidro Multicomponente

Considerando que um vidro multicomponente é formado de diversos compostos de ânions e cátions, podemos escrever para o caso de um composto DB_b a massa reduzida:

$$\mu = \frac{M_D M_B}{M_D + b M_B} \quad (3.34)$$

Podemos estimar idealmente medidas do número de coordenação dos cátions, assim como os comprimentos efetivos de ligação. Se temos i

componentes no vidro então, para uma mistura com fração molar x do composto, CA_r onde:

C = cátion;

A = anion;

r = é o número de anion por cátion e

f = é a força do oscilador.

Então para cada composto que forma o vidro cada contribuição da fração molar deve dar um total para E, f, Z, M_A , e também para M_B . Então temos as seguintes relações propostas por Nassau:

Força do oscilador: $f = \sum x_i f_{iCA}$

Energia média do composto: $E = \sum x_i E_{iCAr}$

Valência do composto, $Z_D = \sum x_i Z_{iCA}$

Massa total dos cátions: $M_D = \sum x_i M_{iC}$

Massa total dos anions: $M_B = \frac{1}{b} \sum x_i r_i M_{iA}$, onde, $b = \sum x_i r_i$; e

Distancia média:

$$d = \sqrt[3]{\sum x_i (d_i^3)} \quad (3.35)$$

Esta ultima relação é utilizada para calcular a média das ligações entre os anions e cátions de todo composto.

3.6.5 Refração Molar

Para relacionar os efeitos da composição dos vidros sobre o índice de refração, foi derivado por Lorenz e Lorentz os conceitos de refração especifica e refração molar R_M , considerando que a velocidade de fase da luz passando através do vidro, e o índice de refração também dependem da interação do campo elétrico com os elétrons, íons e moléculas. Dependendo da complexidade estrutural do vidro são mais altas as polarizabilidades dos elétrons exteriores, quando é mais baixa a velocidade de fase dos raios de luz. A refração molar é uma medida da polarização dos elétrons, íons e moléculas

para um tipo de vidro tomando em conta a sua composição e possível estrutura. A refração molar derivada é:

$$R_m = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho} \quad (3.36)$$

onde:

ρ é a densidade.

M é o peso molecular.

A importância da refração molar nesse caminho é que estão relacionados com as estruturas internas do vidro.

A razão $\frac{M}{\rho}$ é dada como volume molar.

A Refração molar está intimamente ligada à estrutura e é proporcional a polarizabilidade óptica do vidro que é dado pela relação:

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi N} R_m \quad (3.37)$$

onde:

N : é o número de Loschmidt.

Como a velocidade da passagem do raio de luz através do vidro depende dentre outros da interação mutua do campo elétrico com os elétrons que envolvem esse átomo, e com os íons ou com as moléculas, estes estão submetidos à polarização induzida do campo elétrico. Essa polarização consiste no deslocamento do centro de carga negativa dos elétrons que formam uma camada em torno da carga positiva do núcleo atômico. O átomo, o íon ou a molécula assim sofrem um momento de dipolo induzido P , a magnitude da qual depende de forças que ligam elétrons aos núcleos. Para o momento de dipolo induzido, P , podemos escrever;

$$P = \sum \frac{e^2}{k} E = lq \quad (3.38)$$

onde:

$\sum \frac{e^2}{k} = \alpha$, é a deformabilidade ou polarizabilidade;

e = é a carga do elétron;

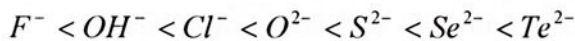
k = é a força agindo na unidade de distância;

E = é o campo elétrico do raio da luz;

l = é a distância entre os dois centróides;

q = é a carga efetiva nos centróides.

Desta forma a refração molar é a medida de deformação (polarizabilidade) e o valor é aproximadamente a soma das refrações iônicas, R_i . Devido as seus saltos nas estruturas, os ânions presentes nos vidros são mais polarizáveis do que os cátions. Os ânions podem ser organizados em seqüência ordenados de acordo com o grau de polarizabilidade.



Assim ânions F^- são menos polarizáveis, e ânions Te^{2-} são mais polarizáveis.

A menor polarizabilidade de F^- quando comparado com O^{2-} é também manifestado na refração molar e uma perda de índice de refração, como por exemplo; vidros fluoretos ou fluoro - fosfatos contra vidros óxidos.³⁰

3.6.6 Parametrização de n_2

Agora o nosso problema é escrever a contribuição de terceira ordem em termos de parâmetros mensuráveis para os vidros. Vários modelos de parametrização foram propostos para tal efeito; sendo que abordamos os seguintes:

a) Modelo de C.C. Wang³¹

Uma solução alternativa para a equação do oscilador inarmônico de terceira ordem foi encontrada para cristais iônicos sem levar em conta o termo de amortecimento que é válido para baixa frequência ($\omega \approx 0$), da seguinte forma:

$$\chi^{(3)} \approx \frac{g[\chi^{(1)}]^2 f^3}{N_{eff} \hbar \omega_0} \quad (3.39)$$

onde g , é um parâmetro sem dimensões que mede a inarmonicidade e relaciona as propriedades do estado fundamental com os estados excitados do sistema.

- $f = (n^2 + 2)/3$, é a correção devido ao campo local de Lorentz do meio.

- N_{eff} , é a força do oscilador ou o número de osciladores efetivos de frequência média ω_o .

b) Modelo BGO.(Boling e Owyong)³²

Boling e Owyong mostraram que a relação anterior proposta por Wang, pode ser generalizada para uma variedade de sólidos incluindo muitos tipos de vidros óxidos. A fórmula semi-empírica proposta por estes autores tem sido utilizada como um guia para o estudo dos vidros com baixo e alto valor do índice de refração linear.

Aplicando a solução de primeira ordem da polarização, quando domina a contribuição dos elétrons no meio óptico, o índice de refração não linear no limite de baixas frequências pode ser escrito como:

$$n_2 = \frac{(gs)(n^2 + 2)^2(n^2 - 1)^2}{48\pi(Ns)n\hbar\omega_o} \quad (3.40)$$

Onde; s é o parâmetro que mede a força efetiva do oscilador. No modelo clássico, o parâmetro g está relacionado ao coeficiente de inarmonicidade b pela relação:

$$g = \frac{bs\hbar}{m\omega_o} \quad (3.41)$$

Podemos relacionar a dispersão dos índices de refração através da equação:

$$\frac{3(n^2 - 1)}{4\pi(n^2 + 2)} = \frac{(Ns)e^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2)} \quad (3.42)$$

Para obter os parâmetros (N_s) e ω_o . Neste caso utilizamos apenas a forma funcional da dispersão dos índices de refração $n=n(\omega)$. Uma outra alternativa também proposta por Boling³² relacionado o coeficiente do índice de refração não linear com os parâmetros conhecidos n_d e número de Abbe v_d .

$$n_2(10^{-13} \text{ esu}) = 68 \frac{(n_d^2 + 2)^2 (n_d - 1)}{v_d \sqrt{1.52 + \frac{v_d (n_d^2 + 2)(n_d + 1)}{6n_d}}} \quad (3.43)$$

Esta expressão tem sido utilizada com sucesso para relacionar n_2 com n_d e v_d para materiais ópticos fracamente dispersivos para comprimento de onda em torno de $1,06 \mu\text{m}$.^{32, 33}

c) Modelo de Lines³⁴

Teorias de uma resposta não linear em vidros como a discutida acima são semi-empíricas e unicamente relacionadas a resposta eletrônica inarmônica associado com os íons individuais. M. E. Lines introduziu o conceito de teoria de ligação de orbitais o qual leva a uma representação semi - quantitativa da resposta não linear em matérias opticamente semitransparentes com funções de parâmetros mensuráveis, tais como Valência formal, comprimento de ligação, raio iônico, etc.

A teoria de orbitais na sua forma mais simples descreve a resposta eletrônica como a perturbação de ligação de orbitais locais por um campo elétrico aplicado. Pode ser escrito em termos de quantidades físicas mensuráveis, da seguinte forma:

$$n_2(\text{média}) = \frac{25 f_L^3 (n_0^2 - 1) d^2 E_s^6}{n_0 [E_s^2 - (\hbar\omega)^2]^4} 10^{-13} \text{ cm}^3 / \text{erg} \quad (3.44)$$

Onde: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, d é o comprimento de ligação; f_L é o fator do campo local que usualmente é assumido ser o fator do campo local de Lorentz:

$$f \propto \frac{n_0^2 + 2}{3} (\text{lorentz}) \quad (3.45)$$

E_s é medido em elétron volts como a média de um único oscilador comum chamado de "gap Sellmeier" caracterizando as excitações eletrônicas. Fisicamente esta energia representa a energia média da diferença de energias de todas as transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução. Este foi definido no modelo Wemple, de acordo com o exposto acima o coeficiente não linear também pode ser escrito da seguinte forma:

$$n_2 = \frac{0,4(n_0^2 + 2)^3 \cdot (n_0^2 - 1)d^2}{n_0 E_s^2} 10^{-13} \text{ cm}^3 / \text{erg} \quad (3.46)$$

ou:
$$n_2 = \frac{3,4(n_0^2 + 2)^3 \cdot (n_0^2 - 1)d^2}{n_0^2 E_s^2} 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W} \quad (3.47)$$

Uma dificuldade experimental é medir o comprimento de ligação d para os vidros, mas utilizando a teoria da aproximação de um simples oscilador elaborado por Wemple^{29,35} define-se um comprimento de ligação da forma:

$$E_d \approx d^2 \quad (3.48)$$

Onde: E_d é chamada energia de dispersão; define-se além disso os parâmetros E_s (gap Sellmeier) e E_l , energia de ligação inter iônica, introduzidos para caracterizar as excitações eletrônicas nos materiais. Todos esses parâmetros ópticos podem ser medidos experimentalmente através da dispersão do índice de refração, como já explicado, na forma:

$$(n(\omega)^2 - 1) = \frac{E_d E_s}{[E_s^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (3.49)$$

Finalmente introduzindo estes parâmetros na equação de Lines, foi proposto que como ^{36, 37}

$$\chi^{(3)} \approx (n^2 + 2)^3 (n^2 - 1) \frac{E_d}{E_s^2} \quad (3.50)$$

Na procura para aumentar n_2 , nas equações acima, com clareza nota-se que para maximizar n_2 temos que maximizar n_0 e d além de minimizar E_s^2 . Isto não entra em contradição, pois pela relação encontrada por Wemple para o índice de refração linear:

$$n_0^2 = \left[1 + \frac{k \cdot n_e D Z_A}{E_s} \right] \quad (3.51)$$

onde:

$Z_A = 1$ para fluoretos;

$Z_A = 2$ para calcogenetos (O, S, Se, Te);

k = direção á covalência;

D = denso empacotamento atômico;

n_e = número de elétrons de Valência.

Portanto,

Altos n_2 são obtidos em vidros que apresentam constituintes com pequenos gaps de Sellmeier (sujeito à limitação de absorção de dois fótons), grandes comprimentos de ligação, altos empacotamentos atômicos e tendência em direção á covalência.

3.6.7 Absorção e Densidade de Estados em Vidros

Quando se trata de vidros e matérias amorfos de modo geral, as bandas contêm uma densidade de estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas. As medidas da borda de absorção fornecem ou dão uma idéia das transições eletrônicas entre pares de estados, ou seja, da densidade conjunta dos pares de estados e possuem um espectro bastante amplo de energia.

Estas medidas fornecem informações qualitativas de três tipos de transições que acontecem, transições banda-banda, cauda-banda e gap -

banda. A figura 3.15 ilustra o diagrama de densidade de estados para três sistemas, em (a) é observado o que acontece para o material na sua forma cristalina, em (b) na forma de um filme fino produzido por assopramento de um vidro e em (c) um filme fino evaporado. A teoria mostra que o filme e o vidro apresentam caudas no interior do gap, os especialistas apontam que quanto maior a cauda maior será a densidade de defeitos presentes no material.

Pode se dizer então que as bandas de valência e de condução em alguns materiais de acordo com os modelos amorfos apresentam “caudas” as quais são chamadas de estados localizados. Pode se distinguir faixas ΔE_c entre (i) E_c e E_a e faixas ΔE_v entre (ii) E_B e E_v , onde os estados localizados são devido a perdas de ordens de longo alcance da estrutura ou mesmo defeitos na estrutura do material.

As energias E_c e E_v separam as faixas de energias onde se apresentam os estados localizados e os não localizados (estendidos).

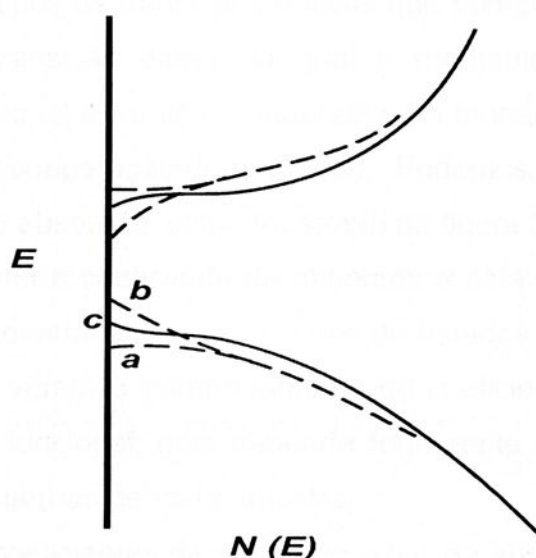


Figura 3.15: Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferentes em (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado.

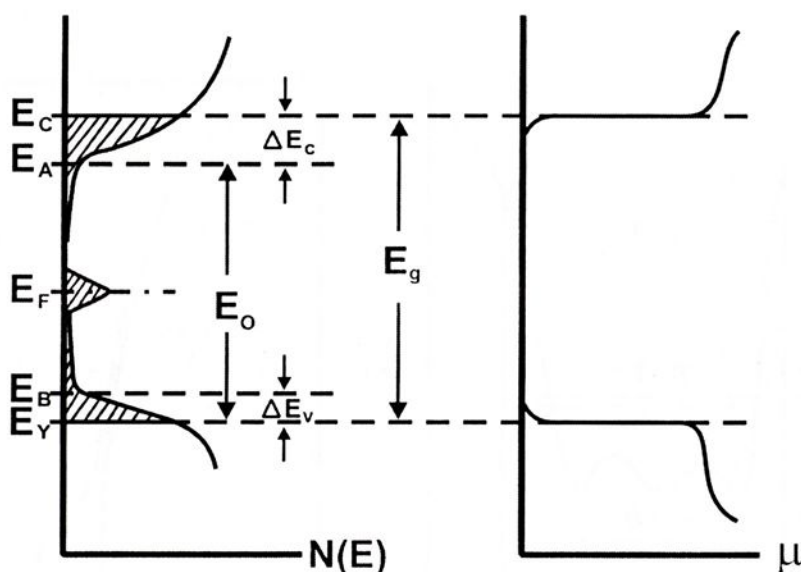


Figura 3.16: Densidade de estados $N(E)$ e mobilidade μ em função da energia

Ocorre um gap de mobilidade entre E_c e E_v , isto é; a quantidade $E_c - E_v$ define um gap de mobilidade, a figura 3.16 ilustra de maneira esquemática este fenômeno. Há dois tipos de transições ópticas que podem ocorrer na borda de absorção, isto é; transição direta na qual o momentum é conservado, e transição indireta na qual a variação requerida para mudar o momento linear do elétron necessita da cooperação de um fônon. Podemos distinguir três regiões para o coeficiente de absorção, como mostrado na figura 3.17.

Na parte inferior o coeficiente de absorção α está entre $0,1$ e 10 cm^{-1} a absorção está relacionada com as transições de estados no Gap para estados nas bandas ou vice versa. O comportamento do coeficiente α neste caso não assume uma forma funcional, mas depende fortemente do tipo de material e das características internas de cada amostra.

Na outra região os coeficientes de absorção $\alpha(\omega)$ da absorção óptica próxima da borda de absorção, digamos para α entre 10 e 10^3 cm^{-1} , em muitos materiais amorfos mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton ($\hbar\omega$), e obedecem a uma relação empírica descoberta por Urbach³⁸

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\frac{\hbar\omega}{\Delta E}} \quad (3.52)$$

onde:

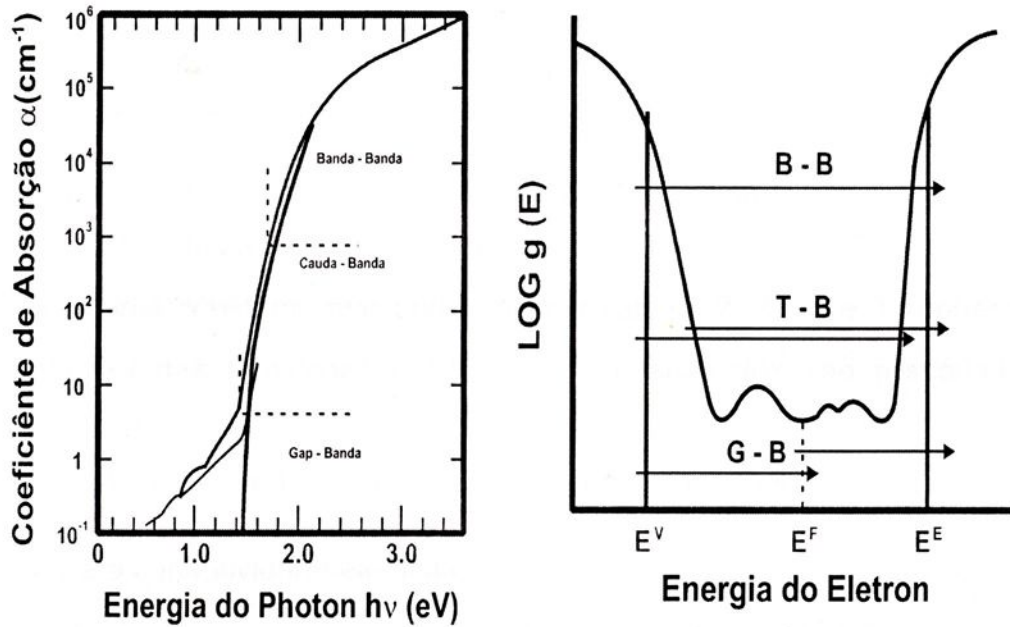


Figura 3.17: Coeficiente de absorção em função de energia.

α_0 é uma constante;

ΔE é assumido ser no modelo de Davis-Mott como a largura das caudas das bandas dos estados localizados;

ω é a frequência angular de radiação;

$$\hbar \text{ é } \frac{h}{2\pi}$$

onde:

h é a constante de planck.

Esta relação foi primeiramente proposta para descrever a borda de absorção em cristais, mas no entanto esta relação é válida para muitos vidros na faixa baixa da borda de absorção.

Na parte superior da curva, para α acima de 10^3 cm^{-1} , para valores altos da absorção, foi proposta outra relação por Tauc et. Al⁴⁰ e deduzida de maneira mais geral por Davis e Mott.³⁹

$$\alpha(\omega) = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{gap})^n \quad (3.53)$$

Para o caso de vidros A pode ser escrito como:

$$A = \frac{4\pi\sigma_0}{n_0 c \Delta E} \quad (3.54)$$

onde os símbolos das duas equações 3.57 e 3.58 são:

- $\alpha(\omega)$ é a absorção a frequência ω
- n , é uma constante que pode assumir valores 2, 3, $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{2}$ dependendo da natureza das transições ópticas que por suas vez são responsáveis pela absorção.
- E_{gap} é a energia de separação óptica dos níveis "(Gap)"
- σ_0 é a condutividade elétrica em $\frac{1}{T} = 0$.
- n_0 é o índice de refração
- c a velocidade da luz.

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

$$N(E_c) = N(E_v) \quad (3.55)$$

e

$$E_c - E_A = E_B - E_v = \Delta E \quad (3.56)$$

onde:

ΔE é a largura da cauda dos estados localizados no Gap.

Para muitos vidros e materiais amorfos a equação 3.60 com $n = 2$ é estabelecida para representar os resultados experimentais e este caso é aplicado a transições indiretas; esta dependência funcional é explicada pela verificação de que nos materiais amorfos não vale a regra de seleção da conservação do momento cristalino quando se assume bandas parabólicas.

Desta maneira, pode-se ter uma idéia de como varia a densidade de estados a partir do comportamento do coeficiente de absorção, tais valores de α podem

ser obtidos através de vários métodos cada qual adequado a uma faixa de grandeza de α .⁴¹

3.6.8 Avaliação Experimental da Energia de Separação entre as Bandas de Valência e de Condução (“gap óptico”)

Os cálculos foram obtidos utilizando o modelo de Tauc conforme assinalado acima. Para o sistema vítreo obtidos neste trabalho, obteve-se os valores do coeficiente de absorção α pelas medidas da espectroscopia UV-Vis e após a conversão dos comprimentos de onda em energia (E) em eV, construímos os gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia. É ajustado linearmente a região de forte absorção do vidro onde a interseção da linha ajustada no eixo das abscissas (E), dá o valor da energia de separação óptica dos vidros. A figura 3.18 ilustra a extrapolação para ajuste dos valores no gráfico.

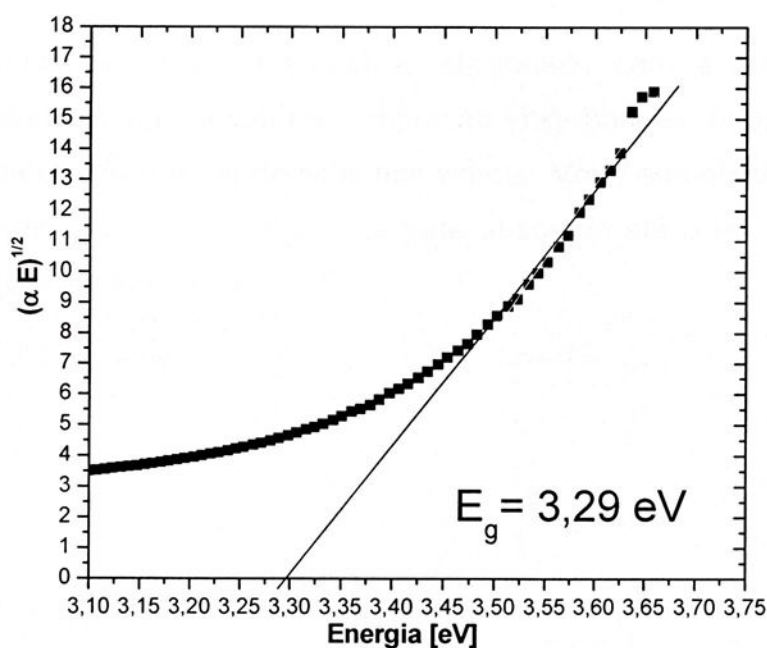


Figura 3.18: Ajuste da energia de separação óptica

3.6.9 Avaliação da Energia da Cauda das Bandas

Dos mesmos espectros UV-Vis obtemos o gráfico $\ln \alpha$ em função da energia eV obtivemos os valores das energias das bandas da Cauda de Urbach para as composições estudadas.

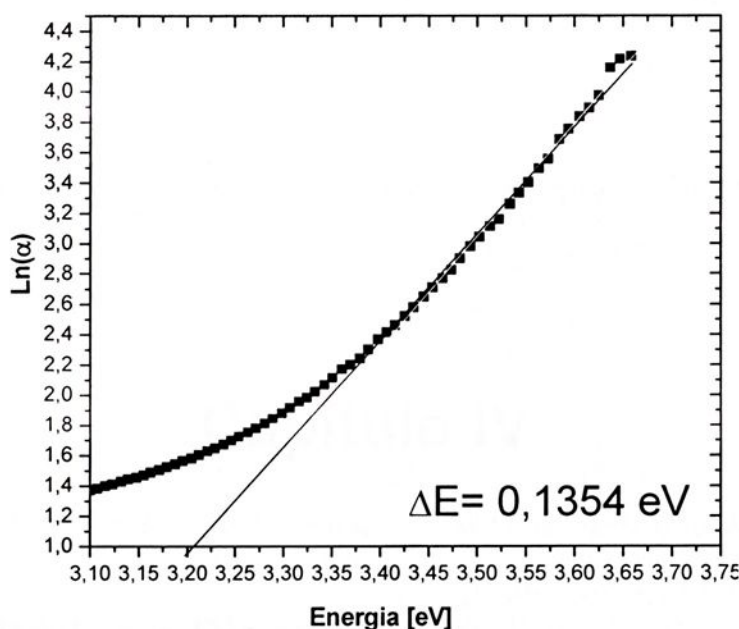


Figura 3.19: Ajuste da energia da banda da cauda

Como assinalado, o valor da cauda é relacionado com a densidade dos estados localizados na região da separação das bandas e da uma idéia quantitativa da quantidade de defeitos nos vidros. Valor que obtido através da extrapolação de uma reta na região de forte absorção até o eixo de energia, conforme apresentado na figura 3.19.

3.2 Resultados por FTIR das Composições

3.2.1 Substituição de Oxídeo

A substituição de PbO por SnO_2 em $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ resulta em uma mudança na estrutura da rede cristalina, o que pode ser observado através da análise por FTIR. A substituição de PbO por SnO_2 resulta em uma mudança na estrutura da rede cristalina, o que pode ser observado através da análise por FTIR. A substituição de PbO por SnO_2 resulta em uma mudança na estrutura da rede cristalina, o que pode ser observado através da análise por FTIR.

Capítulo IV

4.0 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas experimentais dos vidros nas diferentes composições. A apresentação dos resultados e discussão das propriedades serão para os vidros sem tratamento térmico em função da razão molar do TiO_2/PbO , em seguida apresentaremos os resultados dos tratamentos térmicos realizados para cada composição e analisaremos o comportamento das propriedades em função do aumento do tempo de tratamento térmico.

4.1 Resultados em Função das Composições

4.1.1 Medidas Térmicas (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas utilizando a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para todas as amostras da faixa da temperatura ambiente até a de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Pela natureza dos vidros, neste intervalo de temperaturas foi possível unicamente observar o evento que corresponde ao fenômeno de transição vítrea e determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). Os dados em função da composição para as cinco composições deste sistema vítreo estão na figura 4.1. Verificamos que o aumento da T_g ocorre em função do aumento da razão molar $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ em $T_g = 517\text{ }^\circ\text{C}$ para a

razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,5$ em $T_g = 564^\circ\text{C}$ indicando que a influência do óxido de titânio é decisiva na formação e nas propriedades térmicas destes vidros. O TiO_2 nestes vidros tende a aumentar o valor do T_g e, portanto, as suas propriedades mecânicas.⁴²

A figura 4.1 ilustra a variação da transição vítrea em função da razão molar TiO_2/PbO . Observamos que a variação não é linear e podendo ser que para a razão TiO_2/PbO acima de 1,5 tende a saturação. Pela forma da variação, esses dados podem ser ajustados a uma função exponencial, conforme apresentado a figura 4.1.

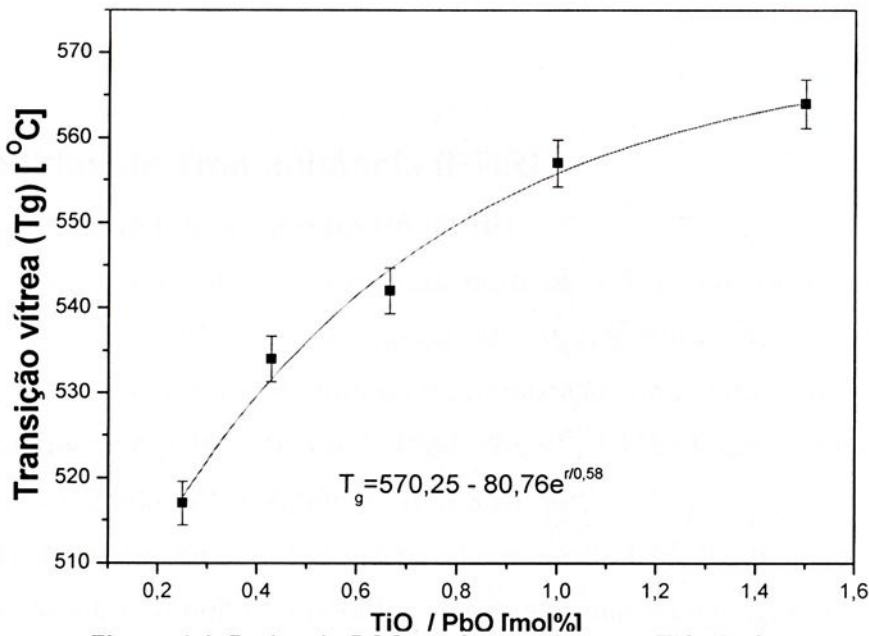


Figura 4.1: Dados de DSC em função da razão TiO_2/PbO

4.1.2 Medidas de raios X

A característica principal de um sistema vítreo é não apresentar ordem em curta distância, portanto, não são esperados picos nos difratogramas os quais indicariam a presença de fases cristalinas.

Na figura 4.2 é verificado que os vidros em todas as composições são totalmente amorfos com halos entorno de $2\theta = 28^\circ$ e $2\theta = 45,5^\circ$. A existência de dois halos nos vidros sugere a formação de ligações preferenciais altamente covalentes.⁴³

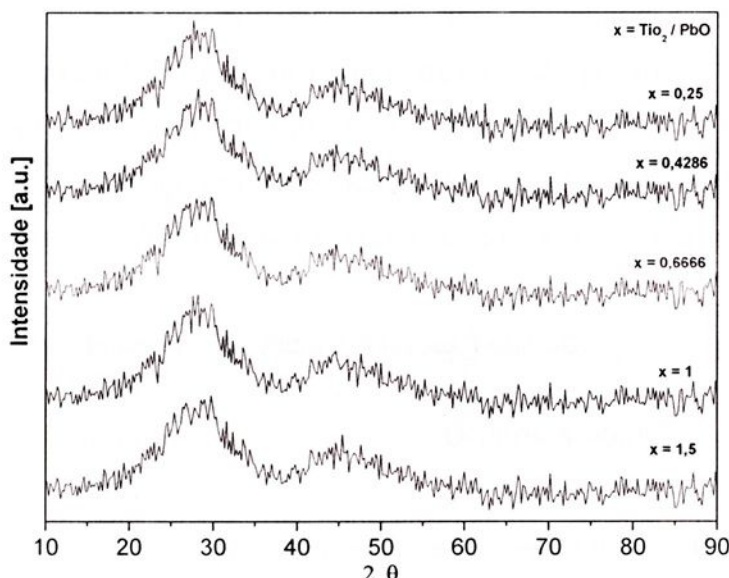


Figura 4.2: Espectros de raios X em função da razão TiO_2/PbO

4.1.3 Medidas de Transmitância (FTIR)

4.1.3.1 Medidas de Infravermelho Pó (FTIR)

Na figura 4.3 estão as medidas para os vidros na forma de pó em função da razão TiO_2/PbO . Observamos poucas diferenças nas posições das bandas de absorção com a mudança da composição dos vidros. São formadas bandas com picos em $1631,91 \text{ cm}^{-1}$, $1387,32 \text{ cm}^{-1}$, $1315,56 \text{ cm}^{-1}$, $1064,76 \text{ cm}^{-1}$, $963,34 \text{ cm}^{-1}$, $879,86 \text{ cm}^{-1}$, $706,68 \text{ cm}^{-1}$ e $533,21 \text{ cm}^{-1}$.

Para todas as composições dos vidros observamos três regiões de formação de bandas de infravermelho, atribuídas principalmente às ligações do boro com oxigênios. As regiões de formação podem ser interpretadas de acordo com o trabalho de Aronne.⁴⁴

Para a região entre $1500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, são associadas as vibrações de estiramento das ligações B-O (stretching vibration) das unidades triangulares BO_3 . Na região entre $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$ são produzidas as vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$, próprias das unidades BO_4 . Entre $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$, são associadas as vibrações de deformações do tipo estiramento $\delta(\text{O-B-O})$ (stretching) e dobramento $\delta(\text{B-O-B})$ (bending vibration).^{44,45}

Na região entre $850 - 900 \text{ cm}^{-1}$ estão associadas às vibrações de estiramento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)^-$.^{45 46}

A banda observada na região 550-500 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento de ligações Ti-O, dentro das estruturas de $[\text{TiO}_6]$.^{44, 47}

Todos os vidros apresentaram uma banda nas proximidades de 700 cm^{-1} fator atribuído a combinações de vibrações dos grupos BO_4 e PbO_4 presentes neste sistema vítreo.⁴⁸ A tabela 4.1 traz dados destas medidas.

Tabela 4.1: Medidas de Infravermelho diferentes razões TiO_2/PbO

Região de localização cm^{-1}	Bandas formadas cm^{-1}	Grupos atribuídos
1500 - 1200	1387,32 e 1315,56	Vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades triangulares BO_3
1100 - 900	1064,76 e 963,34	Vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$, das unidades BO_4
850 - 900	879,86	Vibrações de alongamento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)^-$
800 - 600	706,68	Vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B-O-B})$ e/ou $\delta(\text{O-B-O})$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4)
550-500	533,21	Vibração de estiramento de ligações Ti-O, dentro das estruturas de TiO_6

Destas medidas podemos inferir que os vidros possuem vários tipos de estruturas onde preferencialmente são observadas as bandas devido as diferentes vibrações de ligações do boro-oxigênio. Os modos vibracionais das ligações Ti – O; Pb – O; Sr – O dos vidros são abafados pelas bandas mais ativas no infravermelho B – O e ocorrem dentro das regiões acima assinaladas.

A mudança estrutural nos vidros pode ser observada pela banda na posição 561,79 cm^{-1} que para a razão molar $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ é mais notória e sofre modificação para ser apenas um ombro com introdução de maiores razões molares. Outra característica é o estreitamento das regiões das bandas com maiores concentrações de PbO.

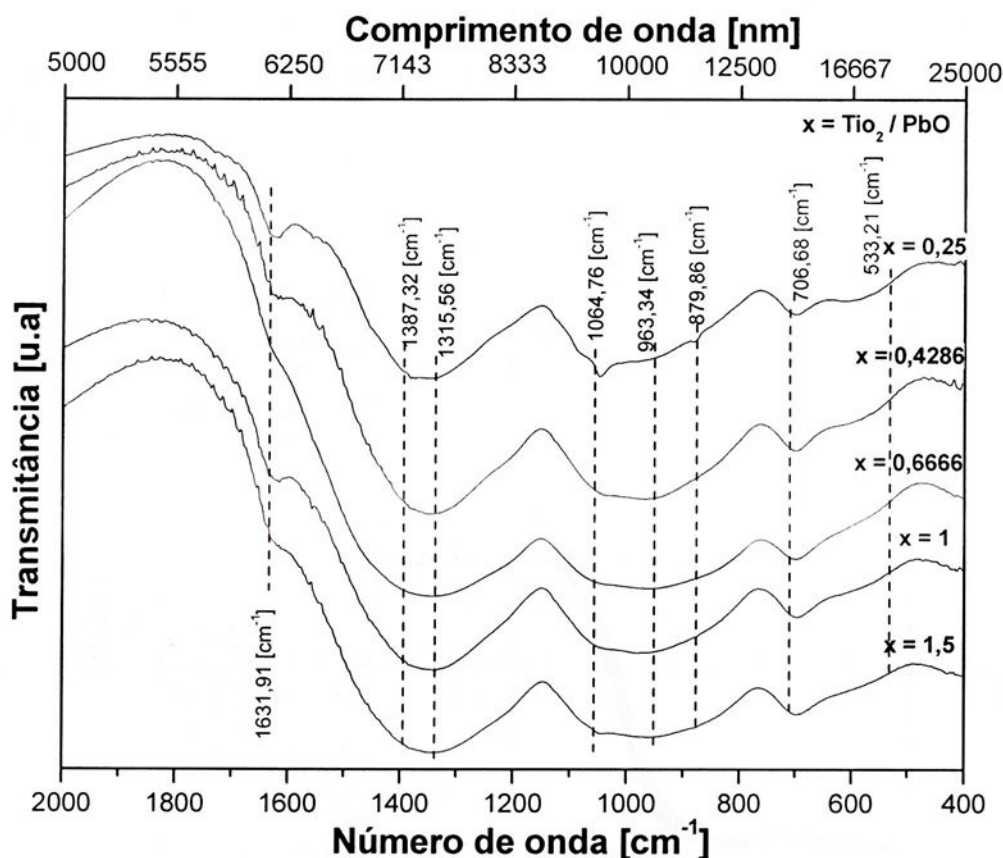


Figura 4.3: Espectros de transmitância no Infra-Vermelho em função da razão TiO_2/PbO

4.1.3.2 Medidas de Infravermelho lâminas (FTIR)

O espectro apresentado na figura 4.4 é referente as medidas de transmitância no infravermelho em lâminas com um alto grau de polimento, sendo estas lâminas com 0,6 mm de espessura. É importante ressaltar que a transmitância no infravermelho foi entorno de 80% para todas as composições. As medidas destas amostras indicam a formação de duas bandas assinaladas em 3400 cm^{-1} , atribuída a grupos hidroxilas OH e de forte absorção em 2700 cm^{-1} associadas as ligações de boro e oxigênio, para todas as composições. Os vidros boratos estão sujeitos a absorção de água em dependência do método de fusão, no entanto, o resultado dos espectros apontam que estas composições não são higroscópicas e as bandas OH são formadas no processo de reação dos componentes e fusão dos vidros. Para a eliminação da água é preciso seguir métodos específicos de fusão, principalmente modificação da atmosfera de fusão.

Na mesma figura 4.4 são apresentados os dados da região de corte da absorção no infravermelho, em função da razão molar TiO_2/PbO . A diminuição e aumento e logo diminuindo novamente apontam que existem mudanças estruturais no vidro.

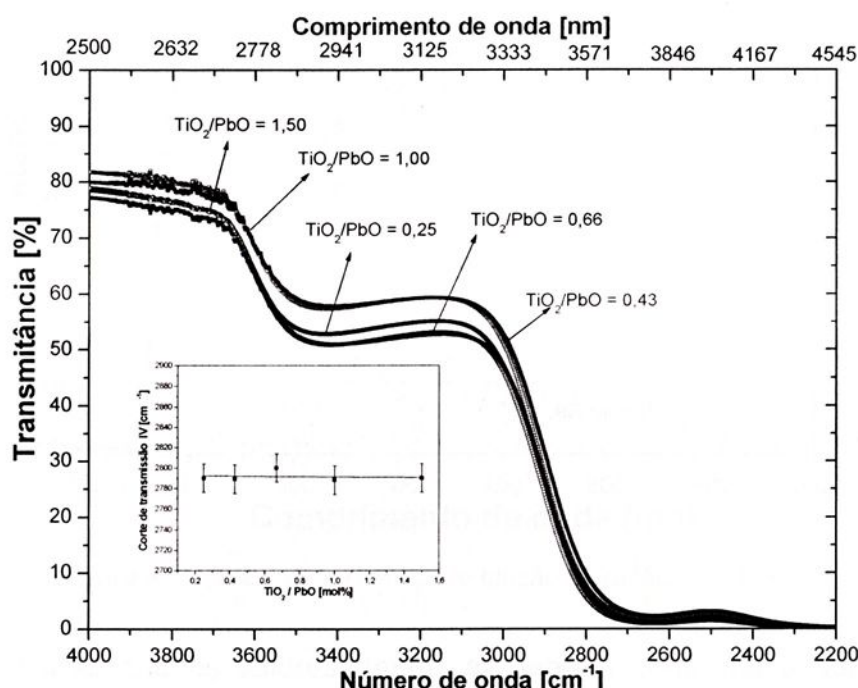


Figura 4.4: Transmitância em lâminas no Infra-Vermelho e espectro de corte da absorção de cada composição.

4.1.4 Medidas de UV-Vis

As medidas de transmitância (lâminas) estão ilustradas na figura 4.5 para todas as composições, estes vidros se mostram totalmente transparentes na região visível sem a presença de bandas de absorção. Como estas medidas foram realizadas com amostras da mesma espessura podemos observar que o vidro com a razão molar $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$ é menos transparente da ordem de 70%. Na parte inferior desta figura aparece os dados do corte da absorção no ultravioleta, em função da razão molar TiO_2/PbO .

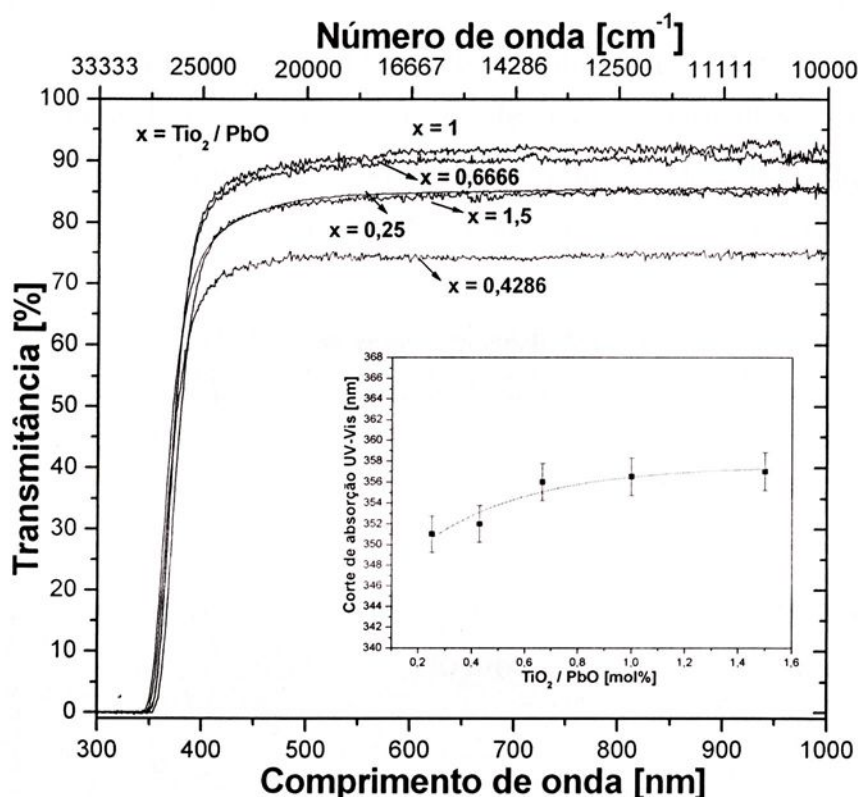


Figura 4.5: Espectro de UV-Vis em função da razão TiO_2/PbO

Verifica-se que os valores destes aumentam conforme o aumento da razão molar TiO_2/PbO , apresentando um aumento inicial até a razão molar $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$ e em seguida apresentam-se aproximadamente constantes. Este resultado indica que a partir da razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$ pode ter ocorrido mudança estrutural e a tendência ao aumento no corte para a região de comprimento de ondas maiores indicaria o aumento da quantidade de oxigênios não ligados, portanto a partir da razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$ esta quantidade não aumentaria devido a pouca variação no valor do corte de absorção nesta região.

4.1.5 Índice de Refração

A dispersão dos índices de refração são ilustradas na figura 4.6 para todas as composições, observamos que a composição da razão de $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$, apresenta maiores valores na dispersão dos índices conforme varia o comprimento de onda. Este resultado indica que o responsável pelo aumento pode ser a maior quantidade molar do PbO , em conjunto com um valor intermediário molar do TiO_2 . Curiosamente para valores maiores ou menores

de TiO_2 e PbO a dispersão indica menores valores, que ficou evidente para a composição da razão de $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$. O esperado seria que com a junção dos componentes PbO e TiO_2 normalmente usados para elevar o índice de refração em vidros, aumentasse consideravelmente o índice de refração nestes vidros, mas este fato não foi observado conforme apontado pela dispersão dos índices.

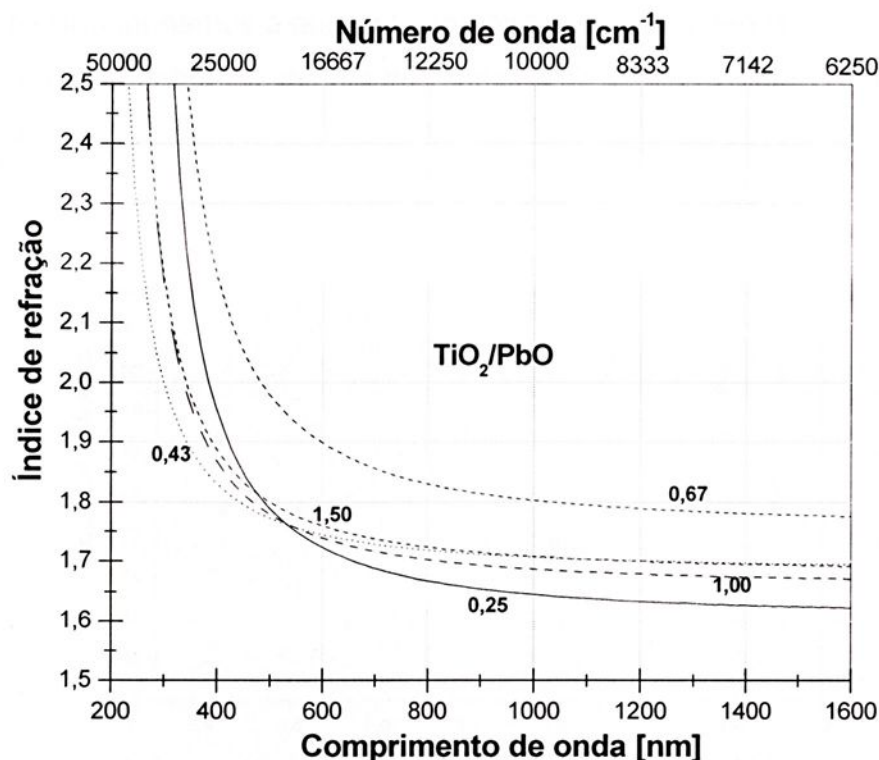


Figura 4.6: Dispersão dos índices de refração em função da razão TiO_2/PbO

Os índices de refração nos vidros são aumentados pela existência de estruturas com número de coordenação maior que quatro, que são estruturas mais densas, que seria a formação de estruturas TiO_6 e PbO_6 . O chumbo por ser um elemento pesado cria estruturas densas; outra forma de aumentar os índices de refração seria pela existência de grande quantidade de oxigênios não ligados no vidro, os quais quando submetidos a luz são altamente polarizáveis; neste caso os modificadores de rede quebrariam as estruturas dos formadores. Outra forma de aumentar é através de que o TiO_2 , os vidros podem possuir bandas de d vazias nas quais os elétrons altamente polarizáveis podem ocupar esses estados aumentando o índice de refração, conforme explicado no capítulo I. Logo podemos concluir que os valores relativamente

baixos do índice de refração pode ser pelo fato que no fundamental as estruturas são formadas em coordenação quatro, tanto para o TiO_2 e PbO , podendo existir as outras estruturas com número de coordenação maior em pouca quantidade, além de estes atuarem prioritariamente mais como formadores de rede que como modificadores de rede. Também é verificado que as medidas do corte de absorção no ultravioleta visível indicam que a partir da razão 0,67 não tenhamos o aumento dos oxigênios não ligados.

A figura 4.7 apresenta os valores dos índices de refração para o comprimento de onda de 632,6 nm.

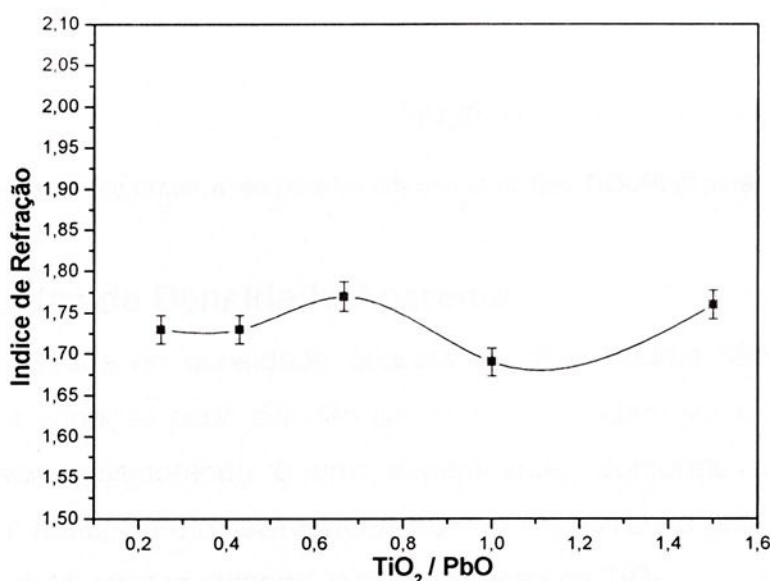


Figura 4.7: Índice de refração para as diferentes razões TiO_2/PbO para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$

A variação dos valores do índice de refração para as diferentes razões molares TiO_2/PbO conforme apresentado pelo esboço da figura 4.7, variam de 1,69 a 1,78, valores considerados bons para estudo de propriedades ópticas. A diminuição, aumento e diminuição dos valores dos índices pode estar indicando possíveis mudanças estruturais nestes vidros. Mas, como já foi mencionado o que pode ocorrer nas mudanças aumento ou diminuição das estruturas TiO_4 e PbO_4 não são mudanças que levariam ao aumento do índice de refração. A figura 4.8 apresenta dos índices de refração para $\lambda = 1500 \text{ nm}$. Onde se observa o aumento e diminuição do índice de refração para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$ e 1,00 respectivamente.

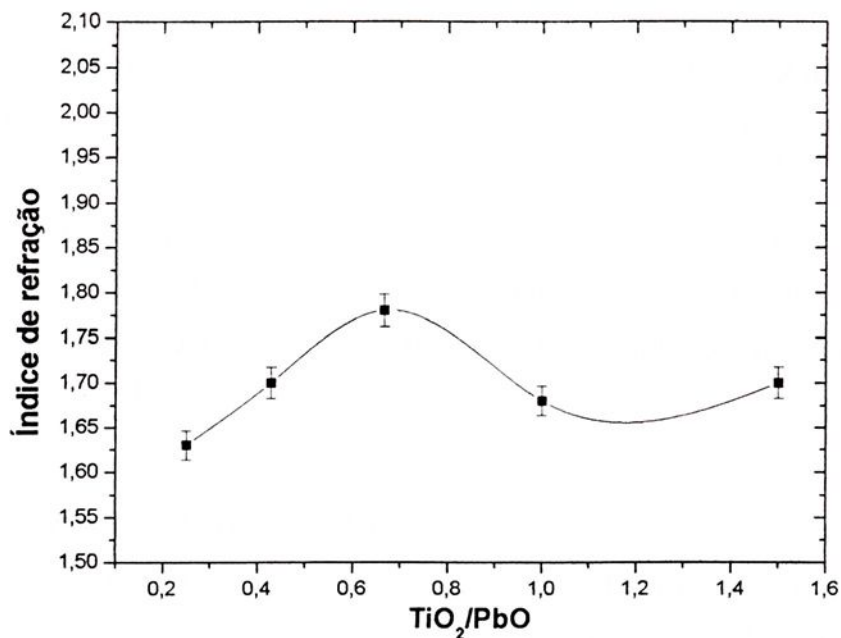


Figura 4.8: Índice de refração para as diferentes razões TiO_2/PbO para $\lambda = 1500 \text{ nm}$

4.1.6 Medidas de Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente para os vidros são ilustradas na figura 4.9. A variação pode ser não linear, porém podem ser ajustadas a uma função linear considerando o erro experimental, conforme apresentado; a densidade é maior para a razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$, sofrendo uma diminuição de valor na medida em que aumenta a concentração de TiO_2 .

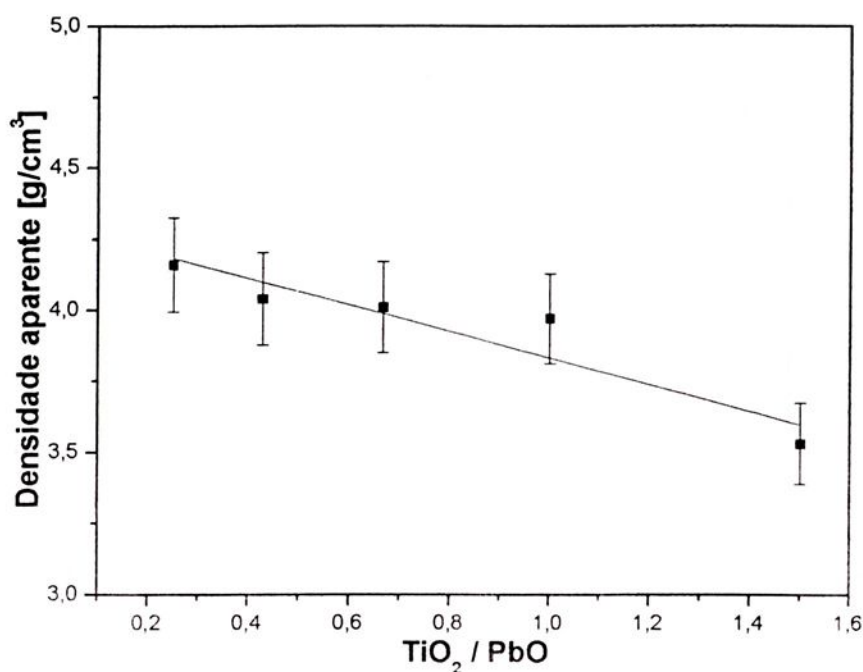


Figura 4.9: Densidade aparente em função da razão TiO_2/PbO

Aparece um ponto de inflexão para a razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$, seguido de um novo declínio nas composições seguintes. Este resultado correlaciona com as medidas do índice de refração e de UV-Vis. A densidade do vidro esta intimamente relacionada com a microestrutura, portanto neste sistema vítreo em estudo não são o PbO nem o TiO_2 sozinhos que modificam e dão as propriedades a estes vidros, mas os dois. Como observado na composição razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$.

4.1.7 Variação da Refração Molar

A variação da refração molar esta ilustrada na figura 4.10 para $\lambda = 632,6$ nm. Observamos que este aumenta levemente até próximo de $13 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para a razão 0,67, em seguida diminuir para o valor próximo de $11,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, na razão 1,00; logo aumenta até acima de $13,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para a razão 1,5. A interpretação desse resultado indica que os elétrons íons e moléculas do vidro apresentam maior polarizabilidade óptica para as razões 0,67 e 1,5 TiO_2/PbO . O qual indicaria que os vidros com maior quantidade de titânio são mais altamente polarizáveis. Este resultado segue a mesma tendência dos índices de refração. Na figura 4.11 observamos a refração molar para $\lambda = 1500$ nm.

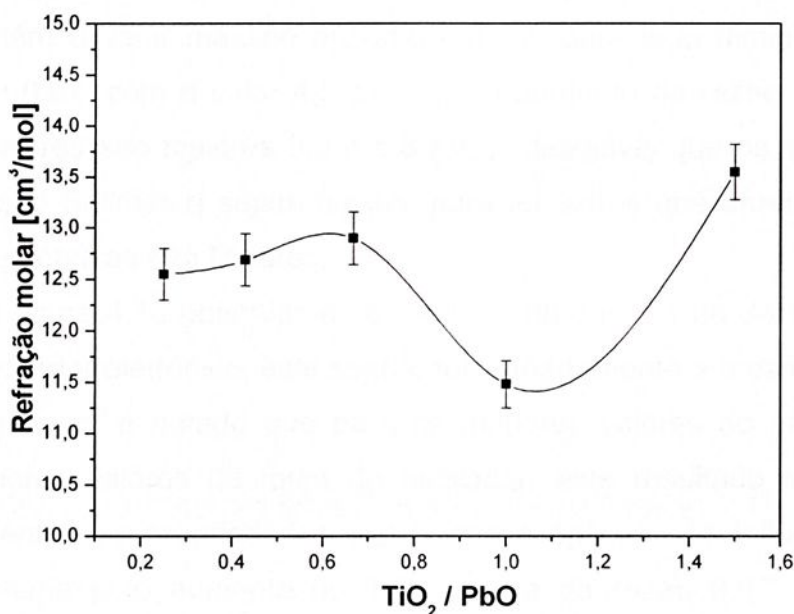


Figura 4.10: Refração molar em função da razão TiO_2/PbO para $\lambda = 632,6$ nm

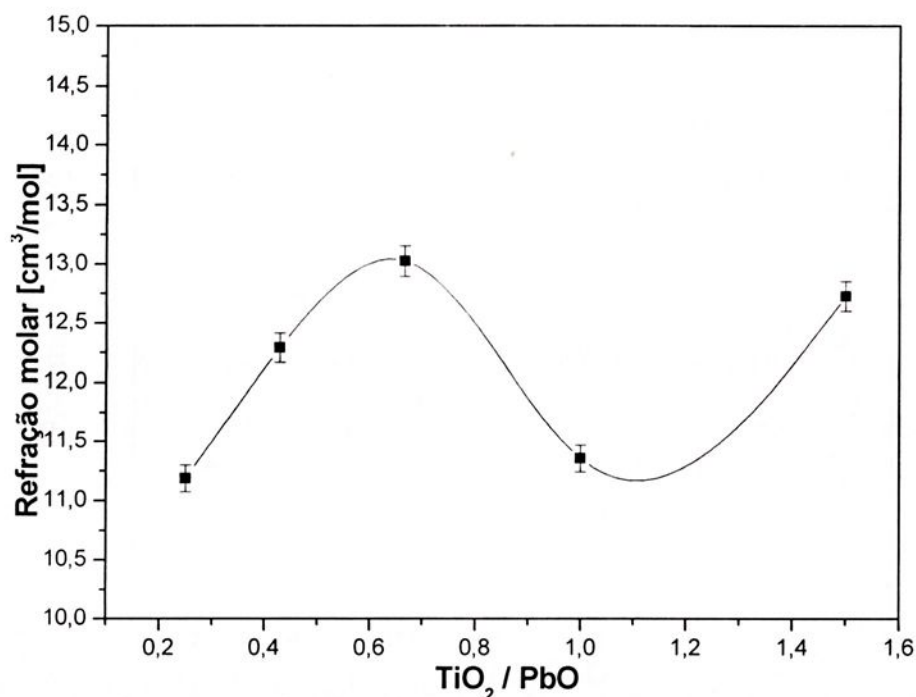


Figura 4.11: Refração molar em função da razão TiO_2/PbO para $\lambda = 1500 \text{ nm}$

4.1.8 Variação das Propriedades Pelos Parâmetros E_s , E_d e E_l do Modelo de Transições Eletrônicas

Na figura 4.12 são apresentados os dados do parâmetro E_s , foi observado um valor próximo de 3,4 eV para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$, considerado pequeno quando analisado em relação para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$ que têm o valor máximo próximo 6,8 eV, para logo diminuir na razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$, com o valor 4,5 eV, com o aumento da razão 1,0 e 1,5 os próximos valores são maiores 5,5 e 5,8 eV. É desejável que os valores do E_s (chamado gap Sellmeier) sejam baixos, para ter vidros que apresentem boas propriedades ópticas não lineares.

Para figura 4.13 observamos os valores da energia de dispersão ou da força do oscilador eletrônico, este segue aproximadamente a mesma tendência do gap Sellmeier, é notado que para os menores valores do gap Sellmeier temos menores valores da força do oscilador, este resultado indica que o comportamento das propriedades eletrônicas e ópticas são influenciadas de forma prioritária pelo aumento do TiO_2 , acima da razão 0,67, e de forma particular para aquela composição com maior quantidade de chumbo.

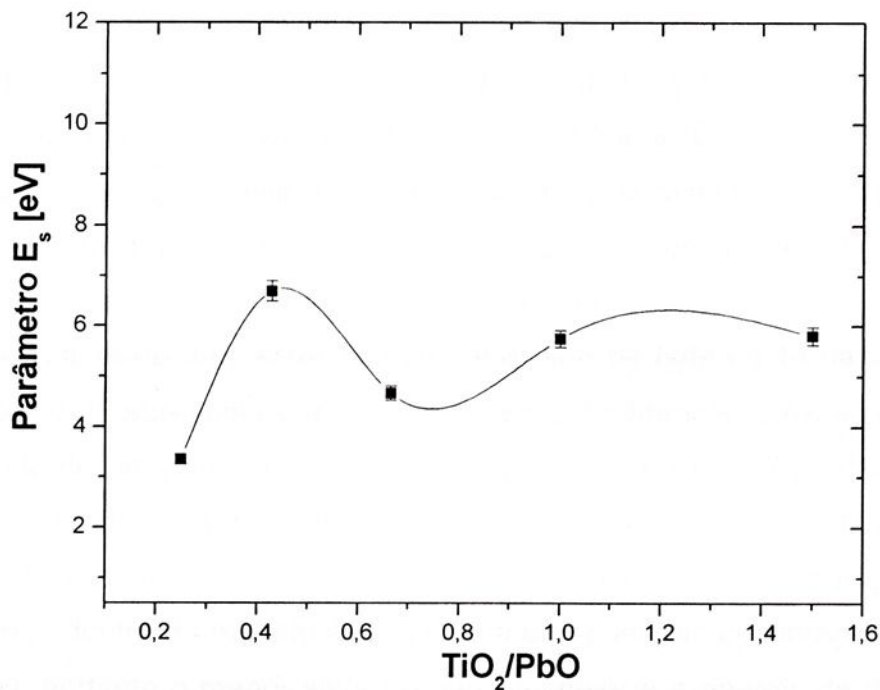


Figura 4.12: Parâmetro de Sellmeier E_s em função da razão TiO_2/PbO

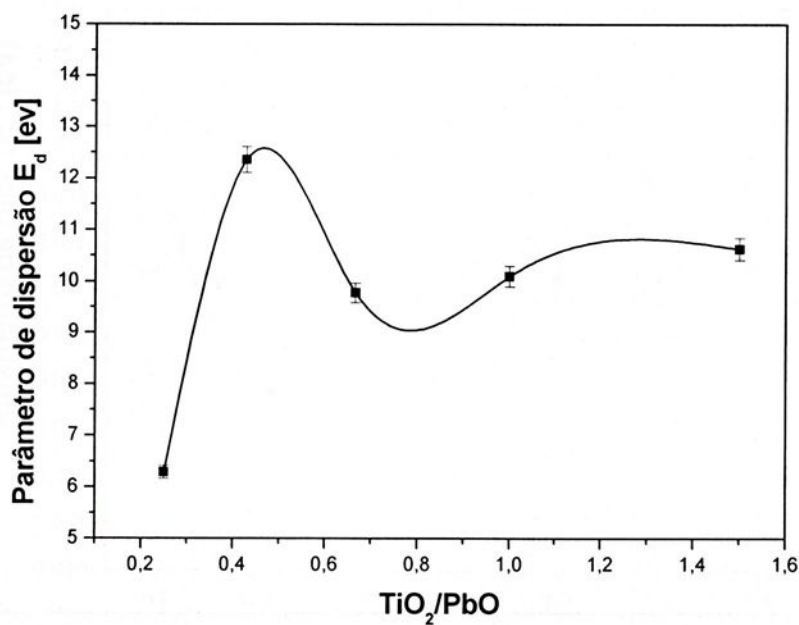


Figura 4.13: Parâmetro de Sellmeier E_d em função da razão TiO_2/PbO

Em geral as tendências mostradas para os dois parâmetros nas figuras acima dos parâmetros E_d e E_s introduzidos no modelo seguem tendências

semelhantes como ilustrados nas figuras 4.12 e 4.13, como foi dito baixos valores do gap Sellmeier (E_s) indicam que os vidros podem possuir valores altos do coeficiente do índice de refração n_2 não linear. E o parâmetro E_d que mede a dispersão das transições eletrônicas ao se apresentar com baixo valor leva a que o efeito das transições porém as propriedades ópticas sejam devido a um único processo antes que produzidos por outros diversos.

A variação do parâmetro E_l como ilustrado na figura 4.14 para a razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ apresenta um valor de energia de vibração próximo de 0,017 eV, seguido de uma queda para 0,014 eV para composição $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$ para logo aumentar para o valor de 0,067 eV para composição $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$, sendo o maior valor observado para as diferentes composições. O parâmetro E_l dentro do modelo é uma média das energias de vibração da rede dos vidros, portanto o menor valor do gap Sellmeier e a energia de dispersão indicam junto com este parâmetro que temos na rede vítrea prioritariamente estruturas como, por exemplo, ligações oxigênio - titânio antes que oxigênio - chumbo influenciando as propriedades ópticas.

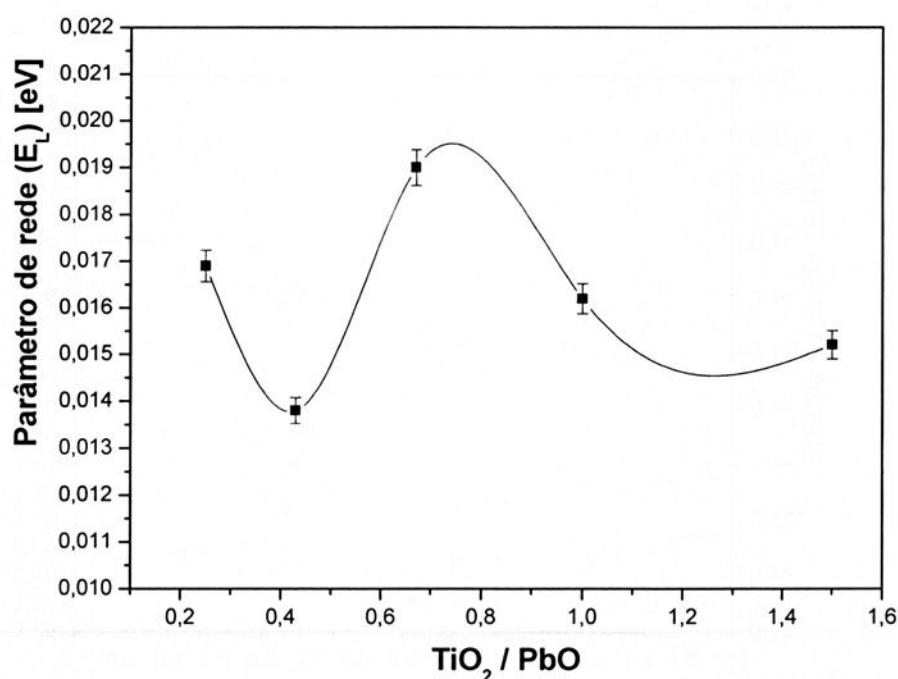


Figura 4.14: Parâmetro de Sellmeier E_l em função da razão TiO_2/PbO

4.1.9 Energia da Banda Proibida Óptica e Energia da Cauda

4.1.9.1 Energia da Banda Proibida Óptica

Os vidros como qualquer outro material amorfo possui algumas regiões chamadas de banda de valência e de banda de condução e por tanto possuem uma energia de separação entre elas chamada de banda proibida. A diferença dos cristais como mencionado no capítulo III, essas bandas possuem caudas que se estendem no interior da banda proibida. Para efeitos da análise avaliamos a variação da energia da banda proibida em função da razão molar. A figura 4.15 ilustra esta variação, sendo os maiores valores em torno de 3,25 eV para a razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ e $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,67$, sendo para as outras razões molares possui valores menores. Estes valores para efeitos das propriedades de transporte do vidro são importantes, mas o fato destes serem baixos para materiais isolantes indicam que podem possuir algumas propriedades de semi-condutores.

4.1.9.2 Energia da cauda

A figura 4.15 representa a energia da cauda a qual apresenta uma tendência de aumentar o valor da energia da cauda na medida em que se aumentam a razão TiO_2/PbO .

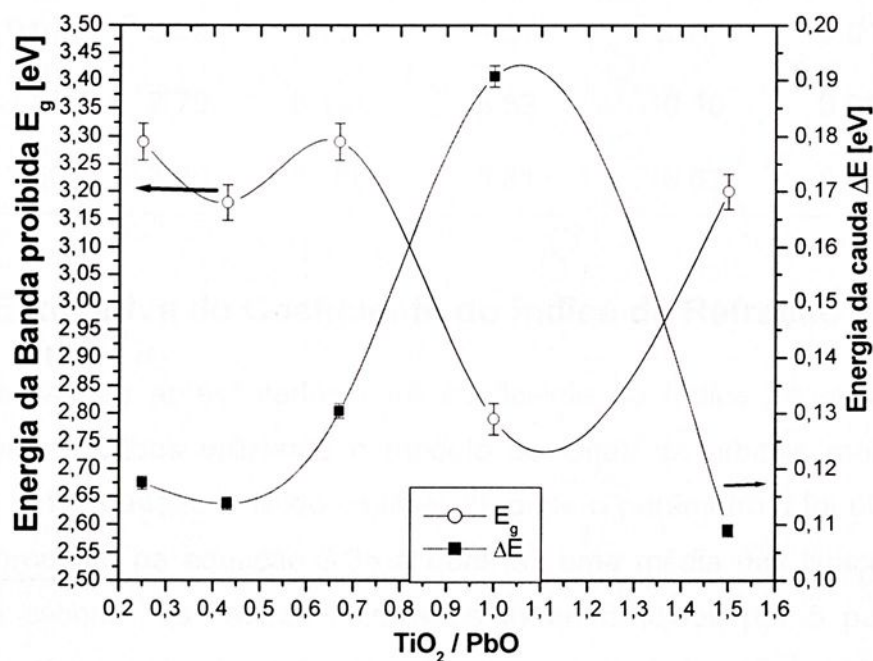


Figura 4.15: Energia da banda proibida e energia da cauda em função da razão TiO_2/PbO

Segundo a colocação de P. W. Anderson ⁴⁹ a desordem vítrea esta associada com os valores da energia da cauda de Urbach. Quanto maior a energia da

cauda é maior a desordem, portanto se espera que no interior da banda proibida os vidros possuam estados localizados, os quais podem ser devido a defeitos de estruturas, ligações incompletas, etc. Portanto, estas estruturas podem possuir cargas com excesso ou falta de elétrons, estas igualmente podem ser altamente polarizáveis e podem influenciar os valores dos índices de refração destes vidros.

Os valores encontrados para energia da cauda estão dentro dos valores estabelecidos para semicondutores, logo os estudos apresentados para estes vidros estão dentro das condições propostas pela regra de Urbach.

A tabela 4.2 apresenta todos os valores avaliados das propriedades dos vidros em função da razão molar TiO_2/PbO .

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros ópticos em função da razão TiO_2/PbO

Razão $\text{TiO}_2 / \text{PbO}$	Banda proibida E_G (eV)	Energia da cauda ΔE (eV)	Parâmetro eletrônico E_s (eV)	Parâmetro de dispersão E_d (eV)	Parâmetro de rede E_i (eV)
0,25	3,29	0,118	3,35	6,29	0,0169
0,43	3,18	0,114	6,69	12,36	0,0138
0,67	3,29	0,130	4,67	9,77	0,0190
1,00	2,79	0,191	5,53	10,10	0,0162
1,50	3,20	0,109	5,81	10,63	0,1520

4.1.10 Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2

Os valores apresentados para coeficiente do índice de refração não linear, foram obtidos utilizando o modelo de Lines de orbitais moleculares, proposto pela equação 3.47 do capítulo III, onde o parâmetro d foi obtido pelo modelo proposto na equação 3.35 a qual faz uma média das ligações entre anions e cátions. Os valores calculados foram divididos por 5 para poder comparar com o valor de n_2 do vidro de sílica que é de $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Estes valores são apresentados no gráfico da figura 4.16 e figura 4.17 para os comprimentos de onda de $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ respectivamente. Verificamos que os valores de n_2 são de 25 a 225 vezes maior que o da sílica.

A figura 4.16 apresenta uma oscilação nos valores, sendo o maior valor $220 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$, observado para amostra da razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$, os demais apresentam um decréscimo em relação a este valor. A mesma tendência de oscilação de valores é observada para a figura 4.17, sendo o maior valor $130 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$, observado para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$, e apresenta ainda esta mesmo valor para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$, sendo os valores para demais composições da ordem de $50 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$.

A tabela 4.3 apresenta os valores do coeficiente do índice de refração não linear para os dois comprimentos de ondas $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$.

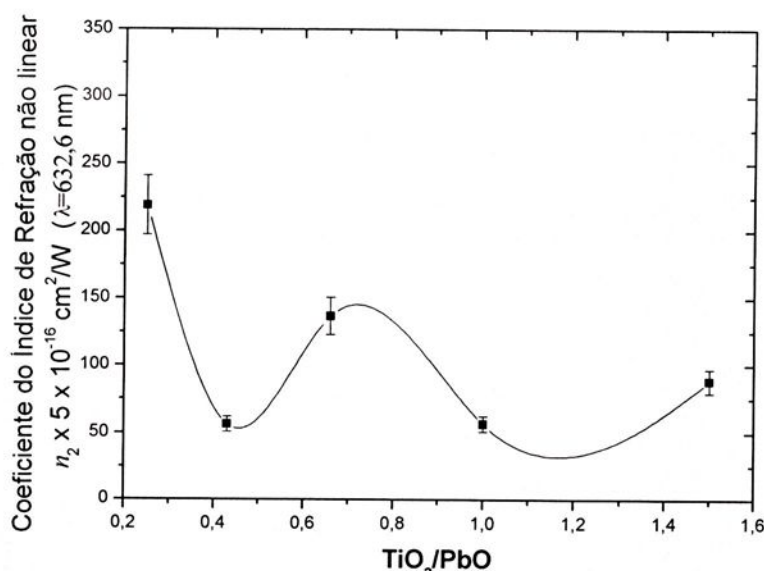


Figura 4.16: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes razões com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$

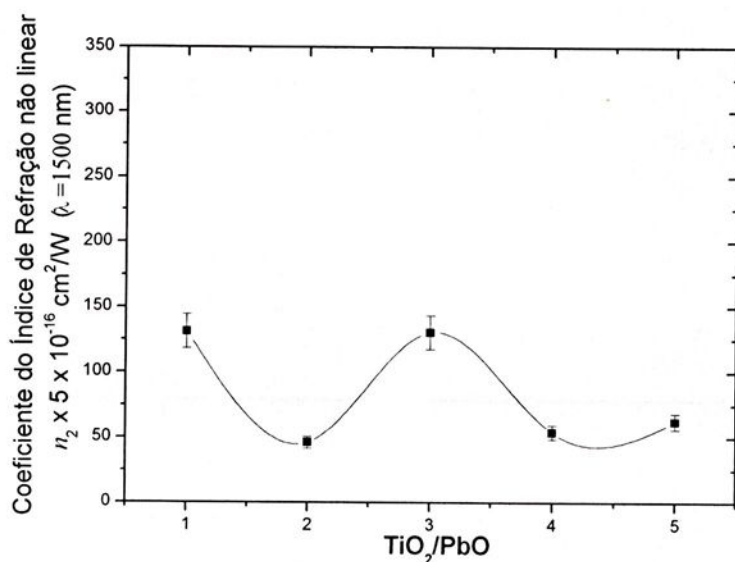


Figura 4.17: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes razões com $\lambda = 1500 \text{ nm}$

Tabela 4.3: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes razões TiO_2/PbO

Razão TiO_2/PbO	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=632,6 \text{ nm}$)	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=1500 \text{ nm}$)
0,25	218,95305	131,12241
0,43	56,45577	46,16466
0,66	136,7763	130,27188
1,00	56,84641	53,99796
1,50	88,44942	62,38603

4.2 Resultados dos Diferentes Tratamentos Térmicos para Cada Composição

4.2.1 Tratamento Térmico em 530° C da Composição $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 40\text{PbO} + 10\text{TiO}_2$

Para esta temperatura os tempos de tratamento térmico foram de 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 horas.

4.2.1.1 Medidas de Infravermelho Pó (FTIR)

Na figura 4.18 estão as medidas de Infravermelho pó. Observamos que para os diferentes tempos de tratamento térmico são mantidas basicamente as mesmas três regiões distintas de formação de bandas dos espectros infravermelho as quais apresentaram as amostras sem tratamento térmico.

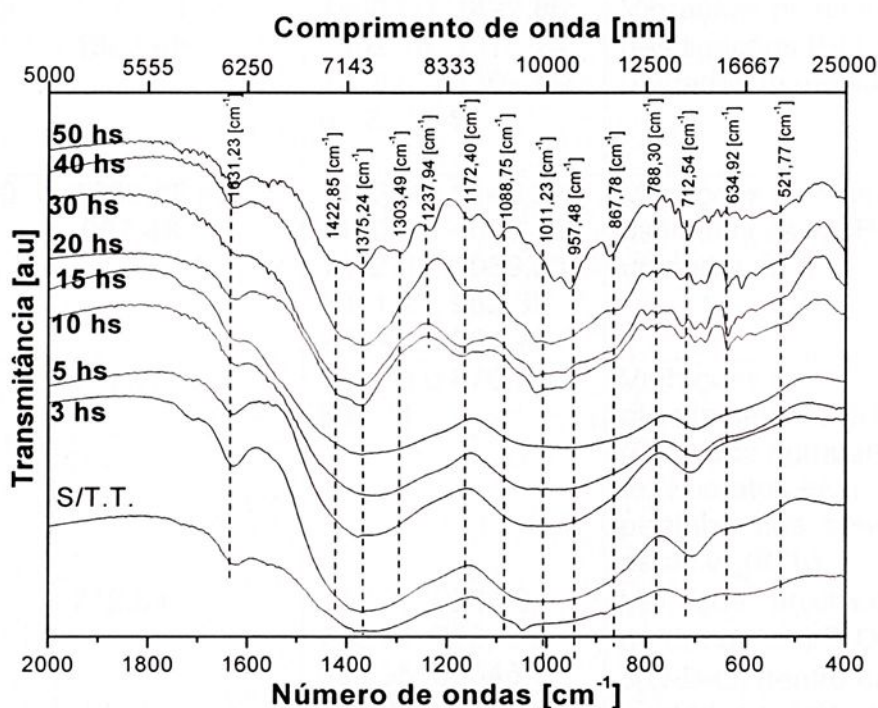


Figura 4.18: Transmitância no Infra-Vermelho, para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

As diferenças aparecem com maior definição a partir de 20 horas de tratamento térmico, é quando esta amostra sofre uma mudança na sua coloração, deixando de se apresentar no estado de transparência. Observa-se uma

melhor definição no aparecimento e mudança da posição dos picos das bandas, na medida em que se aumenta o tempo de tratamento térmico para 30, 40 e 50 horas. Na correlação desta medida (IV) com a medida UV-Vis é verificado que as bandas do IV para estes tempos de tratamento correspondem agora a estruturas preferencialmente cristalinas.

Destacamos as seguintes mudanças das bandas com diferentes tratamentos térmicos, conforme listados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

Região de localização cm^{-1}	Bandas para os vidros transparentes $[\text{cm}^{-1}]$ até 15 horas de T.T.	Bandas para os vidros nucleados e/ou cristalizados $[\text{cm}^{-1}]$ Não transparentes acima de 15 horas de T.T.	Grupos atribuídos
1500 - 1200	1375,24 e 1303,49	1466,60; 1422,86; 1402,15; 1375,24; 1318,67; 1303,49 e 1237,94	Vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades triangulares BO_3
1200 - 900	1088,75 e 957,48	1172,40; 1149,28; 1100,31; 1088,75; 1042,69; 1039,93; 1011,23; 982,32; 957,48 e 904,70	Vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$, das unidades BO_4
800 - 900	867,78	867,78 e 876,31; 804,31	Vibrações de alongamento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)^-$
800 - 600	712,54	788,30; 758,08; 740,83; 712, 54; 694,95; 680,46; 634,92 e 608,71	Vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B-O-B})$ e/ou $\delta(\text{O-B-O})$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4)
600-500	521,77	582,83; 521,77 e 499,35	Vibração de estiramento de ligações Ti-O, dentro das estruturas de TiO_6

Entre $1500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, apresentam-se as bandas definidas nas regiões listadas na tabela 4.4 que estão associadas às vibrações de deformação assimétrica $\nu_{as}(\text{B-O})$. A partir de 30 horas de tratamento térmico apresenta ainda a definição de uma banda entre $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, característico do grupo piroborato. ⁴⁶ A banda apresentada em $1011,23 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída para vibrações de estiramento de BO_4 grupos tetraedros presentes nesse sistema vítreo. ⁴⁸

Entre $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$, apresenta bandas listadas na tabela 4.4 que estão associadas as vibrações de estiramento das ligações (B-O). ⁴⁶ A partir de vinte horas de tratamento térmico, a definição de uma banda entre $900 - 800 \text{ cm}^{-1}$, característica de vibrações de alongamento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{as}(\text{BO}_4)$. ⁴⁵

Entre $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$, o desdobramento em várias bandas, tendo ainda a definição de uma banda em $521,77 \text{ cm}^{-1}$ que correspondem possivelmente a ligações Ti-O de estruturas TiO_6 . ^{44, 47}

4.2.1.2 Medidas de raios X

A figura 4.19 ilustra o difratograma do vidro tratado (nucleado/cristalizado) até 30 horas.

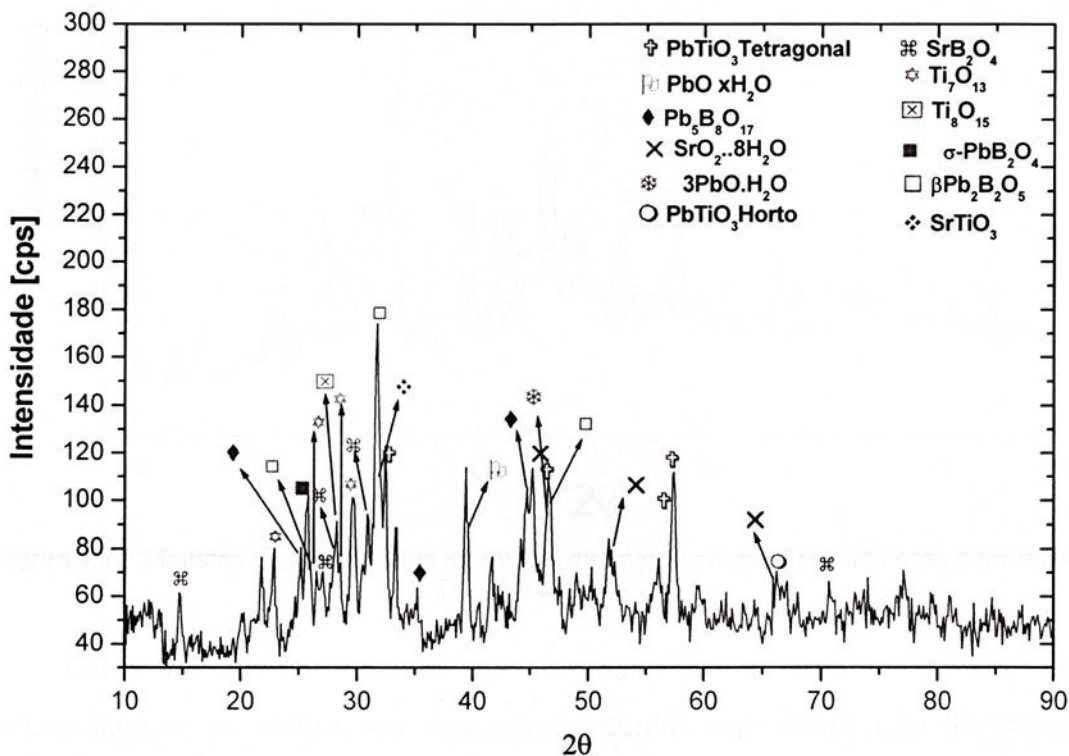


Figura 4.19: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 30 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

A análise da indexação dos picos de difração aponta que tem-se formado vários tipos de cristais entre os quais podemos destacar: PbTiO_3 tetragonal, $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ óxido de chumbo hidratado, $\text{Pb}_5\text{B}_8\text{O}_{17}$ Borato de chumbo, $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ óxido de estrôncio hidratado, $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ óxido de chumbo hidratado, PbTiO_3 horto óxido titanato de chumbo, SrB_2O_4 borato de estrôncio, Ti_7O_{13} óxido de titânio, Ti_8O_{15} óxido de titânio, $\sigma\text{-PbB}_2\text{O}_4$ borato de chumbo, $\beta\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5$ borato de chumbo, SrTiO_3 óxido de titânio estrôncio.

A figura 4.20 ilustra o difratograma do vidro cristalizado até 50 horas. A análise da indexação dos picos de difração aponta que tem-se formado vários tipos de cristais entre os quais podemos destacar: $\text{Pb}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ borato de chumbo hidratado, Ti_8O_{15} óxido de titânio triclinica, PbTiO_3 óxido titanato de chumbo ortorrômbica, $\text{Pb}_5\text{B}_8\text{O}_{17}$ borato de chumbo, $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ borato de estrôncio, SrB_2O_4 borato de estrôncio, Ti_8O_{15} óxido de titânio triclinica, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ óxido titânio estrôncio, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ óxido titânio estrôncio.

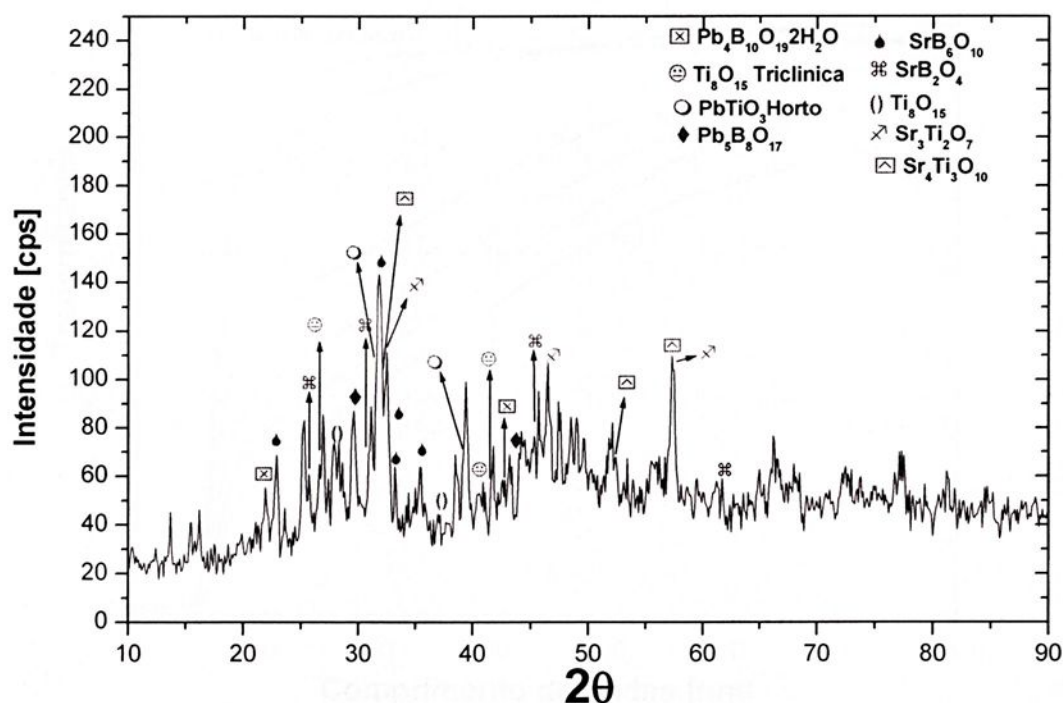


Figura 4.20: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 50 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$.

Estes resultados indicam que no caso do tratamento térmico com tempos longos, as formações dos agrupamentos estruturais são de cristais, mas pelo fato de as medidas não indicarem a formação das mesmas fases

cristalinas podemos considerar que algumas; destas fases são metaestáveis, pois sofreram transformação após a continuação do tratamento térmico. Assim, a interpretação neste caso é que os tempos de tratamento térmico realizados não são ainda o último estágio do crescimento das fases cristalinas.

4.2.1.3 Medidas de Transmitância UV – Vis

Na figura 4. 21 estão às medidas de UV - Vis dos vidros submetidos a tratamento térmico até 20 horas. Constatamos visualmente que os vidros sofreram mudança de cor indicando a nucleação ou no mínimo rearranjo estrutural. Isto é verificado pela formação de bandas de absorção desde os 400 nm até 800 nm.

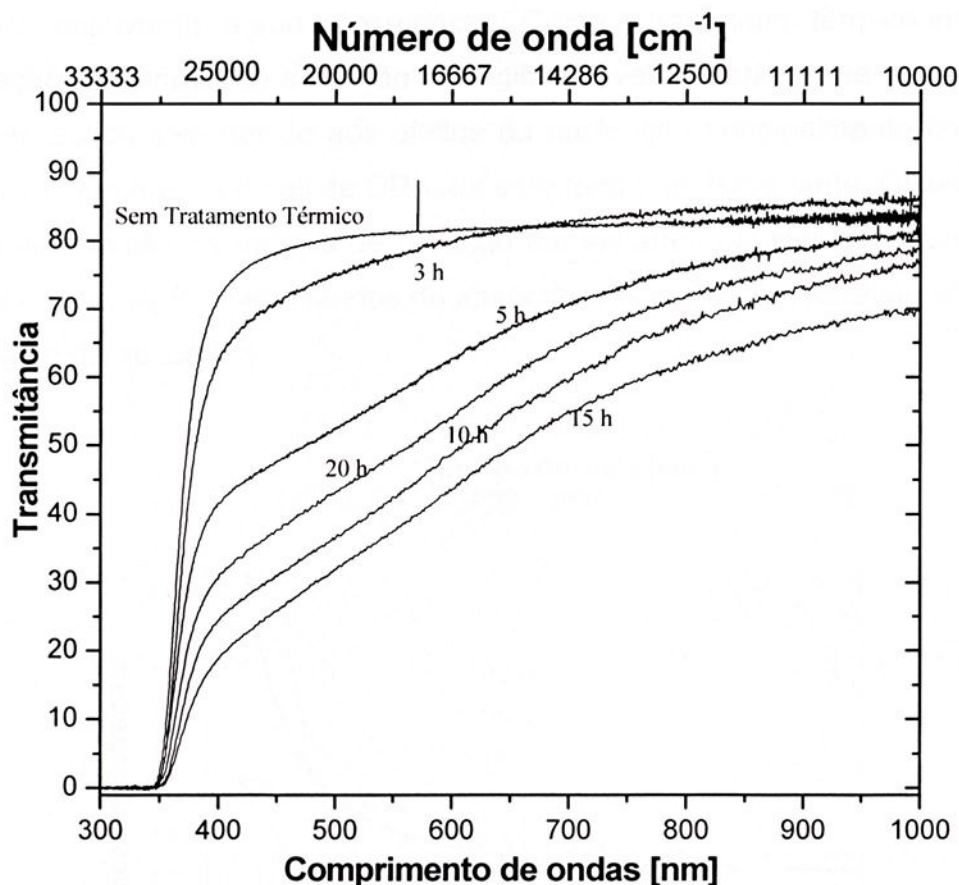


Figura 4. 21: Medidas de transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

A formação de bandas de absorção na região visível sugere que nos vidros são formadas estruturas com cargas não ligadas ou defeitos de ligação, ou formação de nano - estruturas cristalinas. O aumento das bandas de

absorção conforme o tempo de tratamento térmico é acompanhado por uma maior diminuição da transparência do vidro na região visível. Amostras acima de 20 horas de tratamento térmico se apresentam opacas, isto é interpretado como grande aumento de novas fases seja de nucleação e/ou início da cristalização.

4.2.1.4 Medidas do Índice de Refração

A dispersão dos índices de refração avaliados, conforme apresentado na figura 4.22, para vidros submetidos a 0, 3, 5, 10, 15 e 20 horas de tratamento térmico, indicam que em geral o tratamento térmico induziu o aumento do índice de refração em toda a faixa da região de ultravioleta visível e infravermelho próximo. Cabe destacar que todos os vidros com até 20 horas de tratamento térmico mantiveram a sua transparência. Como o tratamento térmico induziu a formação de bandas de absorção na região visível se espera que nesta região o efeito óptico seja devido aos efeitos da nucleação principalmente conforme foi observado nas medidas de DRX até este tempo de tratamento. Observamos que nesta região os índices de refração aumentaram consideravelmente pelo fato de terem se formado bandas de absorção (os índices de refração são altos na região de absorção).

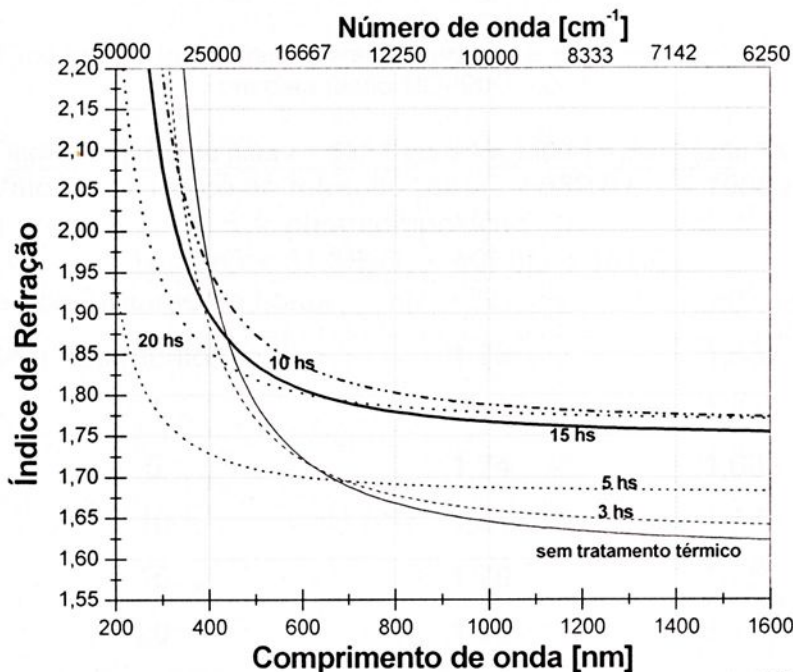


Figura 4.22: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

Observamos nesses resultados que uma considerável mudança do valor do índice de refração conforme o tempo de tratamento térmico está na região do infravermelho próximo (área de comunicações ópticas) passando pelo valor inicial de aproximadamente 1,62 para 1,70; 1,75; 1,76; 1,79 e 1,81 para 0, 3, 5, 10, 15 e 20 horas de tratamento térmico respectivamente.

Na figura 4.23 estão os dados para o índice de refração para comprimento de onda 632,6 nm. A tabela 4.5 apresenta valores para o índice de refração em dois comprimentos de onda.

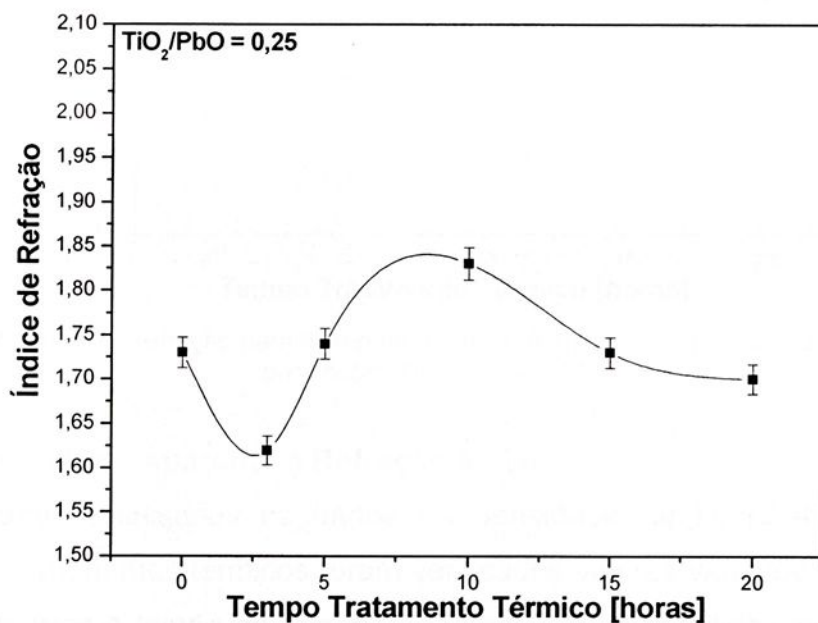


Figura 4.23: Índice de refração para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

Tabela 4.5: índice de refração para $\lambda = 632,6$ nm e $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$
Valores do índice de refração para $\lambda = 632,6$ e $\lambda = 1500$ nm
para composição

18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 40PbO + 10TiO ₂		
Tempo Tratamento horas	$n (\lambda=632,6 \text{ nm})$	$n (\lambda=1500 \text{ nm})$
Sem tratamento térmico	1,73	1,63
3	1,62	1,64
5	1,74	1,68
10	1,84	1,77
15	1,70	1,75
20	1,70	1,77

Na figura 4.24 são apresentados os valores do índice de refração para comprimento de onda 1500 nm.

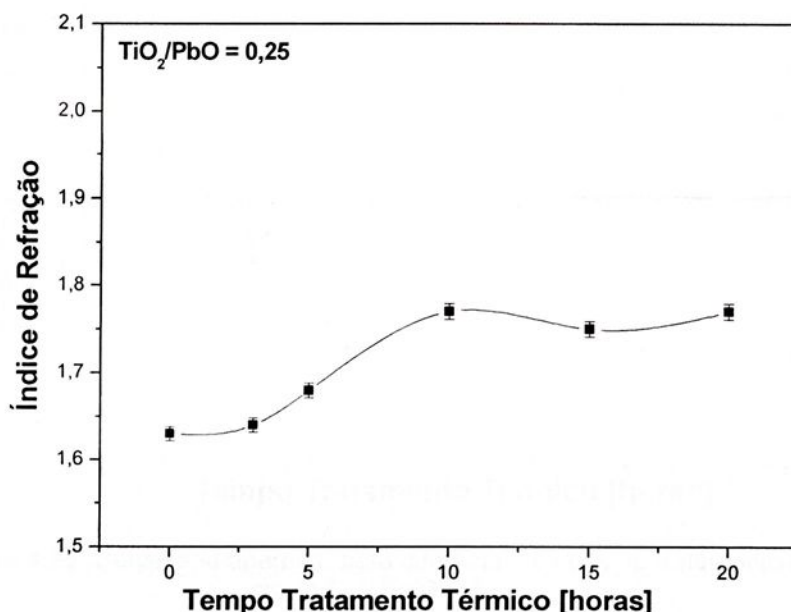


Figura 4.24: Índice de refração para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

4.2.1.5 Densidade Aparente e Refração Molar

Quando analisados os dados da densidade na figura 4.25 para os diferentes tratamentos térmicos foram verificados valores variando de 3,6 a 4,2 g/cm^3 , conforme o tempo de tratamento térmico. Estas medidas indicam que o processo de transformação estrutural no vidro tem ocorrido já com tempos curtos, primeiro diminuindo a sua densidade para 3 horas de tratamento térmico, e nos próximos pelo aumento do tempo de tratamento térmico, ocorre o aumento da densidade. Isto se correlaciona com a medida de índice de refração, a estrutura do vidro se tornando mais densa induz o aumento do índice de refração. É claro pela figura 4.25 que o aumento da densidade não é linear, indicando as mudanças estruturais pela presença de vários processos de nucleação nesses vidros.

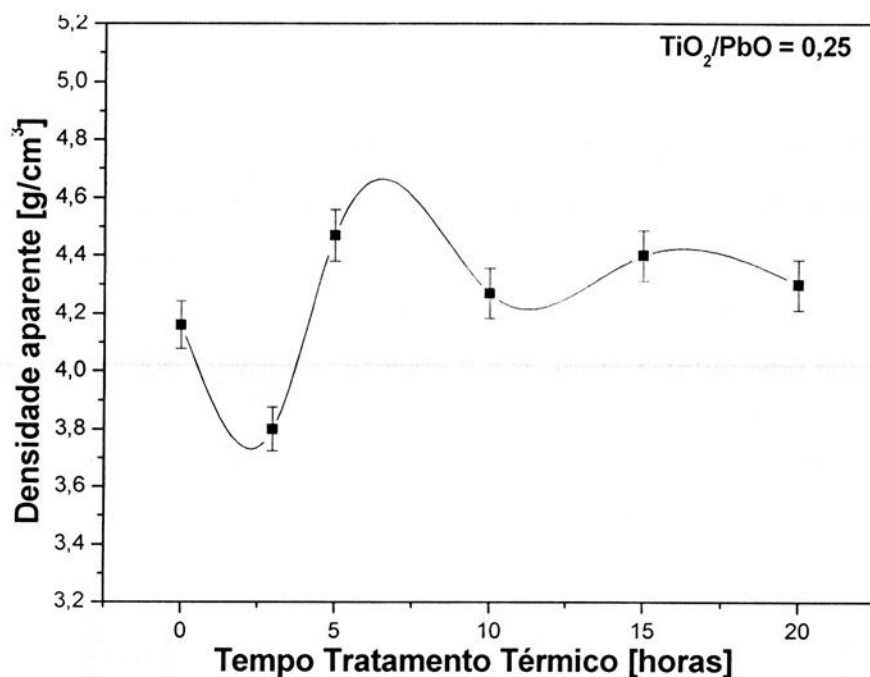


Figura 4.25: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$.

O comportamento (dados) da refração molar para este vidro é apresentado na figura 4.26 em função do tempo de tratamento térmico, estes foram obtidos com os valores do índice de refração medido em 632,6 nm.

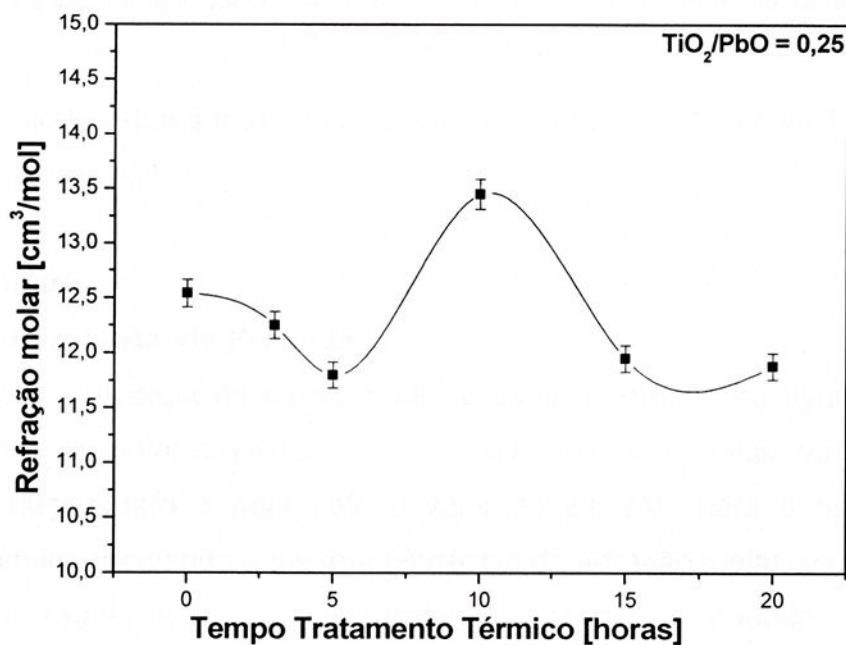


Figura 4.26: Refração molar com tratamento térmico $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

Observamos que estes valores são decrescentes partindo de 12,5 cm^3/mol , até 5 horas de tratamento térmico, e em seguida apresenta um aumento significativo no valor da refração para aproximadamente 13,5 cm^3/mol , em 10 horas de tratamento térmico, e com tempos maiores de tratamento os valores diminuem. E o comportamento para $\lambda = 1500 \text{ nm}$ é apresentado na figura 4.27, onde se observa também uma variação nos valores, mas mantendo-se valores próximos aos apresentados pela figura 4.26.

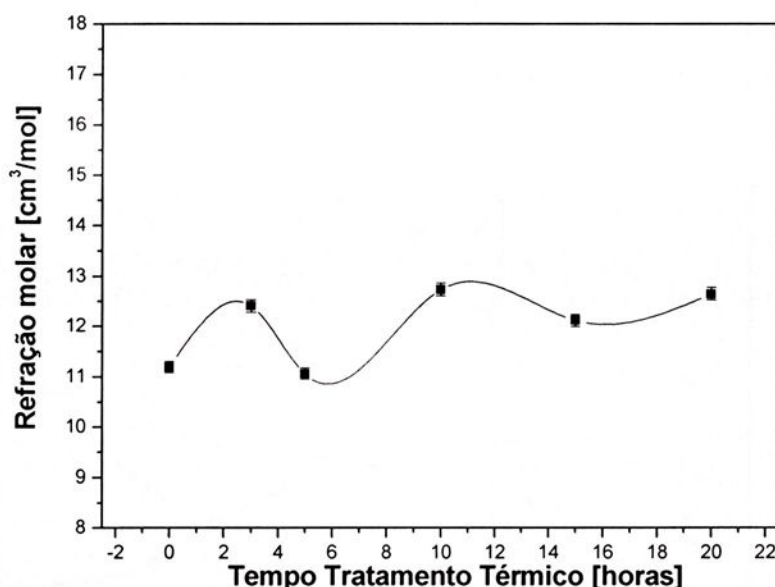


Figura 4.27: Refração molar para com tratamento térmico, $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

Este resultado indica que a maior polarizabilidade óptica é obtida com 10 horas de tratamento térmico.⁵⁰

4.2.1.6 Parâmetros

4.2.1.6.1 Energia da Banda Proibida

Os valores para a energia da banda proibida estão ilustrados na figura 4.28, observa-se que os valores partem de 3,25 eV, sem tratamento térmico, e sofrem uma queda para 3 horas até o valor de 2,6 eV para 5 horas de tratamento térmico. Seguindo a mesma tendência da refração molar, os valores voltam a subir a partir de 10 horas de tratamento térmico, chegando ao valor máximo de aproximadamente 3,4 eV obtido em 20 horas de tratamento térmico. Portanto, estes dados estão indicando as mudanças estruturais que estão ocorrendo nos vidros desta composição.

4.2.1.6.2 Energia da Cauda das Bandas

Na figura 4.28 estão também os dados da energia da cauda das bandas. Os dados apresentados indicam que o tratamento térmico induz uma grande desordem nos vidros até o tempo de 10 horas, isto é verificado pelo aumento dos valores da cauda até esse tempo de tratamento, a partir desse ocorre uma diminuição, indicando que com 15 e 20 horas a tendência é a reordenação molecular.

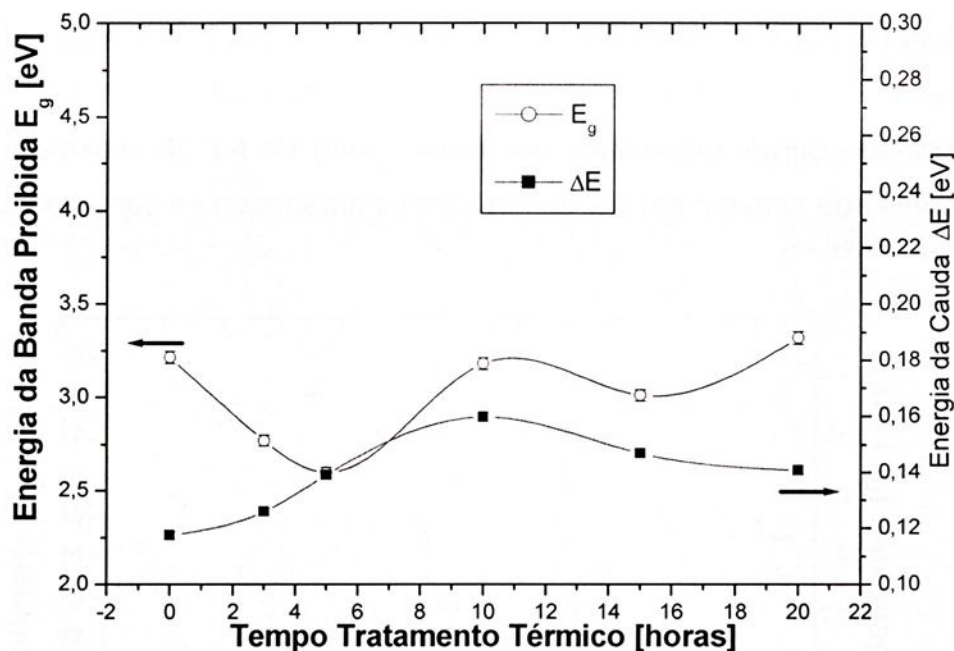


Figura 4.28: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

O processo de cristalização do vidro indicaria que a tendência da cauda seria diminuir, no entanto até as 20 horas o valor da cauda ainda é maior comparado com aquele sem tratamento térmico, portanto podemos concluir que o processo de cristalização ainda não foi iniciado até este tempo de tratamento térmico. Espera-se que com tempos de tratamentos mais longos a energia da cauda deveria diminuir ou desaparecer conforme a cristalização do vidro.

Na tabela 4.6 é apresentado os valores para a energia da banda proibida e a energia da cauda, conforme o tempo de tratamento térmico.

Tabela 4.6: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 40PbO + 10TiO ₂						
Energia da banda proibida (E_g) eV e Energia da cauda das bandas (ΔE) eV						
	S/T.T.	3 horas	5 horas	10 horas	15 horas	20 horas
E_g eV	3,215	2,770	2,600	3,180	3,010	3,320
ΔE eV	0,1175	0,1258	0,1391	0,1596	0,1469	0,1408

4.2.1.6.3 Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d

Na figura 4.29 estão os dados dos dois parâmetros E_s e E_d em função do tempo de tratamento térmico. Para o caso do gap Sellmeier E_s foi observado um valor próximo de 3,4 eV para o vidro sem tratamento térmico, conforme o aumento de tempo de tratamento térmico temos valores maiores que este.

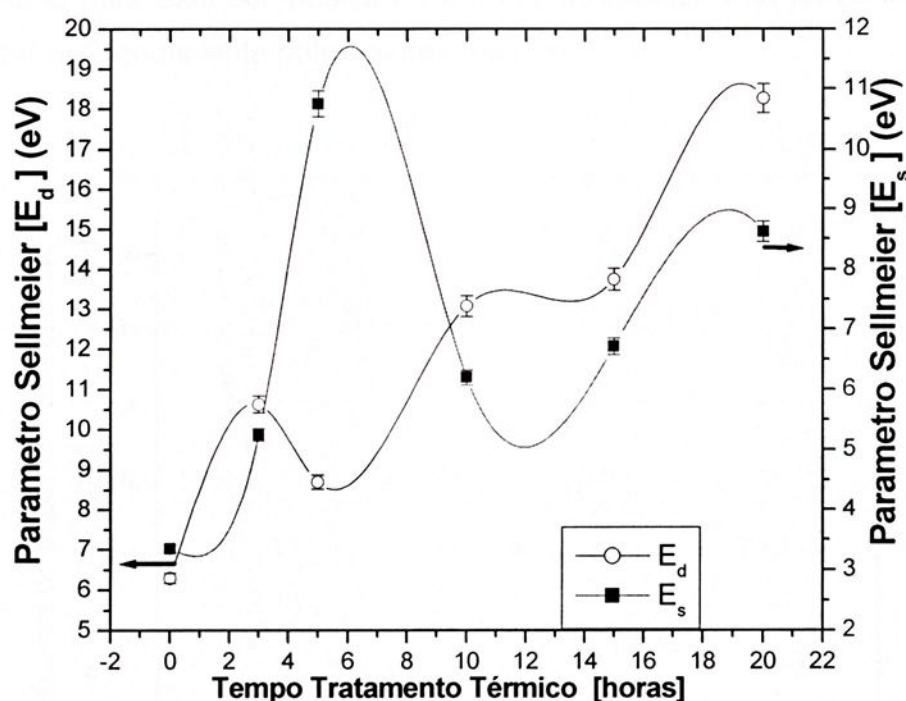


Figura 4.29: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

No tempo de 5 horas de tratamento térmico apresentou um máximo de aproximadamente 11 eV, para logo diminuir para valores próximos de 8 eV para maiores tempos de tratamento térmicos.

Na mesma figura 4.29 os valores da energia de dispersão ou da força do oscilador eletrônico, apontam para o aumento destes valores na medida em que se submetem estes vidros a maiores tempos de tratamento térmico.

Estes resultados indicam que desde o ponto de vista das transições eletrônicas a nucleação e cristalização destes vidros induzem grandes variações nas estruturas de bandas das novas fases formadas, porém, estes resultados correlacionam com as medidas da banda proibida onde no início tem-se aumentado a desordem estrutural.

4.2.1.7 Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2

A tendência do coeficiente não linear é diminuir conforme o tempo de tratamento térmico quando comparados com os vidros sem tratamento térmico. Neste caso para esta composição o tratamento térmico não foi benéfico para aumentar este coeficiente para valores maiores.

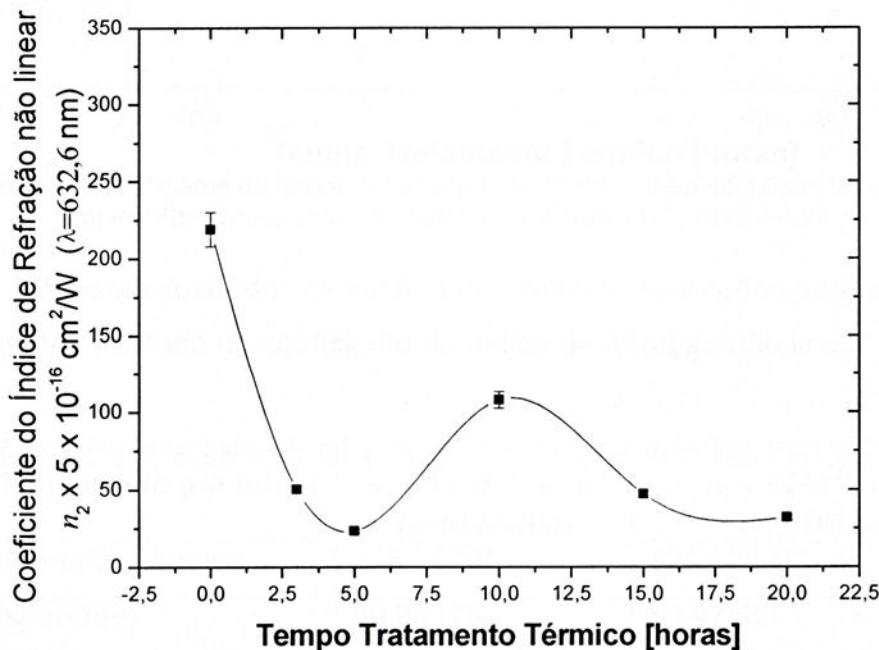


Figura 4.30: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

Verificamos na figura 4.30 para o $\lambda = 632,6 \text{ nm}$, que o valor do coeficiente do índice de refração não linear n_2 , para o vidro sem tratamento térmico é de um valor próximo de $225 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$, valor que sofre uma queda com os

tratamentos térmicos aplicados nesses vidros, chegando ao valor mínimo de $25 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$, para 5 horas de tratamento térmico, e subindo novamente até $100 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ para 10 horas de tratamento térmico, para 15 e 20 horas de tratamento térmico os valores permanecem próximos de $30 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Para $\lambda = 1500 \text{ nm}$, da figura 4.31, a análise dos dados apresenta a mesma tendência.

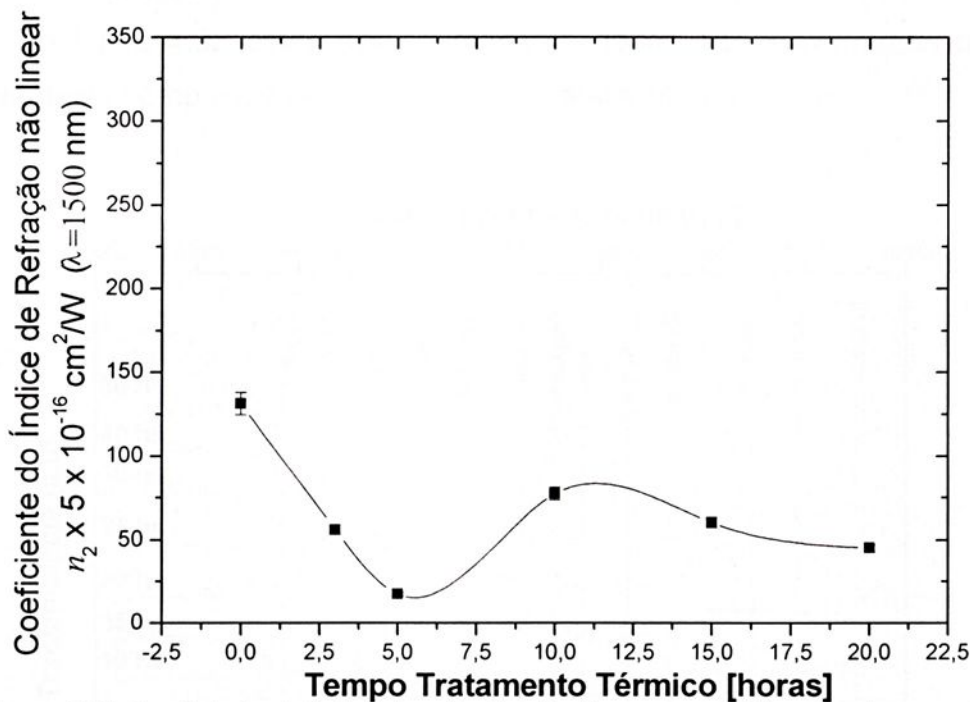


Figura 4.31: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$

A tabela 4.7, estão ilustrados os valores dos cálculos realizados para os dois comprimentos de onda do coeficiente do índice de refração não linear.

Tabela 4.7: Coeficiente do índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,25$

Tempo Tratamento em horas	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=632.6 \text{ nm}$)	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=1500 \text{ nm}$)
Sem Tratamento Térmico	218,95305	131,12241
03 (Transparente)	50,35175	55,97633
05 (Transparente)	23,29316	17,22334
10 (Transparente)	107,88464	77,27331
15 (Opaco)	47,09133	60,42544
20 (Opaco)	31,93737	45,1875

4.2.2 Tratamento Térmico em 540° C da Composição 18,7SrO + 31,3B₂O₃ + 35PbO + 15TiO₂

Para esta temperatura os tempos de tratamento térmico foram de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 horas.

4.2.2.1 Medidas de Infravermelho Pó (FTIR)

Na figura 4.32 estão apresentados os dados de infravermelho para a medida desta composição e os respectivos tratamentos térmicos.

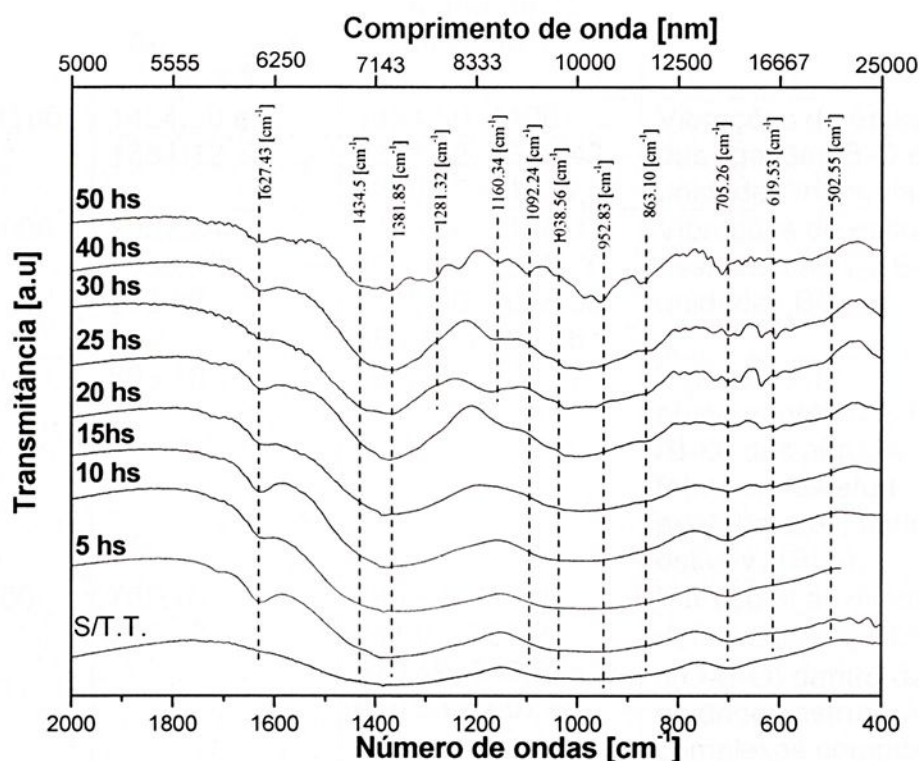


Figura 4.32: Transmitância no Infra-Vermelho, para diferentes tempos de tratamento em 540°C para razão TiO₂/PbO=0,43

As três regiões distintas de formação de bandas nos espectros de infravermelho da amostra sem tratamento são mantidas para as amostras tratadas conforme apresentado pela tabela 4.8 a qual apresenta duas colunas distintas sendo: uma para tratamentos térmicos até 15 horas e outra coluna para tratamentos térmicos acima de 15 horas, coluna esta que apresenta um maior número de bandas.

A maioria das bandas formadas nessas regiões ($1500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) quando se trata de um vidro borato são associadas às vibrações de deformação assimétrica $\nu_{as}(\text{B-O})$ conforme apresentado por B. Karthinikyan et al.⁴⁶ característico do grupo piroborato.⁴⁵

Tabela 4.8: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

Região de localização cm^{-1}	Bandas para os vidros transparentes no visível Até 15 horas de T.T. $[\text{cm}^{-1}]$	Bandas para os vidros nucleados e/ou cristalizados $[\text{cm}^{-1}]$ Não transparentes acima de 15 horas de T.T.	Grupos atribuídos
1500 - 1200	1434,50 e 1381,12	1434,50; 1400; 1381,12; 1322,43 1298,07 e 1234,87	Vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades triangulares BO_3
1200 - 900	1092,24; 1038,56 e 952,86	1160,34; 1130,33; 1092,24; 1088,75; 1038,56; 1018,58; 980,78 e 952,86	Vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{as}(\text{B-O})$, das unidades BO_4
900 - 800	863,10	863,10 e 833,97	Vibrações de alongamento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{as}(\text{BO}_4)^-$
800 - 600	705,26 e 610,53	786,54; 757,05; 741,02; 705,26 679,49; 633,97 e 610,53 e 607,69	Vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B-O-B})$ e/ou $\delta(\text{O-B-O})$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4)
600-500	502,55	502,55 e 487,82	Vibração de estiramento de ligações Ti-O, dentro das estruturas de TiO_6

Na região entre $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$ a partir de 20 horas de tratamento térmico são produzidas um maior número de bandas, sendo as bandas desta região atribuídas as vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{as}(\text{B-O})$.⁴⁵

Na região entre $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ as bandas formadas são atribuídas a vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B-O-B})$ e/ou $\delta(\text{O-B-O})$ dentro das unidades

estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4). Uma melhor definição de bandas no entorno de $550 - 500 \text{ cm}^{-1}$ que correspondem à vibração de estiramento da ligação Ti - O de estruturas TiO_6 .^{44,47}

Ficou claro com o espectro na figura 4.32 que para os tratamentos térmicos acima de 20 horas os vidros já sofreram algum processo de nucleação e cristalização que confirmamos com as medidas de DRX, fato que pode ainda ser confirma pela alteração na coloração da amostra.

4.2.2.2 Medidas de Raios X

A figura 4.33 apresenta os dados obtidos com os difratograma de raios x desde o material amorfo até 25 horas de tratamento térmico, com temperatura constante em 540°C , através da figura 4.33 é possível a visualização do início da nucleação e a definição de fases cristalinas para este vidro. Interpretando o difratograma verifica-se que até 15 horas de tratamento térmico as amostras são transparentes e amorfas; para 20 horas e acima observamos o aparecimento de picos de difração indicativos dos crescimentos dos cristais, visualmente estas amostras não são mais transparentes.

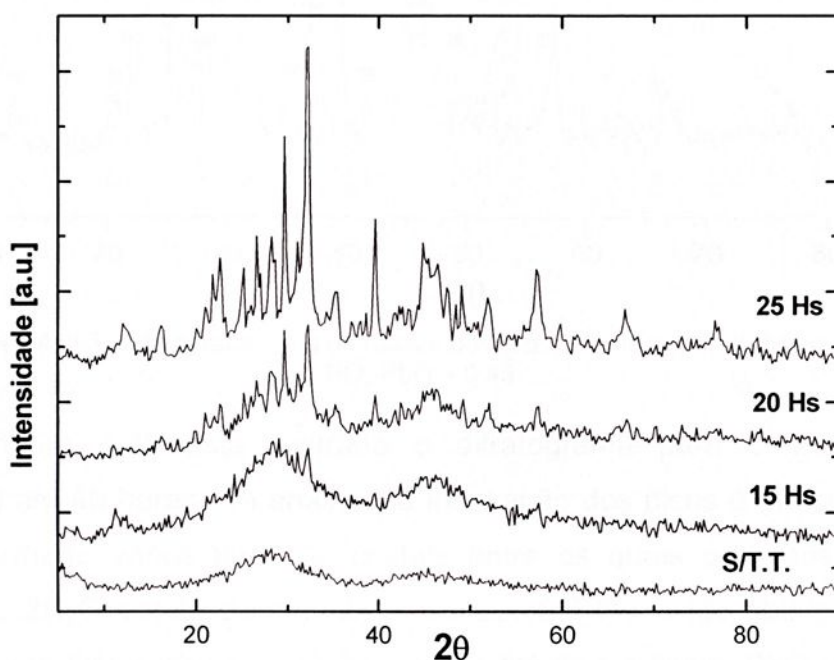


Figura 4.33: Difractometria de raios X para vidro tratado em 540°C por diferentes tempos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$

Na figura 4.34 é ilustrado o difratograma para o vidro tratado até 30 horas. Na análise e indexação são encontradas as fases cristalinas das quais podemos destacar: $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ borato de estrôncio, $\text{PbO}_{1.570}$ óxido de chumbo, Ti_8O_{15} óxido de titânio, Ti_7O_{13} óxido de titânio, Pb_2O_3 óxido de chumbo, Ti_4O_7 óxido de titânio, Ti_9O_{17} óxido de titânio, PbTiO_3 óxido titânio chumbo tetragonal, $\text{Pb}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ borato de chumbo hidratado, $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ borato de estrôncio hidratado, $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ óxido de chumbo hidratado, $\sigma\text{-PbB}_2\text{O}_4$ borato de chumbo, $\text{SrTi}_{21}\text{O}_{38}$ óxido titânio estrôncio, TiO_2 óxido de titânio.

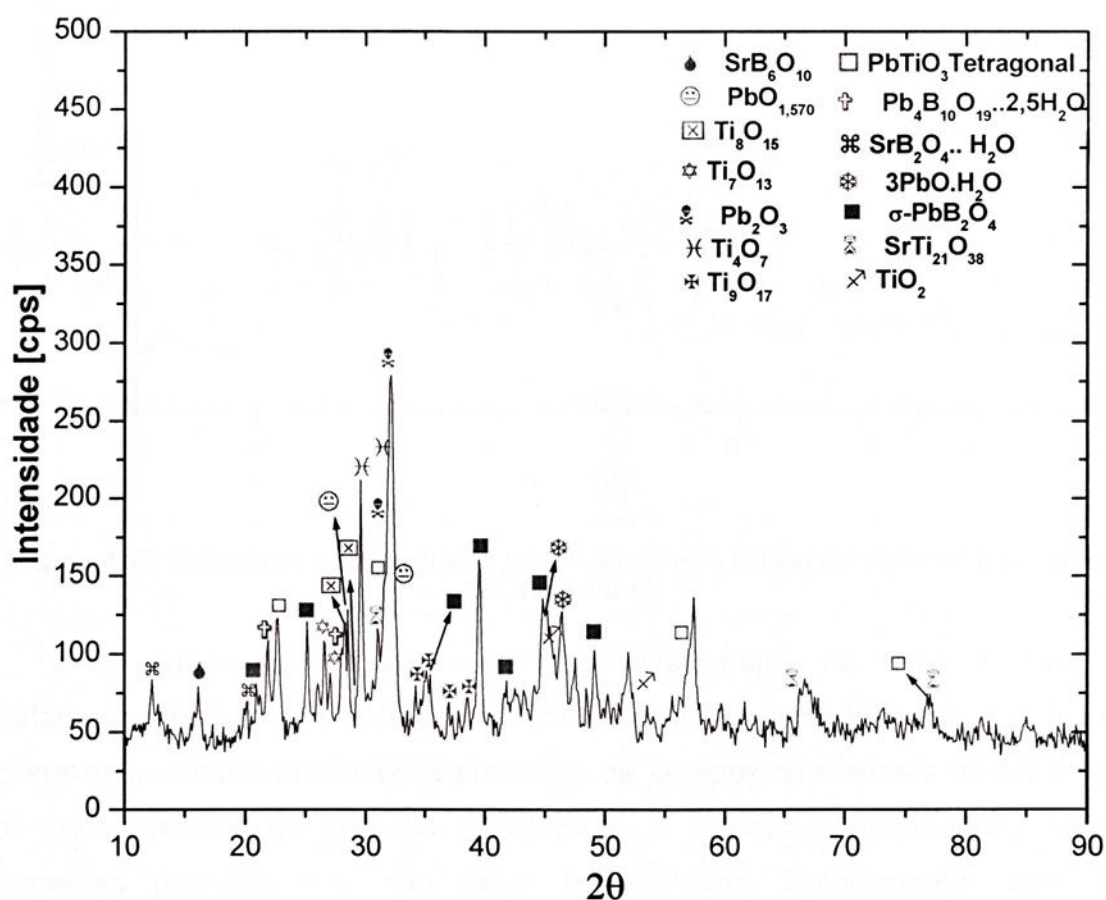


Figura 4.34: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 30 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

A figura 4.35 esta ilustrado o difratograma para o vidro tratado (nucleado) até 40 horas. Na análise da indexação dos picos é encontrado que se tem formado vários tipos de cristais entre os quais podemos destacar: $\text{Pb}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ borato de chumbo hidratado, SrTiO_3 óxido titânio estrôncio, PbTi_3O_7 óxido titânio chumbo, Sr_2TiO_4 óxido titânio estrôncio, $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ óxido de chumbo hidratado, $\text{SrTi}_{12}\text{O}_{19}$ óxido titânio estrôncio, $\beta\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5$ borato de

chumbo, $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ borato de estrôncio, $\text{Pb}_5\text{B}_8\text{O}_{17}$ Borato de chumbo, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ óxido titânio estrôncio, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ óxido titânio estrôncio.

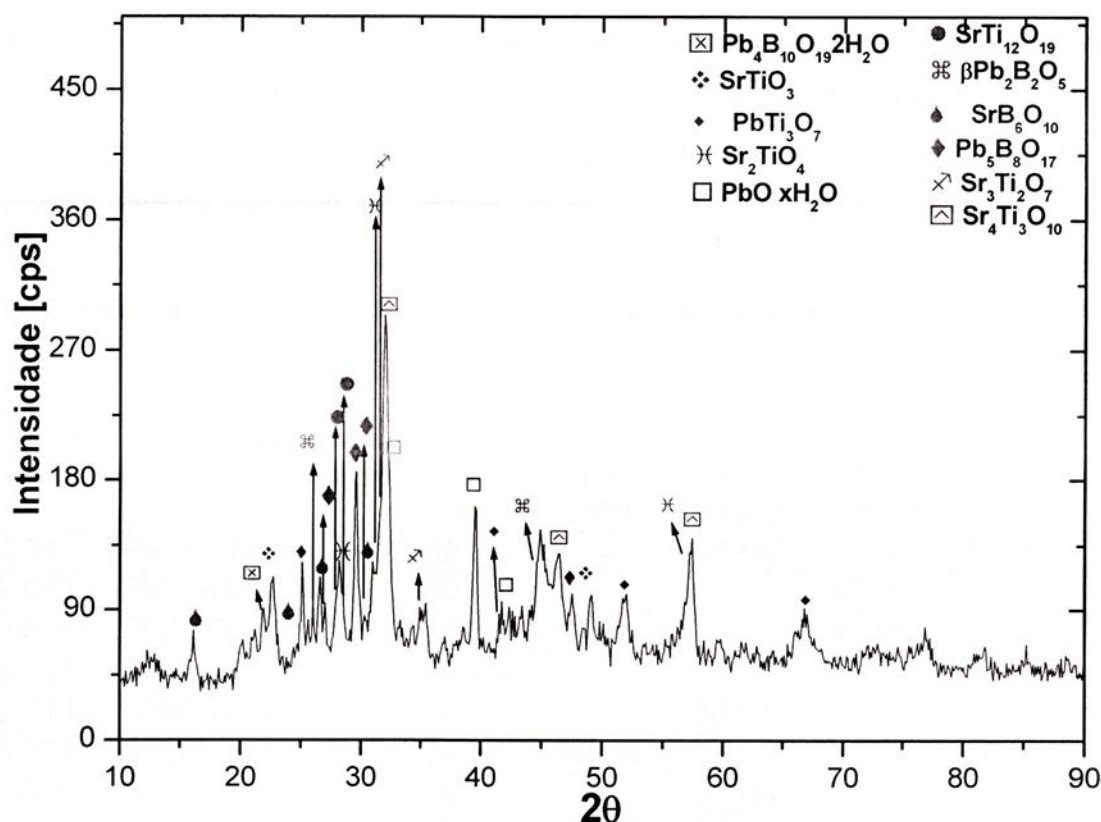


Figura 4.35: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 40 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

Na figura 4.36 é apresentado o difratograma de raios X para o tratamento térmico em 540°C por 50hs, apresenta uma definição das fases cristalinas, sendo verificados a presença de compostos titanatos de chumbo, de boro, boratos de chumbo e estrôncio, e outros. A maioria das fases formadas possivelmente são fases ferroelétricas. Relacionadas com as medidas de infravermelho, confirmam que as bandas formadas para este tempo de tratamento térmico estão relacionadas com as ligações desses compostos (no processo de formação).

Na tabela 4.9 estão associadas os difratogramas de raios x, das fases cristalinas produzidas durante o tratamento térmico com os cartões JCPDF, onde verificamos casos de uma fase cristalina se formar em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos e diferentes composições.

Observando a figura 4.36 destacamos as fases Ti_8O_{15} óxido de titânio triclinico, Ti_4O_7 óxido de titânio triclinica, TiO_2 óxido de titânio tetragonal, PbTiO_3 óxido titanato de chumbo tetragonal, PbTiO_3 óxido titanato de chumbo ortorrômbica, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ borato de estrôncio romboédrica, SrB_2O_4 borato de estrôncio, $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ borato de estrôncio, $\text{Pb}_5\text{B}_8\text{O}_{17}$ borato de chumbo, PbB_2O_4 borato de chumbo fase gama, $\text{SrTi}_{21}\text{O}_{38}$ óxido titanato de estrôncio, $\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ óxido titanato de estrôncio tetragonal.

Tabela 4.9 Formação de fases cristalinas com diferentes tratamentos térmicos, para razões $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ e $0,43$

18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 40PbO + 10TiO ₂						
JC-PDF	Fases Cristalinas	X=10 T.T. 530°C	X=10 T.T. 530°C	X=15 T.T. 540°C	X=15 T.T. 540°C	X=15 T.T. 540°C
3-721	PbTiO ₃ Tetragonal	30 Hs.	—	30 Hs.	—	50 Hs.
22-665	PbO xH ₂ O	30 Hs.	—	—	40 Hs.	—
19-679	Pb ₅ B ₈ O ₁₇	30 Hs.	50 Hs.	—	40 Hs.	50 Hs.
15-521	SrO ₂ ...8H ₂ O	30 Hs.	—	—	—	—
22-1134	3PbO.H ₂ O	30 Hs.	—	30 Hs.	—	—
15-779	SrB ₂ O ₄	30 Hs.	50 Hs.	—	—	50 Hs.
11-430	Ti ₇ O ₁₃	30 Hs.	—	30 Hs.	—	—
18-1404	Ti ₈ O ₁₅	30 Hs.	50 Hs.	30 Hs.	—	—
20-575	σ-PbB ₂ O ₄	30 Hs.	—	—	—	50 Hs.
3-586	βPb ₂ B ₂ O ₅	30 Hs.	—	30 Hs.	40 Hs.	—
40-1500	SrTiO ₃	30 Hs.	—	—	40 Hs.	—
2-804	PbTiO ₃ Horto	30 Hs.	50 Hs.	—	—	50 Hs.
28-521	Pb ₄ B ₁₀ O ₁₉ ...2H ₂ O	—	50 Hs.	30 Hs.	40 Hs.	—
20-1190	SrB ₆ O ₁₀	—	50 Hs.	30 Hs.	40 Hs.	50 Hs.
11-473	Ti ₈ O ₁₅ Triclinica	—	50 Hs.	—	—	50 Hs.
11-663	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	—	50 Hs.	—	40 Hs.	—
22-1444	Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀	—	50 Hs.	—	40 Hs.	50 Hs.
26-577	PbO _{1.570}	—	—	30 Hs.	—	—
23-331	Pb ₂ O ₃	—	—	30 Hs.	—	—
18-1402	Ti ₄ O ₇	—	—	30 Hs.	—	50 Hs.
11-431	Ti ₉ O ₁₇	—	—	30 Hs.	—	—
16-492	SrB ₂ O ₄ ...H ₂ O	—	—	30 Hs.	—	—
22-1121	SrTi ₂₁ O ₃₈	—	—	30 Hs.	—	—
21-1236	TiO ₂	—	—	30 Hs.	—	50 Hs.
45-533	PbTi ₃ O ₇	—	—	—	40 Hs.	—
24-1243	Sr ₂ TiO ₄	—	—	—	40 Hs.	—
22-1443	SrTi ₁₂ O ₁₉	—	—	—	40 Hs.	—
20-1189	Sr ₃ B ₂ O ₆	—	—	—	—	50 Hs.
22-1121	SrTi ₂₁ O ₃₈	—	—	—	—	50 Hs.

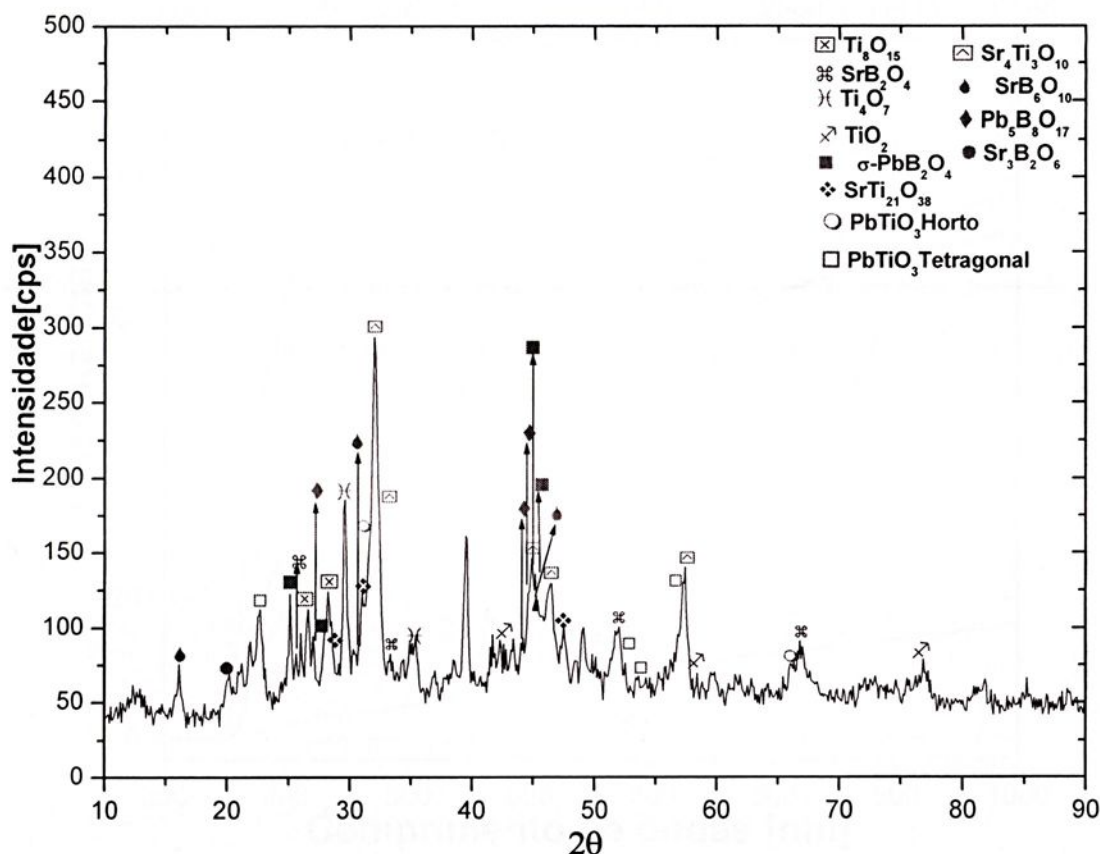


Figura 4.36: Medidas de difratometria de raios x da amostra tratada por 50 horas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

4.2.2.3 Medidas de Transmitância UV – Vis

A figura 4.37 apresenta as medidas de Uv-Vis para as amostras desta composição, para os vidros tratados até 10 horas é verificado apenas um escurecimento na coloração amarelada, porém, a partir de 15 horas de tratamento térmico os vidros se apresentam com certa opacidade (opacos) coloração a qual é totalmente confirmada para 25 horas de tratamento térmico. A formação de bandas na região de 400 a 800 nm, desde a primeira amostra tratada, de acordo com a figura 4.37, confirma que esta ocorrendo alteração estrutural nesses vidros, alterações que podem ser atribuídas a nucleação e/ou formação de fases cristalinas, vários tipos de íons ou complexos estruturais com armadilhas, defeitos que contém cargas não ligadas ou nanocristais que produzem a absorção nesta região. Essas medidas se correlacionam com as medidas de IR, pelo fato do aparecimento e definição de bandas.

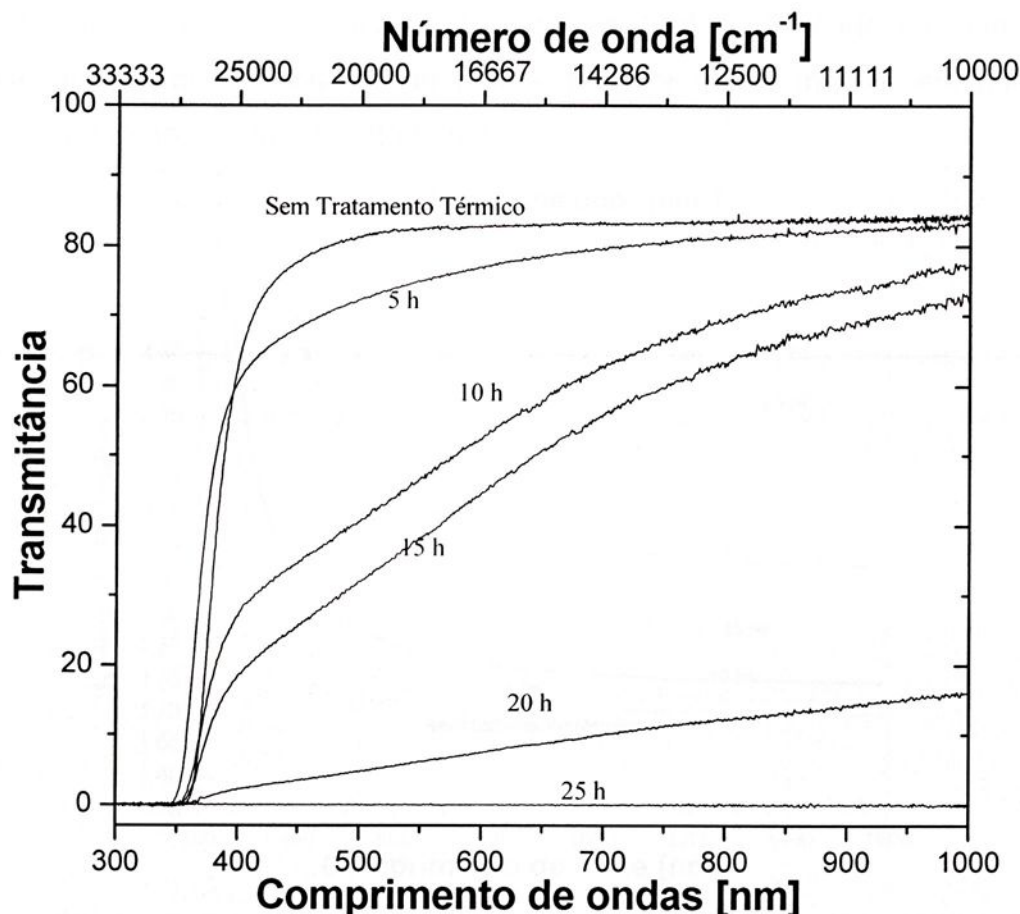


Figura 4.37: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

4.2.2.4 Medidas do Índice de Refração

A figura 4.38 apresenta a dispersão dos índices de refração avaliados, para vidros submetidos a 0, 5, 10, 15, 20 e 25 horas de tratamento térmico, os resultados apontam que o tratamento térmico induziu o aumento do índice de refração em toda a faixa da região de ultravioleta visível e infravermelho próximo. Os resultados para 20 e 25 horas de tratamento térmico apresentaram uma dispersão com valores acima dos valores para a dispersão obtida das amostras com menos tempo de tratamento térmico.

Para os vidros nos quais apresentaram formação de bandas de absorção na região visível, espera-se que nesta região o efeito da dispersão seja devido aos efeitos da nucleação, induzida pelo tratamento térmico, fazendo relação com as medidas de raios X apresentadas na figura 4.33 até este tempo de tratamento.

Analisando a figura de dispersão dos índices 4.38 é verificado um aumento quase que linear nos valores do índice de refração na medida em que se aumenta o tempo de tratamento térmico.

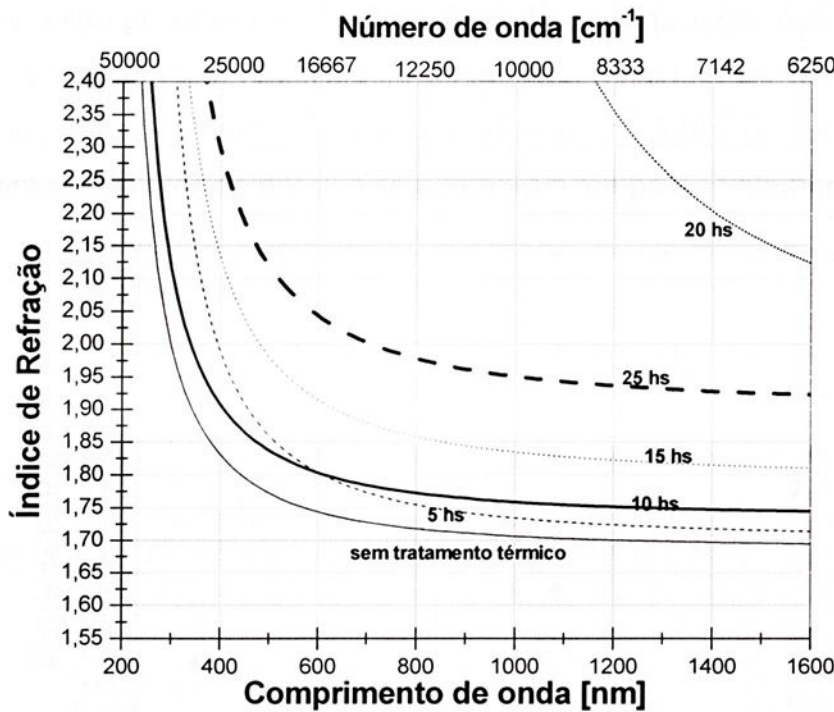


Figura 4.38: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão TiO₂/PbO = 0,43

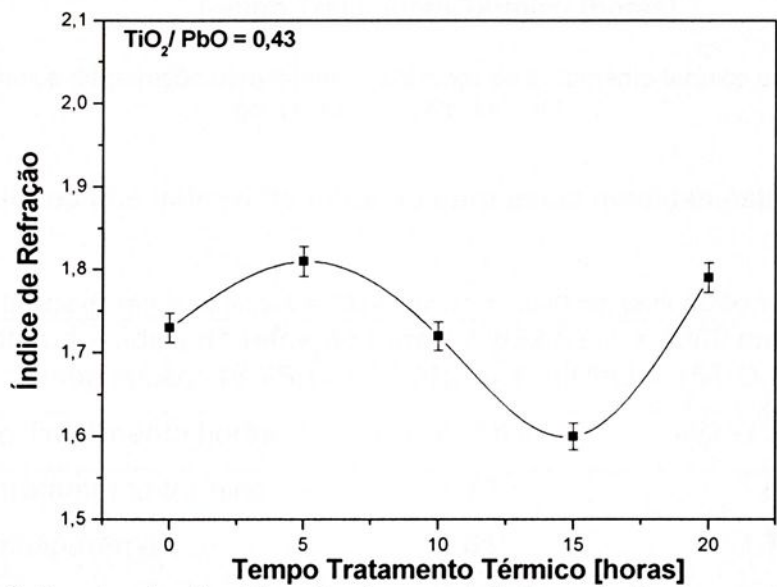


Figura 4.39: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com λ = 632,6 nm para razão TiO₂/PbO = 0,43

A figura 4.39 apresenta os índices de refração medidos experimentalmente para λ = 632,6 nm. A tendência é aumentar dando o valor de 1,80 para 5 horas de tratamento térmico, a partir deste para maiores tempos

de tratamento térmico a tendência é diminuir apresentando um valor próximo 1,6 para 15 horas de tratamento térmico.

Na figura 4.40 estão apresentados os índices de refração para a região do infravermelho próximo $\lambda = 1500\text{ nm}$ (área de comunicações ópticas) valores os quais estão listados na tabela 4.10 os quais apresentam um aumento linear partindo de 1,7 para amostra sem tratamento térmico, todos os demais valores vão aumentando a medida em que se aumenta o tempo de tratamento térmico.

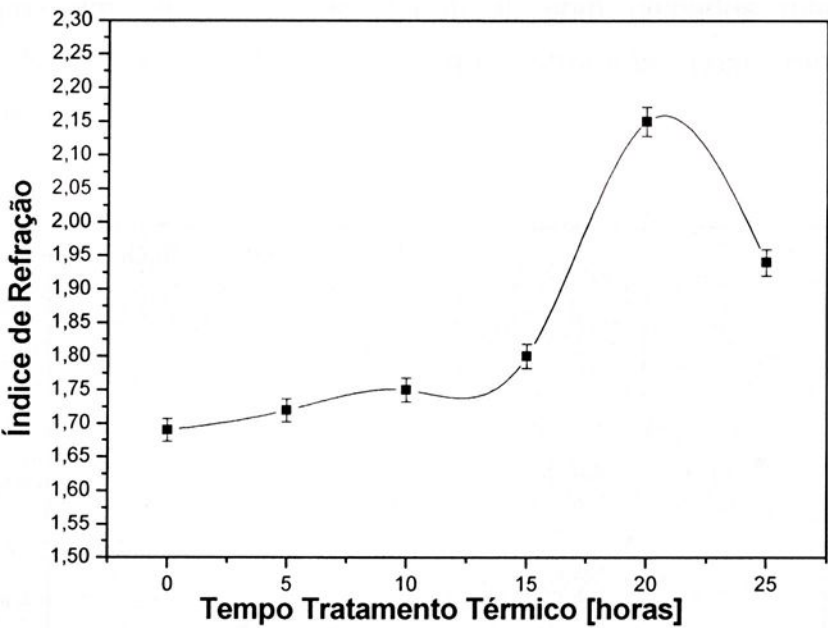


Figura 4.40: Índice de refração para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500\text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

Os valores dos índices de refração para estas medidas estão listados na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Índice de refração para $\lambda = 632,6\text{ nm}$ e $\lambda = 1500\text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$
Valores do índice de refração para $\lambda = 632,6$ e $\lambda = 1500\text{ nm}$ para
composição: $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 40\text{PbO} + 15\text{TiO}_2$

Tempo Tratamento horas	$n\ (\lambda=632.6\text{ nm})$	$n\ (\lambda=1500\text{ nm})$
Sem tratamento térmico	1,73	1,69
05 (Transparente)	1,81	1,72
10 (Transparente)	1,72	1,75
15 (Opaco)	1,60	1,80
20 (Opaco)	1,79	2,15
25 (Opaco)	----	1,94

4.2.2.5 Densidade Aparente e Refração Molar

Os dados da densidade aparente estão apresentados na figura 4.41 para os diferentes tempos de tratamentos térmicos, dados esses os quais apresentam valores variando de 4,0 a 4,7 g/cm³, conforme o aumento do tratamento térmico. Observa-se um aumento desses valores, mas sem apresentar uma linearidade nos dados, esta falta de linearidade nos dados é explicada pelo tratamento térmico aplicado nestas amostras, as quais responderam com uma alteração estrutural, com unidades mais densas possivelmente PbO₆ e TiO₆ que são estruturas com mais denso empacotamento atômico.

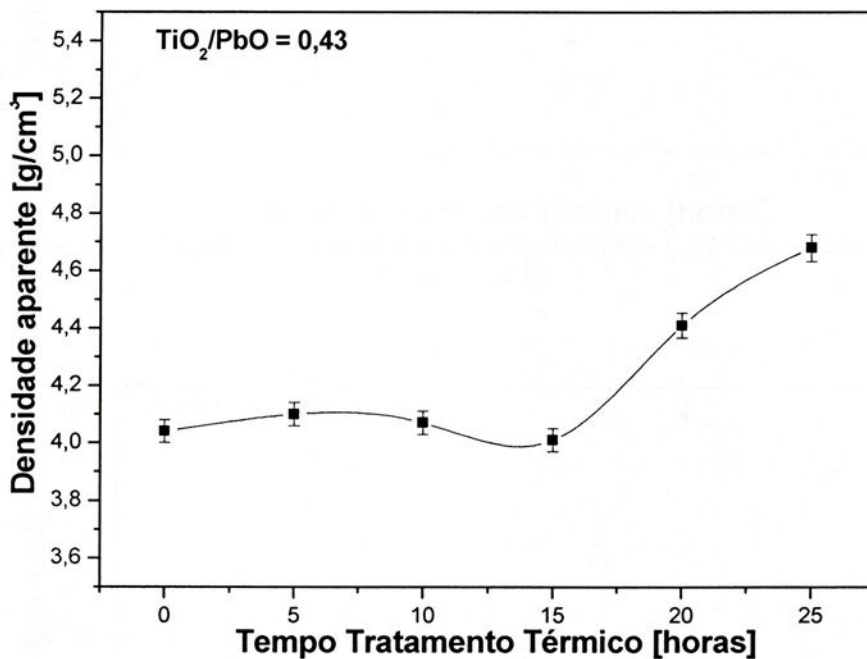


Figura 4.41: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão TiO₂/PbO = 0,43

Os comportamentos observados nas figuras 4.42 e 4.43 são referentes aos dados de refração molar para amostras tratadas em diferentes tempos, sendo que na figura 4.42 obtivemos os valores para o índice de refração calculado para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$, com valor inicial de 12,7 cm³/mol, sofrendo um aumento até 13,4 cm³/mol para o primeiro tratamento térmico, em seguida para tempos maiores de tratamento térmico apresentam queda, sendo a maior queda para 15 horas chegando a 11 cm³/mol e depois de estabilizando em um

valor próximo de $12,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para 20 e 25 horas de tratamento térmico para sistemas vítreos semelhantes.⁵¹

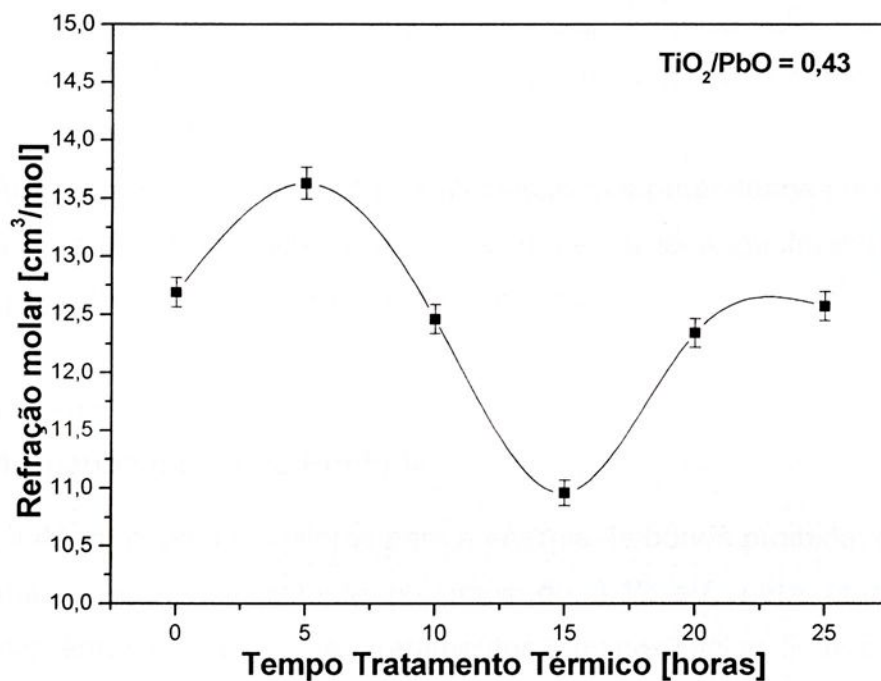


Figura 4.42: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$

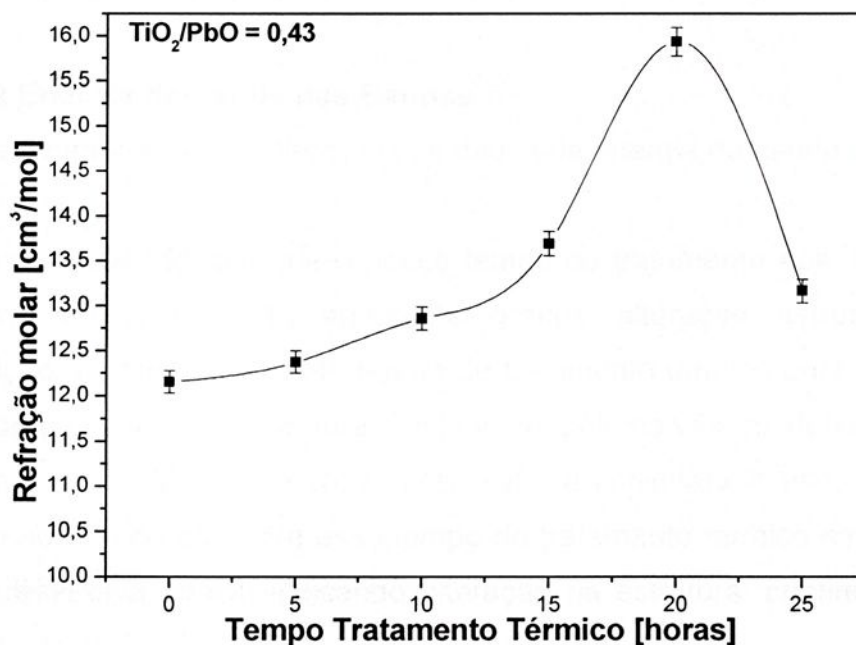


Figura 4.43: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$

O comportamento da refração molar observado na figura 4.43 foi obtido a partir dos valores para o índice de refração calculado para $\lambda = 1500 \text{ nm}$, sendo que estes valores apresentam um valor inicial de $12,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e em seguida apresenta um aumento nos valores chegando ao valor máximo $15,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para 20 horas de tratamento térmico, em seguida $13 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para 25 horas de tratamento térmico.

Para esta composição o resultado da avaliação das propriedades do índice de refração e da densidade cuja tendência é aumentar leva igualmente aumento das cargas polarizáveis conforme a refração molar.

4.2.2.6 Parâmetros

4.2.2.6.1 Energia da Banda Proibida

A figura 4.44 apresenta os valores para a energia da banda proibida, os valores apresentados estão inicialmente próximos de $3,12 \text{ eV}$, para amostra sem tratamento térmico e para os três tratamentos térmicos iniciais 5, 10 e 15 horas, é apresentado um valor menor que $2,88 \text{ eV}$, para o tratamento térmico em 20 horas. O valor obtido para 20 horas de tratamento térmico aponta uma mudança na estrutura desse material.

4.2.2.6.2 Energia da Cauda das Bandas

Ainda na figura 4.44 estão dispostos os dados da energia da cauda das bandas de Urbach.

Os valores indicam que o pouco tempo de tratamento nos vidros até o tempo de 15 horas, não apresenta grande alteração estrutural nesta composição, e com aumento do tempo de tratamento térmico para 20 horas é verificada uma alteração estrutural neste vidro, pois os valores deixam a média inicial de $0,1137 \text{ eV}$ para $1,0657$ esse valor é considerado alto, e pode ser atribuído ao fato de que para esse tempo de tratamento térmico essa amostra já se apresentava opaca, indicando alteração na estrutura, confirmado pelos espectros de IR, UV-Vis e raios X.

Os vidros quando submetidos ao processo de cristalização deveriam apresentar um decréscimo no valor da energia da cauda, no entanto não foi possível observar este fato com esses dados.



É apresentado na tabela 4.11 os valores para a energia da banda proibida e a energia da cauda, conforme o tempo de tratamento térmico.

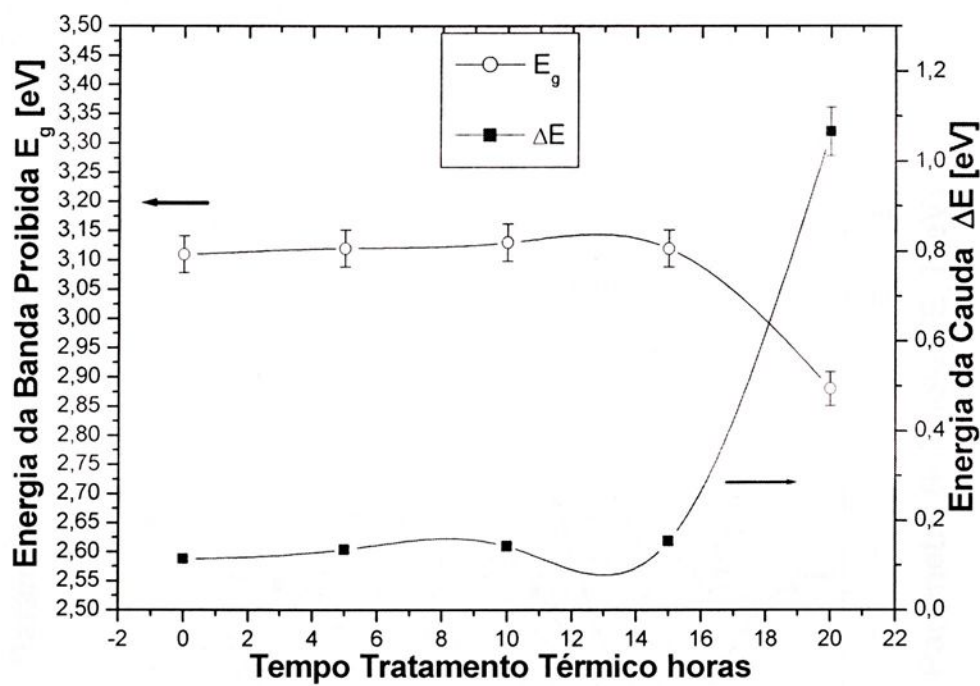


Figura 4.44: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO}=0,43$

Tabela 4.11: Energia da banda proibida e a energia da cauda das bandas de Urbach para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$
 $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 40\text{PbO} + 10\text{TiO}_2$

Energia da banda proibida (E_g) eV e Energia da cauda das bandas (ΔE) eV					
	S/T.T.	5 horas	10 horas	15 horas	20 horas
E_g eV	3,11	3,12	3,13	3,12	2,88
ΔE eV	0,1137	0,1347	0,1422	0,1540	1,0657

4.2.2.6.3 Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d

Os dados apresentados na figura 4.45 são para os parâmetros E_s e E_d em função do tempo de tratamento térmico. Para o caso do gap Sellmeier E_s foi observado um valor máximo de 6,8 eV, para o vidro sem tratamento térmico, conforme o aumento do tempo de tratamento térmico temos valores menores que este. Apresentando um valor mínimo para 20 horas de tratamento térmico de aproximadamente 1,5 eV.

A figura 4.45 apresenta ainda os valores da energia de dispersão ou força do oscilador eletrônico, os valores acompanham a mesma tendência do

parâmetro E_s . Possuindo um valor máximo próximo de 13 eV para amostra com 25 horas de tratamento térmico, e um valor mínimo de 4,2 eV para amostra tratada por 20 horas.

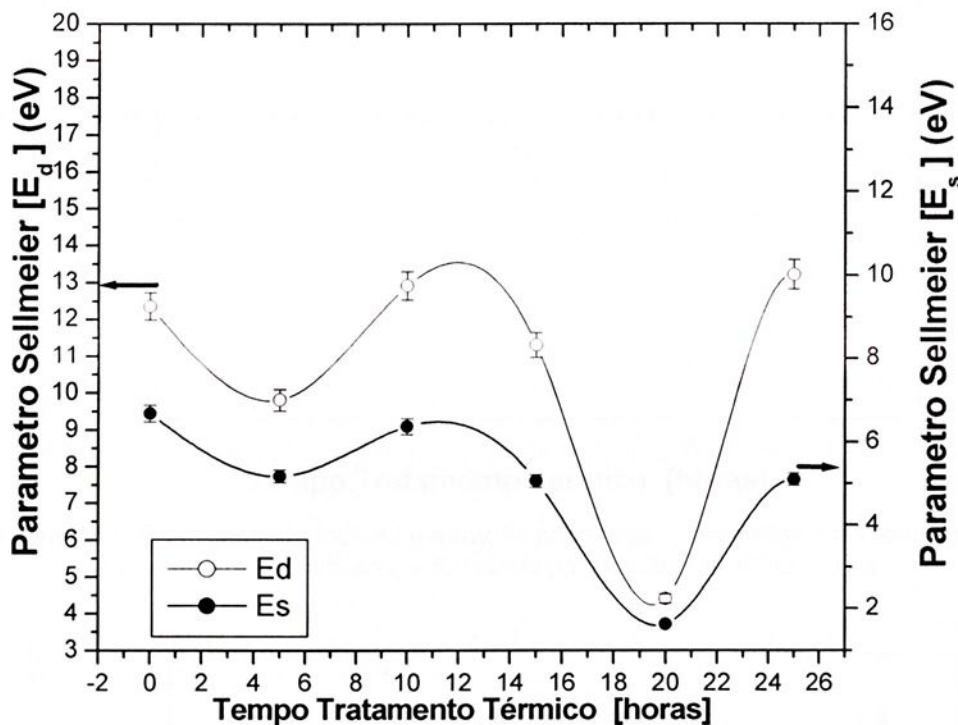


Figura 4.45: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

Valores que apontam que este vidro do ponto de vista das transições eletrônicas, a nucleação e cristalização destes induzem grandes variações nas estruturas de bandas das novas fases formadas.

Como foi dito baixos valores do gap Sellmeier (E_s) indicam que os vidros podem possuir valores altos do coeficiente do índice de refração n_2 não linear.

4.2.2.7 Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2

Os dados do coeficiente do índice de refração não linear são apresentados nas figuras 4.46 e 4.47 para comprimentos de onda de 632,6 nm e 1500 nm respectivamente. É observado que os tratamentos térmicos para os dois comprimentos de ondas induzem ligeiras variações nos valores do coeficiente do índice de refração não linear, até 15 horas de tratamento térmico. A amostra que apresenta maior valor é de um vidro opaco, ainda em estado vidro – cerâmica para 20 horas.

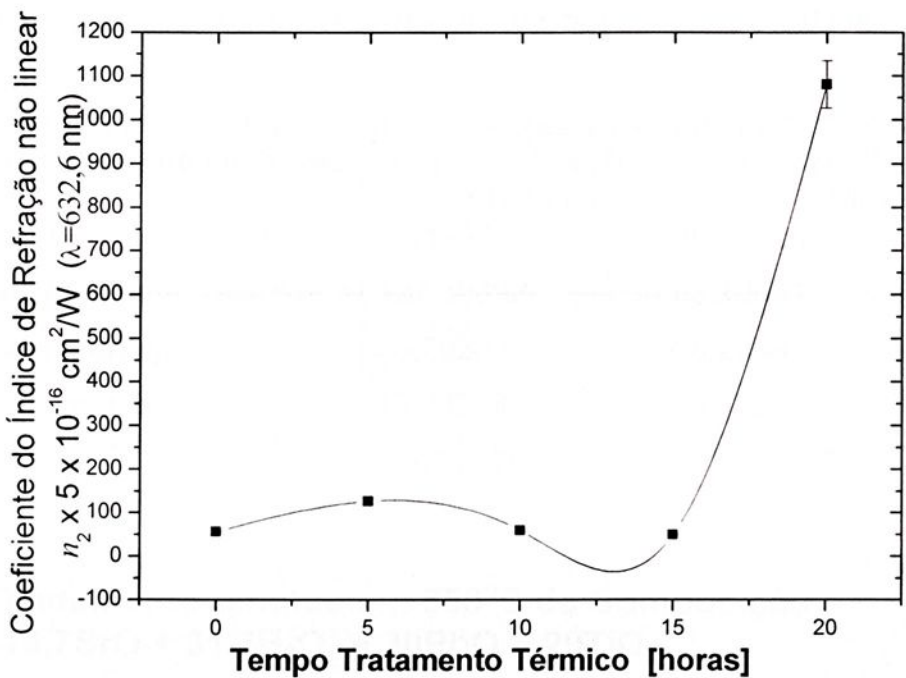


Figura 4.46: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

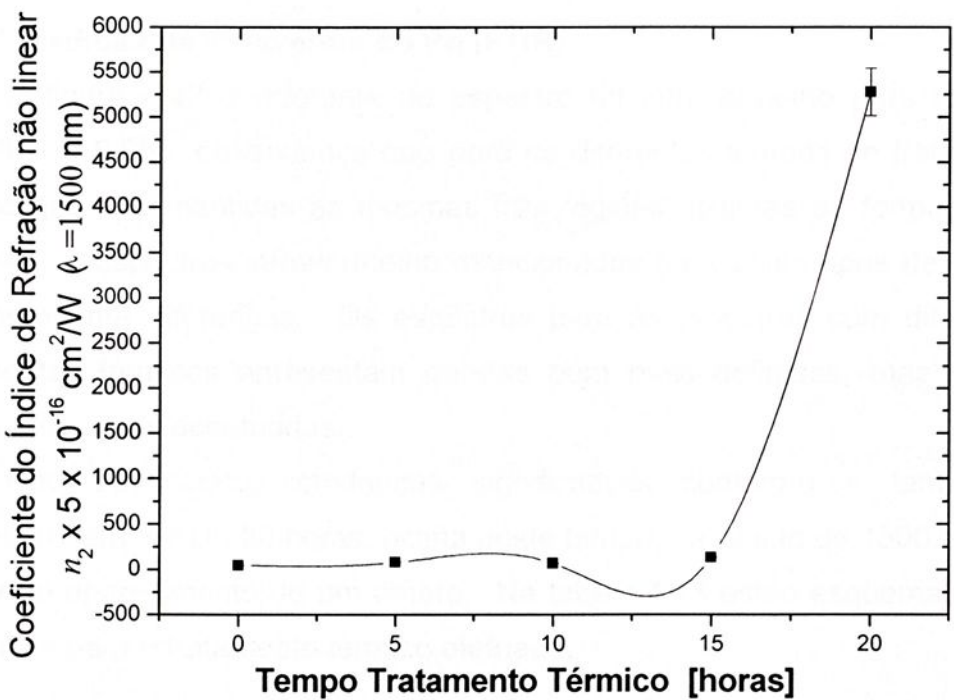


Figura 4.47: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

A tabela 4.12 apresenta os dados para o coeficiente do índice de refração não linear do vidro para os dois comprimentos de onda 632,6 e 1500 nm.

Tabela 4.12: Coeficiente do Índice de refração não linear para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,43$

Tempo Tratamento em horas	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=632,6 \text{ nm}$)	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=1500 \text{ nm}$)
Sem Tratamento Térmico	56,45577	46,16466
05 (Transparente)	127,30692	82,10081
10 (Transparente)	58,78223	68,2069
15 (Transparente)	49,24274	135,7907
20 (Opaco)	1080,23708	5278,32392

**4.2.3 Tratamento térmico em 550°C da Composição
18,7SrO + 31,3B₂O₃ + 30PbO + 20TiO₂**

Para esta temperatura os tempos de tratamento térmico foram de 10, 20, 30, 50 e 100 horas.

4.2.3.1 Medidas de Infravermelho Pó (FTIR)

A figura 4.48 é referente ao espectro de infravermelho para a razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,666$, observamos que para os diferentes tempos de tratamento térmico que são mantidas as mesmas três regiões distintas de formação de bandas nos espectros infravermelho mencionados para estes tipos de vidros, mas apresenta diferenças. Os espectros para as amostras com diferentes tratamentos térmicos apresentam bandas bem mais definidas, mas menos intensas e menos acentuadas.

Não observamos mudanças significativas conforme o tempo de tratamento térmico até 20 horas, acima deste tempo, na região de 1500 cm^{-1} se observa o aparecimento de um ombro. Na tabela 4.13 estão esquematizadas as bandas para o tratamento térmico efetuado.

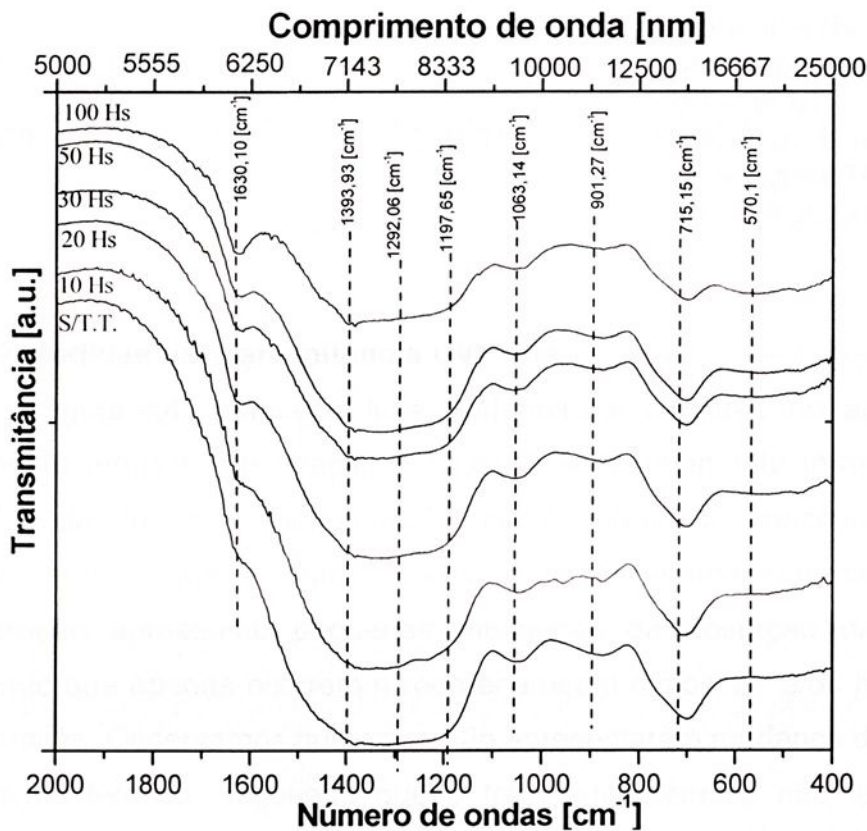


Figura 4.48: Transmitância no Infra-Vermelho, para diferentes tempos de tratamento em 550°C para razão TiO₂/PbO = 0,66

Tabela 4.13: Medidas de Infravermelho para razão TiO₂/PbO = 0,66

Região de localização [cm ⁻¹]	Região de formação das Bandas [cm ⁻¹] Até 20 horas	Região de formação das Bandas [cm ⁻¹] Acima de 20 horas de T.T.	Grupos atribuídos
1500 -1200	1393,93 e 1292,06	1393,93 e 1292,06	Vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades triangulares BO ₃
1200 - 900	1197,65; 901,27 e 1063,14	1197,65; 901,27 e 1063,14	Vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{as}(B-O)$, das unidades BO ₄
900 - 800	859,04	859,04	Vibrações de alongamento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{as}(BO_4)^-$
800 - 600	715,15	715,15	Vibrações auxiliares de deformação $\delta(B-O-B)$ e/ou $\delta(O-B-O)$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de

			triângulos (BO ₃) e de anéis contendo um ou dois (BO ₄)
600-500	570,01	570,01	Vibração de estiramento de ligações Ti-O, dentro das estruturas de TiO ₆

4.2.3.2 Medidas de Transmitância UV – Vis

A figura 4.49 apresenta leve mudança nas medidas das amostras com tratamento térmico, em relação à amostra sem tratamento térmico. A maior absorção da amostra tratada com 20 horas é atribuída à espessura da amostra que ao ser maior que as outras absorve mais. O tratamento térmico para esta composição apresentou pequenas mudanças da absorção das amostras indicando que apenas ocorreram reordenamento molecular e/ou nucleação de novas fases. Observamos que estas não apresentaram mudança de cor após o tratamento térmico, sugerindo que o tratamento térmico não teria induzido mudança significativa na estrutura dos vidros.

Estas medidas correlacionam com as medidas de infravermelho nas quais também não apresentaram alterações significativas em seus espectros.

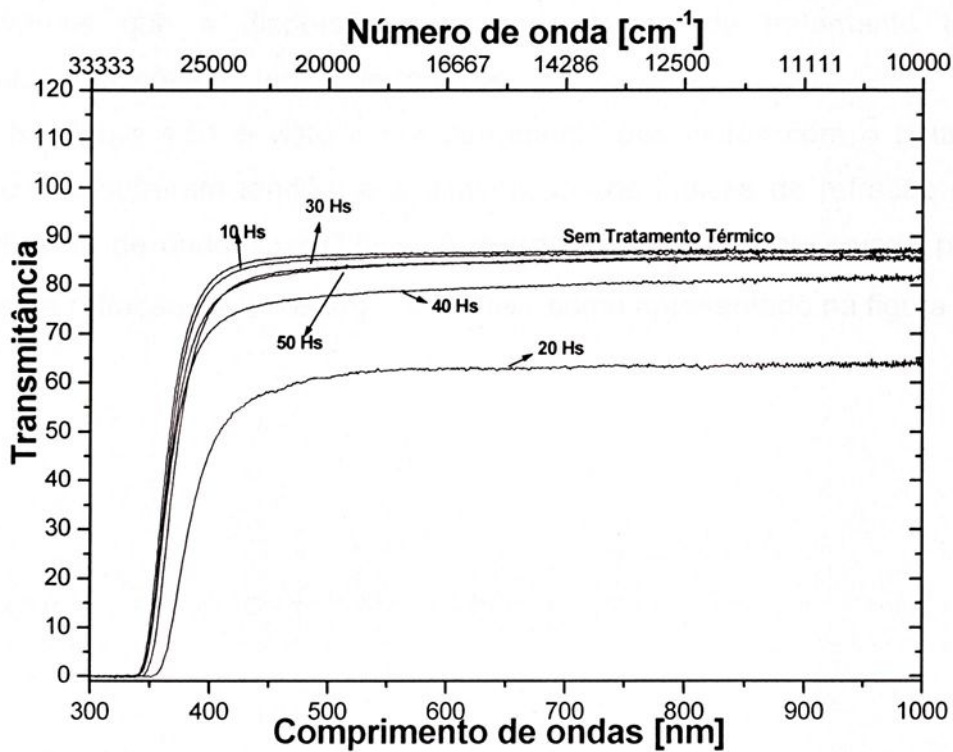


Figura 4.49: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão TiO₂/PbO = 0,66

4.2.3.3 Medidas do Índice de Refração

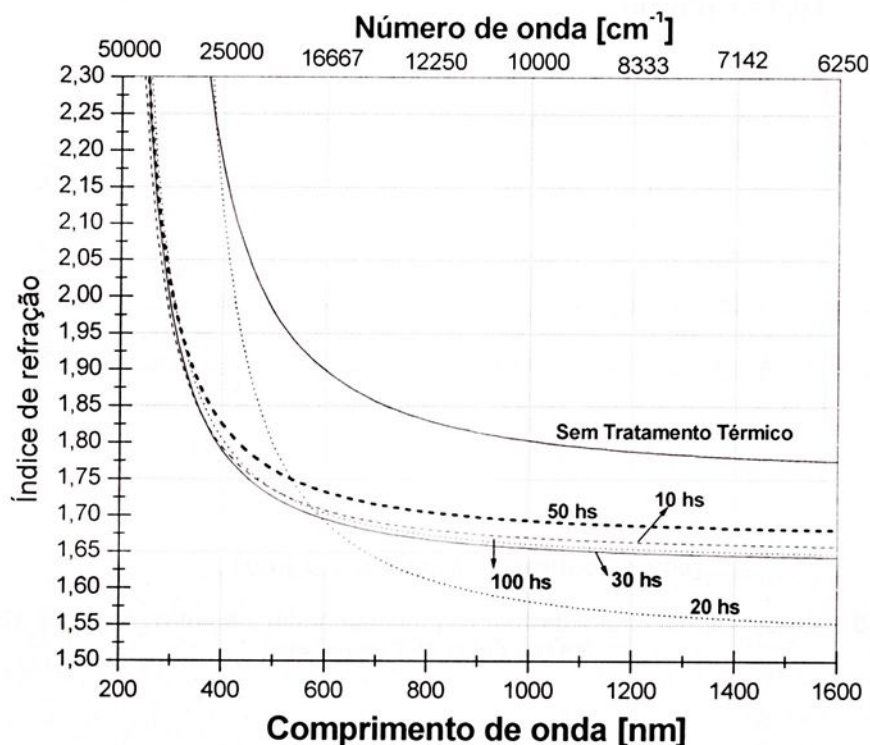


Figura 4.50: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

A figura 4.50 ilustra a dispersão dos índices de refração obtidos para o vidro em estudo em função dos tempos de tratamento térmico até 100 horas. Observamos que a dispersão para cada tempo de tratamento térmico apresenta variações no índice de refração.

Na figura 4.51 é visto o comportamento dos vidros com o tratamento térmico que sofreram tendência a diminuição dos índices de refração para o comprimento de onda $\lambda = 632,6\text{nm}$. A mesma tendência é observada para os índices de refração medidos em $\lambda = 1500\text{nm}$ como apresentado na figura 4.52.

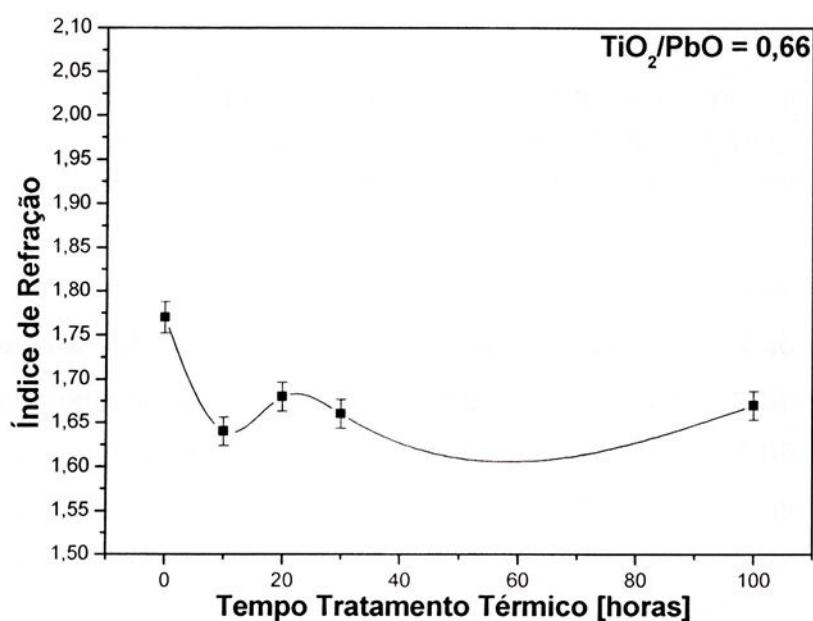


Figura 4.51: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

A diminuição dos índices em ambos os casos não é linear. Apresentam um mínimo para logo subir e depois diminuir. Este comportamento indica que existem mudanças estruturais durante a transformação ou nucleação dos vidros. A razão pela qual diminui o índice de refração é que temos estruturas mais fechadas e menos polarizáveis.

A tabela 4.14 apresenta os valores para os dois comprimentos de onda.

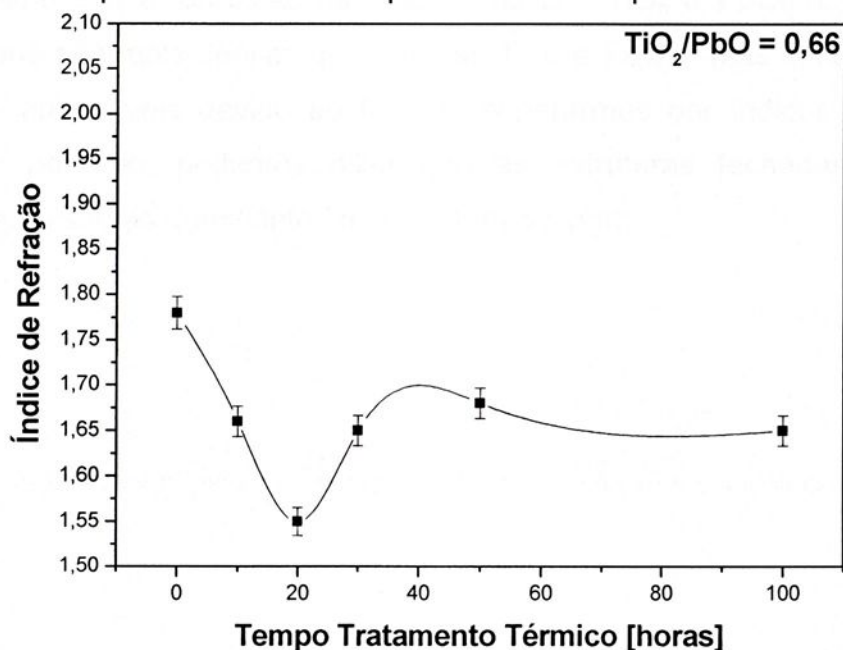


Figura 4.52: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

Tabela 4.14: índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$
 Valores do índice de refração para $\lambda = 632,6$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para
 composição: $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 30\text{PbO} + 20\text{TiO}_2$

Tempo Tratamento em horas	$n (\lambda=632,6 \text{ nm})$	$n (\lambda=1500 \text{ nm})$
Sem tratamento térmico	1,77	1,76
10 (Transparente)	1,64	1,66
20 (Transparente)	1,68	1,56
30 (Transparente)	1,67	1,65
50 (Transparente)	-----	1,68
100 (Transparente)	1,68	1,66

4.2.3.4 Densidade Aparente e Refração Molar

O comportamento da densidade dos vidros pode ser observado na figura 4.53. Observamos que há uma diminuição da densidade até as 20 horas de tratamento térmico, até esta temperatura ter-se-iam nucleado estruturas menos densas. O Fato de aumentar em seguida para 25 horas indica uma maior quantidade de estruturas mais densas.

A tendência de diminuir e de aumentar a densidade pode estar relacionada com a formação das estruturas tipo TiO_6 e PbO_6 nos vidros em estudo que são mais densas que aquelas TiO_4 e PbO_4 . Mas estas mudanças não são apreciáveis devido ao fato de esperarmos por índices de refração maiores, portanto, podemos dizer que as estruturas fechadas para esta composição são as dominantes na estrutura do vidro.

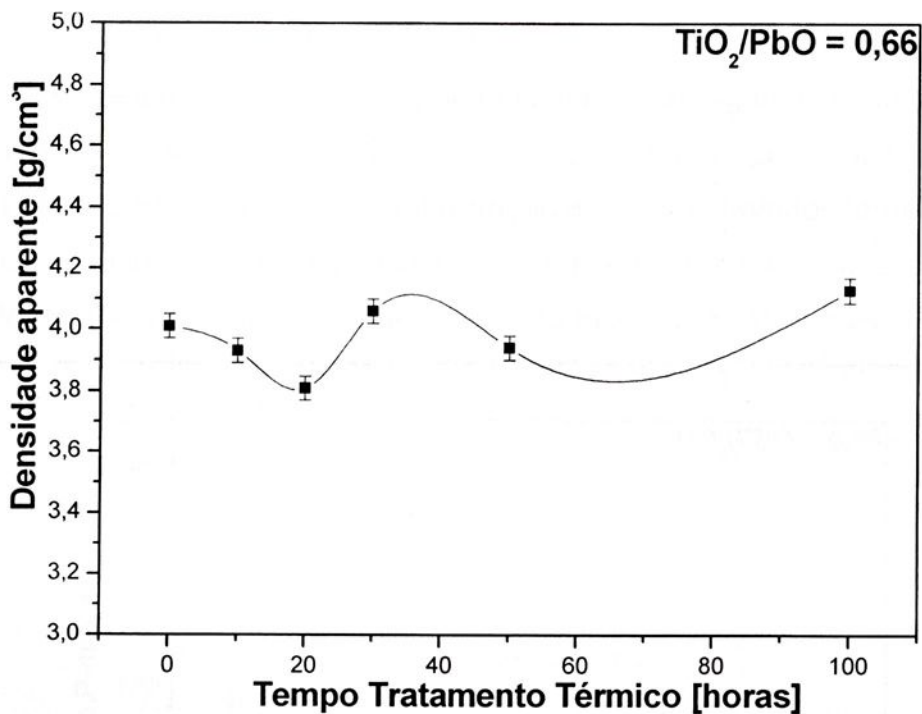


Figura 4.53: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

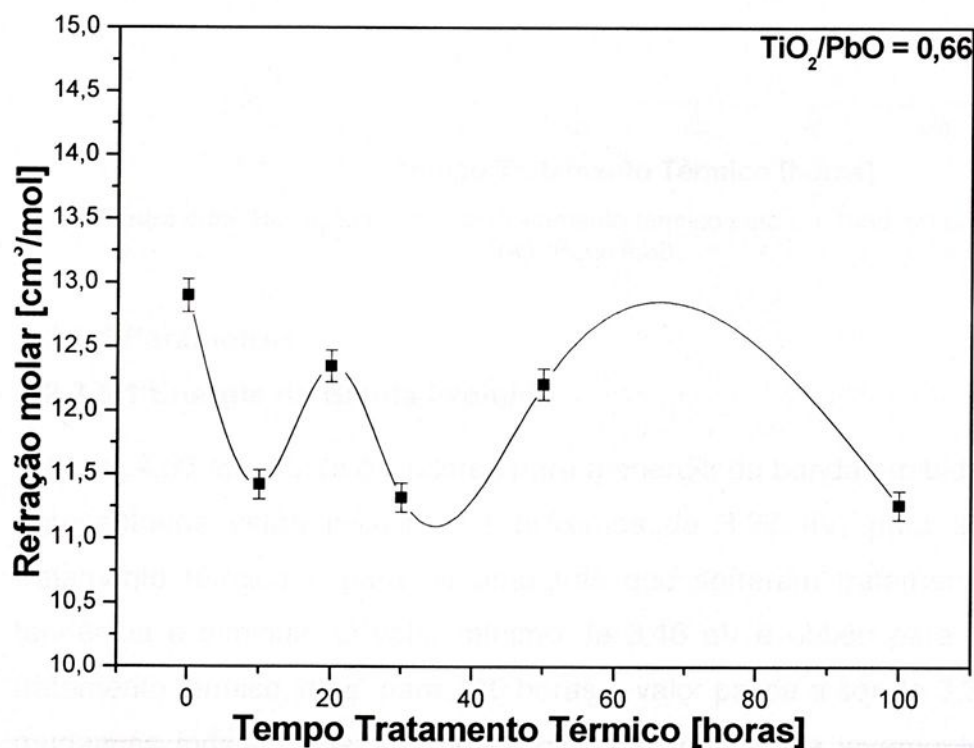


Figura 4.54: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

Na figura 4.54 e 4.55 estão a refração molar dos vidros para $\lambda = 632,6nm$ e $\lambda = 1500nm$ respectivamente. Observamos nas duas figuras a tendência da diminuição da polarização. Este fato está relacionado com a diminuição da densidade e também dos índices de refração dos vidros tratados termicamente. Esta propriedade é sensível igualmente à microestrutura motivo pelo qual durante o tratamento térmico estão ocorrendo mudanças estruturais

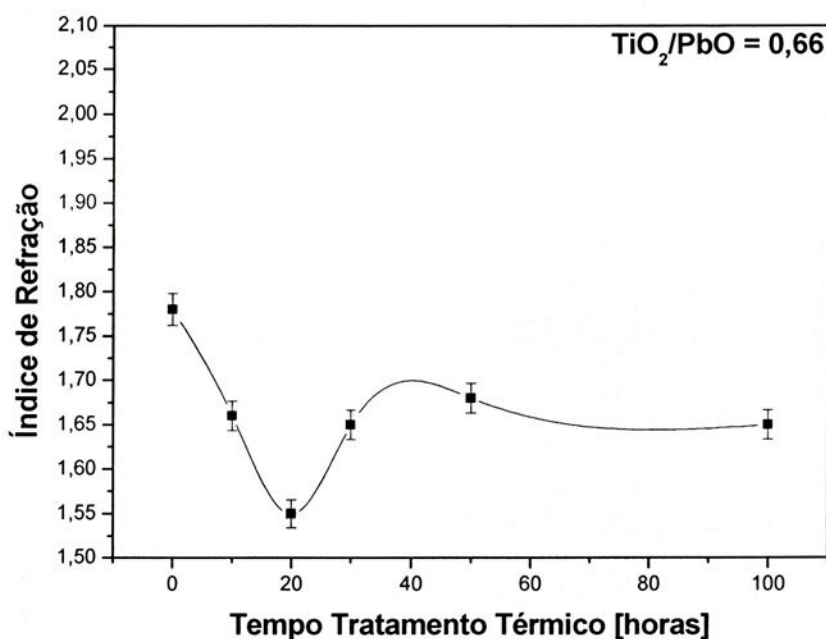


Figura 4.55: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500$ nm para razão $TiO_2/PbO=0,66$

4.2.3.5 Parâmetros

4.2.3.5.1 Energia da Banda Proibida

A figura 4.56 apresenta os valores para a energia da banda proibida, os valores apresentados estão inicialmente próximos de 3,26 eV, para amostra sem tratamento térmico e para as amostras que sofreram tratamento térmico a tendência é diminuir. O valor mínimo de 3,16 eV é obtido para 20 horas de tratamento térmico, mas, para 100 horas o valor passa a ser de 3,27 eV. Estas mudanças indicam que a banda proibida é modificada levemente devido ao tratamento térmico e isto é interpretado como que ocorreram mudanças na estrutura desse material com o tratamento térmico. Neste caso a variação é pouca.

4.2.3.5.2 Energia da Cauda das Bandas

Na mesma figura 4.56, estão dispostos os dados da energia da cauda das bandas (Urbach). Os valores indicam que com o tempo de tratamento nos vidros até as 15 horas a energia da cauda não apresenta mudanças significativas, com aumento do tempo de tratamento térmico para 20 horas é verificada um valor máximo de 0,141 eV, este fato pode ser interpretado como o momento de maior desordem no vidro indicando o rearranjo estrutural.

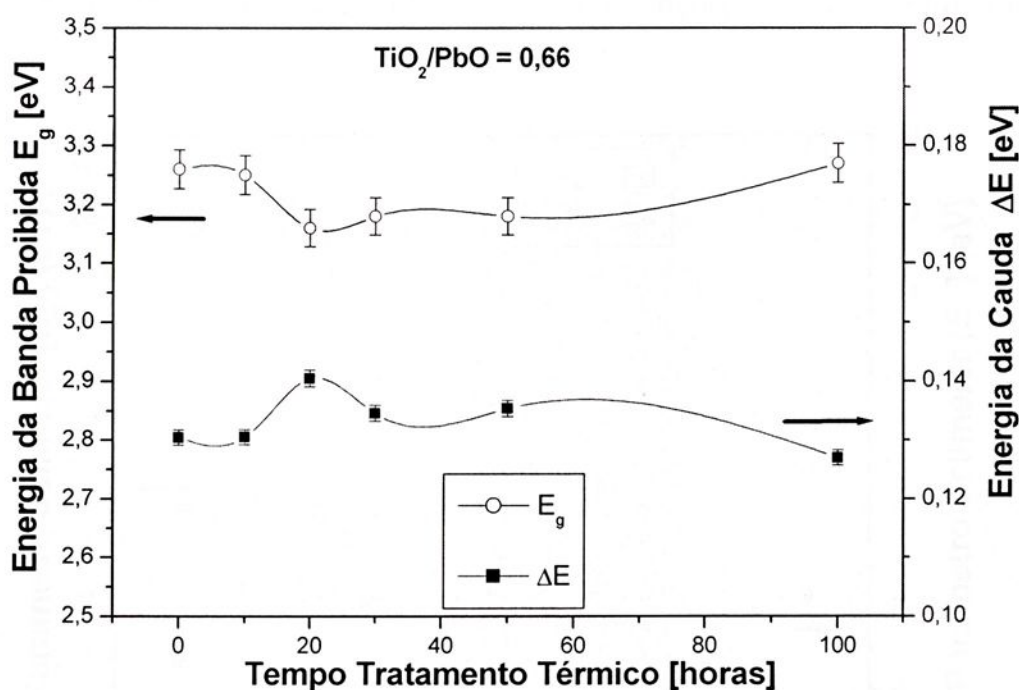


Figura 4.56: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $TiO_2/PbO = 0,66$

A subsequente diminuição dos valores da cauda até as 100 horas de tratamento térmico pode ser atribuído ao processo de nucleação da cristalização dos vidros. Os vidros quando submetidos ao processo de cristalização devem apresentar um decréscimo no valor da energia da cauda.

Na tabela 4.15 estão os dados da energia da banda proibida e cauda das bandas, obtidos para os vidros submetidos ao tratamento térmico até as 100 horas.

Tabela 4.15: Dados da energia da banda proibida e cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 30PbO + 20TiO ₂						
Energia da banda proibida (E_g) eV e Energia da cauda das bandas (ΔE) eV						
	S/T.T.	10 horas	20 horas	30 horas	50 horas	100 horas
E_g eV	3,26	3,25	3,16	3,18	3,18	3,27
ΔE eV	0,1304	0,1305	0,1404	0,1346	0,1354	0,1269

4.2.3.5.3 Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d

Os dados para os parâmetros E_s e E_d em função do tempo de tratamento térmico estão na figura 4.57.

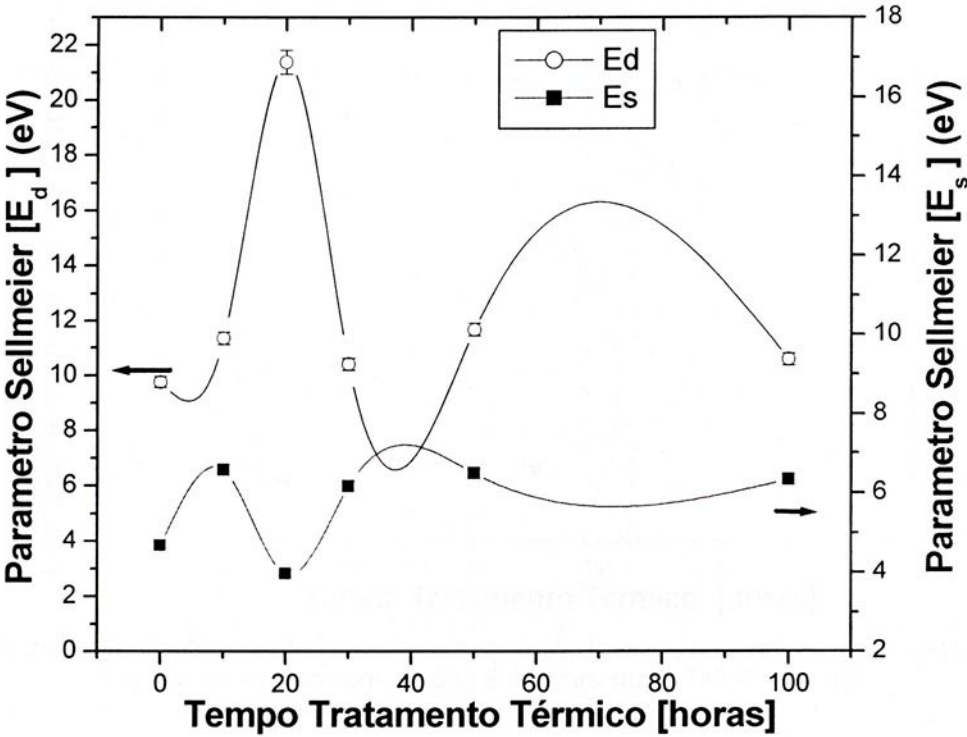


Figura 4.57: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

Para o caso do gap Sellmeier E_s foi observado que este varia de 4 eV a 6,5 eV. Observamos que o tratamento térmico indicou uma diminuição de 4,7 eV para amostra sem tratamento para o valor de 4 eV para 20 horas de tratamento térmico. No entanto, o parâmetro E_d aumentou indicando que possivelmente a estrutura formada nesta temperatura tem boas propriedades ópticas não lineares. Os valores da energia de dispersão ou da força do oscilador eletrônico acompanham a tendência inversa do parâmetro E_s . Uma

interpretação deste resultado é que do ponto de vista das transições eletrônicas a nucleação de novas fases modificou as estruturas de bandas levando a este comportamento.

4.2.3.6 Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2

As figuras 4.58 e 4.59 apresentam os valores para o coeficiente do índice de refração não linear para os comprimentos de onda de $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ respectivamente. Verificamos que os valores de n_2 são de 40 a 140 vezes maior que o da sílica.

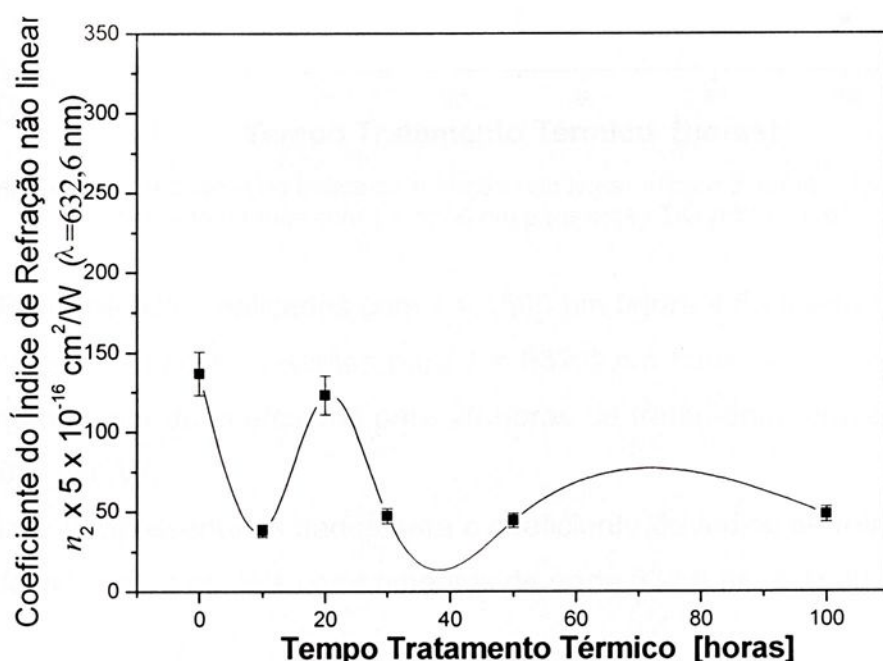


Figura 4.58: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

A tendência do coeficiente não linear é diminuir tomando como referencial o vidro sem tratamento térmico partindo de um valor próximo de 140 vezes maior que o vidro de sílica para amostra sem tratamento chegando a um valor 40 vezes maior que o de um vidro de sílica, valor observado para amostra tratada em 10 horas, sendo que este valor sobe para $120 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ para amostra tratada por 20 horas, as demais amostras com 30, 50 e 100 horas de tratamento térmico apresentam valores próximos de $40 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ valores para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$.

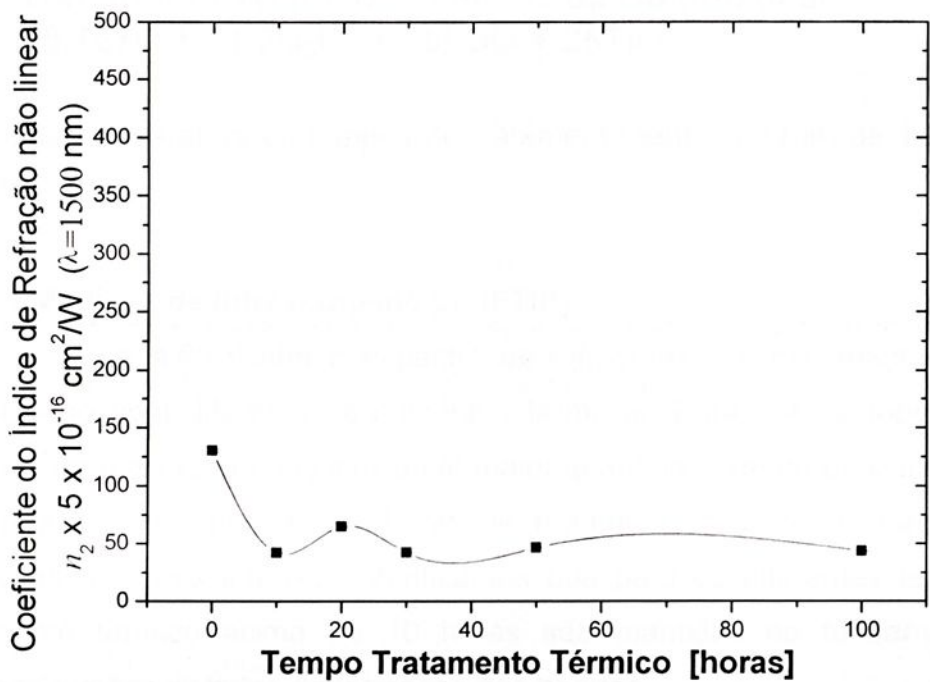


Figura 4.59: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

Para medidas realizadas com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ figura 4.59 foram observadas as mesmas tendências descritas para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ figura 4.58, exceto que o aumento no valor do coeficiente para 20 horas de tratamento térmico foi de $60 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$,
A tabela 4.16 apresenta os dados para o coeficiente do índice de refração não linear do vidro para os dois comprimentos de onda 632,6 nm e 1500 nm.

Tabela 4.16: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,66$

Tempo Tratamento em horas	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=632,6 \text{ nm}$)	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=1500 \text{ nm}$)
Sem Tratamento Térmico	136,7763	130,27188
10 (Transparente)	37,88305	42,05558
20 (Transparente)	123,11887	64,89621
30 (Transparente)	47,14524	42,49664
50 (Transparente)	44,28863	46,6249
100 (Transparente)	48,09331	43,38008

4.2.4 Tratamento Térmico em 565°C da Composição 18,7SrO + 31,3B₂O₃ + 25PbO + 25TiO₂

Para esta temperatura os tempos de tratamento térmico foram de 10, 20, 30, 40 e 50 horas.

4.2.4.1 Medidas de Infravermelho pó (FTIR)

A figura 4.60 ilustra o espectro de infravermelho das amostras desta composição com diferentes tratamentos térmicos. Para esta composição as bandas são mais profundas indicando maior quantidade de grupos vibracionais em cada região. Após as 10 horas de tratamento térmico as bandas são alargadas e menos intensas. Verificamos que para os diferentes tempos de tratamento térmico acima de 10 horas são mantidas no fundamental as mesmas regiões distintas de formação das bandas.

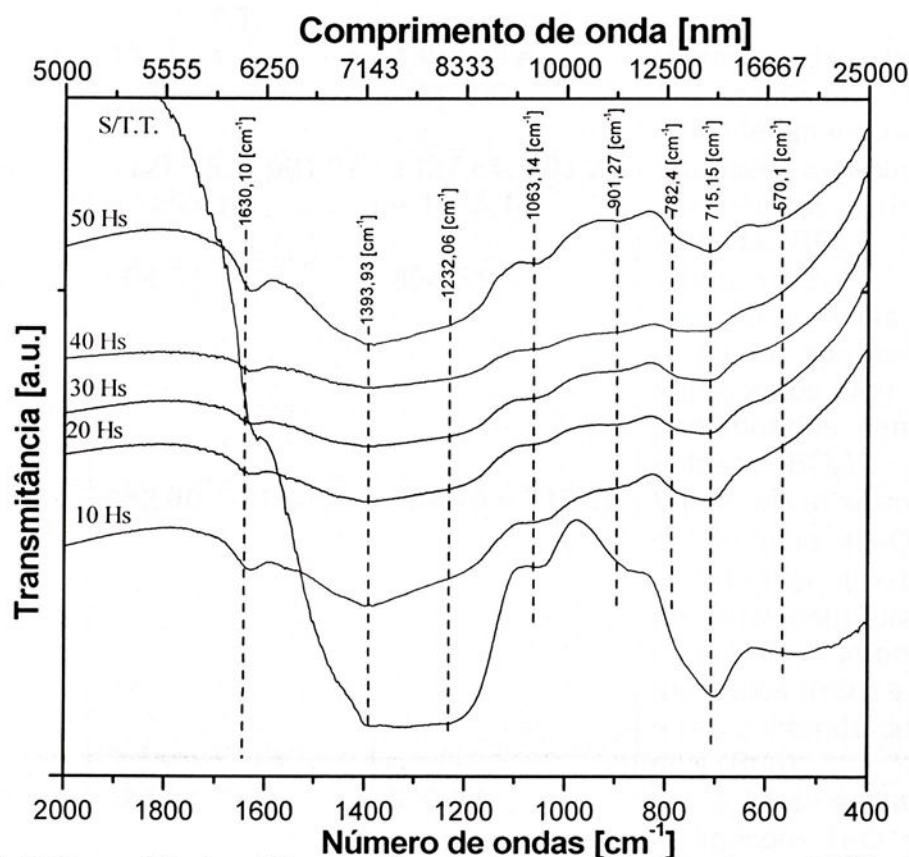


Figura 4.60: Transmitância no IV, para diferentes tempos de tratamento em 565°C para razão TiO₂/PbO = 1,00

Conforme o vidro sofre a transformação observamos que as bandas para o ultimo tratamento térmico de 50 horas apresentam melhor definição. Todas as bandas apresentadas por este espectro já foram assinaladas nos espectros anteriores.

A diferença observada para o espectro da amostra sem tratamento térmico é atribuída ao fato deste espectro ter sido realizado com uma amostra de uma nova fornada, sob outras condições de medidas, mas o que não tira as bandas características do material. A tabela 4.17 apresenta as devidas bandas deste vidro, e sua evolução mediante ao tratamento térmico, quando observado.

Tabela 4.17: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Região de localização cm^{-1}	Bandas formadas cm^{-1}, para o estado amorfo até 20 horas de T.T.	Bandas formadas cm^{-1}, para os T.T. acima de 20 horas de	Grupos atribuídos
1500 - 1200	1393,93 e 1232,06	1393,93 e 1232,06	Vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades triangulares BO_3
1200 - 900	1127,65; 901,27 e 1063,14	1127,65; 901,27 e 1063,14	Vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$, das unidades BO_4
900 - 800	864,51	864,51	Vibrações de alongamento das ligações (B-O) dos agrupamentos tetraboratos e/ou pentaboratos, sendo estas $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)^-$
800 - 600	782,40 e 715,15	782,40 e 715,15	Vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B-O-B})$ e/ou $\delta(\text{O-B-O})$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4)
600-500	570,01	570,01	Vibração de estiramento de ligações Ti-O, dentro das estruturas de TiO_6

4.2.4.2 Medidas de Transmitância UV – Vis

A figura 4.61 apresenta a transmitância no UV-Vis para composição estudada, verificou-se um deslocamento da região de forte absorção para comprimentos de onda maiores das amostras tratadas em relação a amostra sem tratamento térmico, ficando evidente que o tratamento térmico nas amostras influenciaram a estrutura alterando sua região de absorção.

Não observamos a mudança da coloração das amostras tratadas mesmo após 50 horas de tratamento térmico. O tratamento térmico induz a formação de uma banda de absorção muito larga centradas aproximadamente em 650 nm. Isto indica que os vidros sofreram a formação de estruturas com cargas ligadas, as quais formam as bandas de absorção. A formação destas estruturas induz o deslocamento da borda de absorção para comprimentos de ondas maiores.

Estas amostras apresentam uma correlação com as medidas de infravermelho as quais também apresentaram poucas alterações significativas em seus espectros.

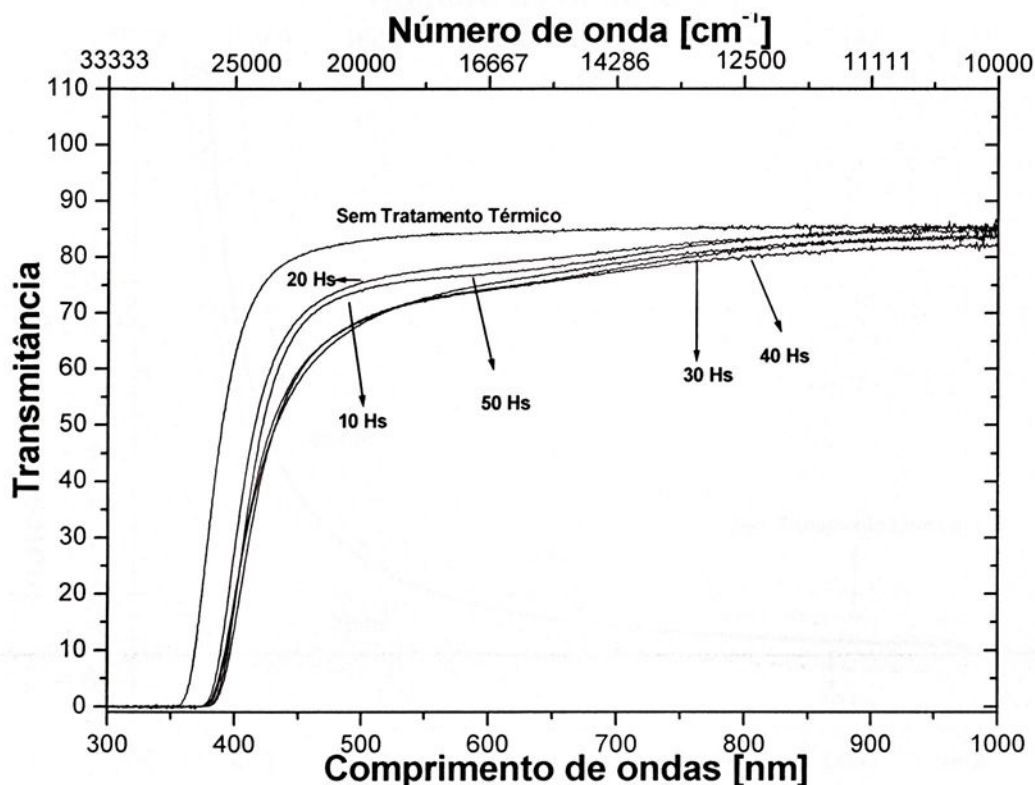


Figura 4.61: Medidas de Transmitância no UV - Vis (lâminas) com diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

4.2.4.3 Medidas do Índice de Refração

As dispersões dos índices de refração para os vidros tratados termicamente até 50 horas estão ilustradas na figura 4.62. Observamos igualmente variações conforme o tratamento térmico. Na figura 4.63 são apresentados os índices de refração para $\lambda = 632,6nm$ onde se observa que com 10 horas de tratamento térmico o índice de refração aumenta de 1,68 para 1,75 a partir deste tempo diminuem. Por sua vez na figura 4.64 as medidas dos índices de refração em $\lambda = 1500nm$ mostram que partindo do valor 1,67 o comportamento é da diminuição até as 30 horas de tratamento térmico com valor de 1,63. Seguidamente apresenta um valor de 1,73 com o tempo de 40 horas, posteriormente diminui para 50 horas.

O índice de refração embora permaneça alto, mas a diminuição pode estar relacionada com a formação de estruturas mais densas e menos polarizáveis.

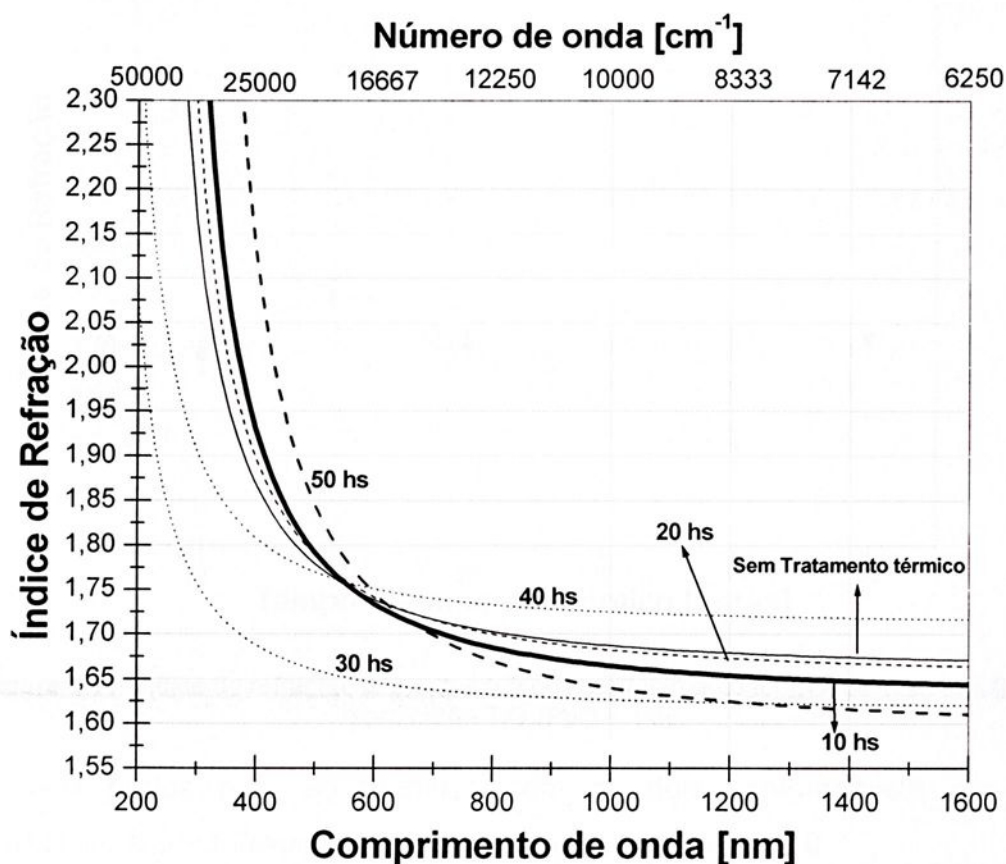


Figura 4.62: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $TiO_2/PbO = 1,00$

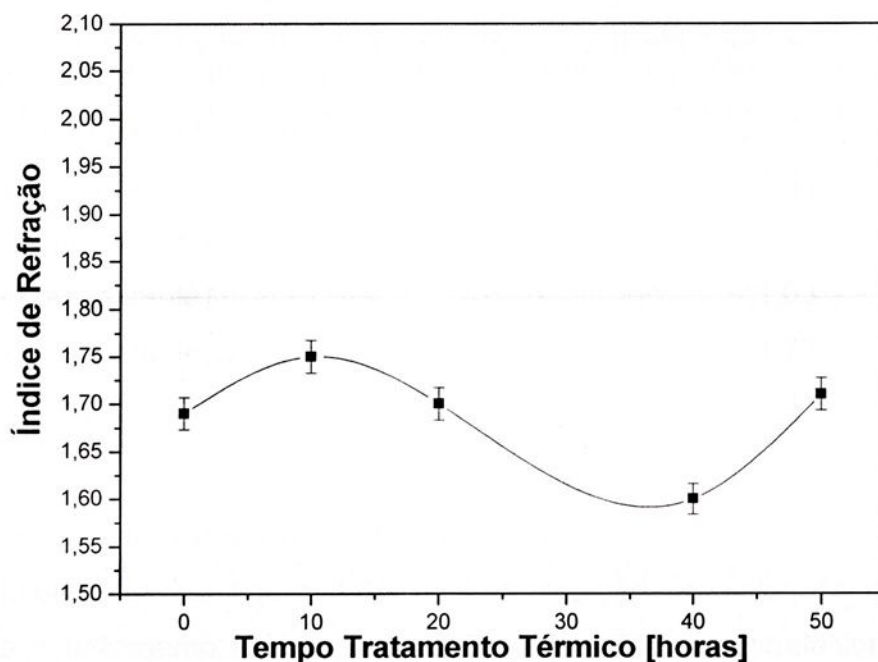


Figura 4.63: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

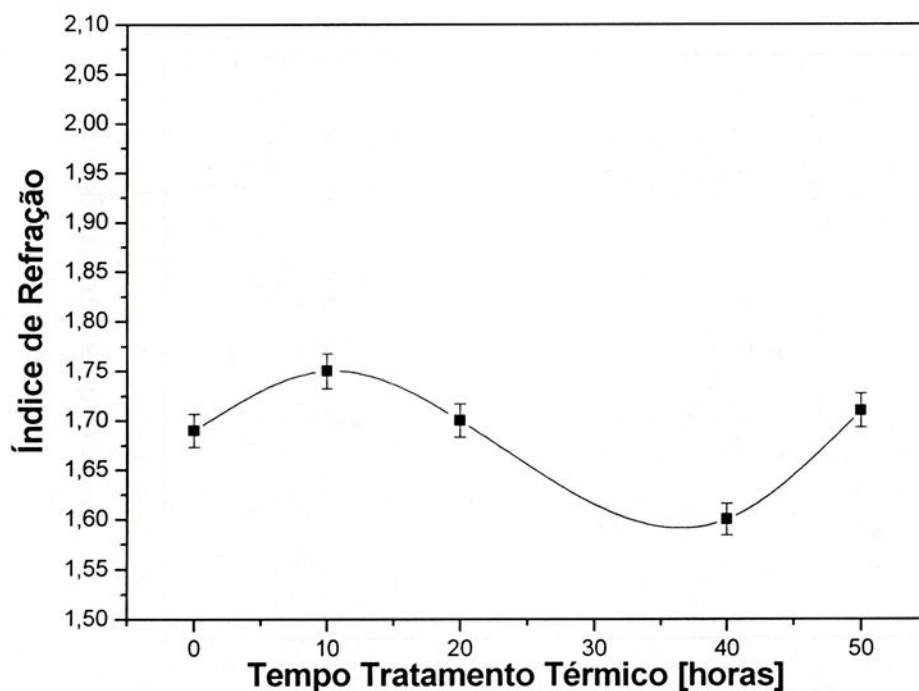


Figura 4.64: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Os dados para as medidas com os dois comprimentos de onda $\lambda = 632,6\text{nm}$ e $\lambda = 1500\text{nm}$ foram apresentados na tabela 4.18.

Tabela 4.18: índice de refração para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$
Valores do índice de refração para $\lambda = 632,6$ e $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para
composição: $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 25\text{PbO} + 25\text{TiO}_2$

Tempo Tratamento horas	$n (\lambda=632.6 \text{ nm})$	$n (\lambda=1500 \text{ nm})$
Sem tratamento térmico	1,68	1,67
10 (Transparente)	1,75	1,64
20 (Transparente)	1,69	1,66
30 (Transparente)	-----	1,63
40 (Transparente)	1,61	1,73
50 (Transparente)	1,70	1,61

4.2.4.4 Densidade Aparente e Refração Molar

Observamos na figura 4.65 uma diminuição no valor da densidade conforme o tratamento térmico até as 30 horas. Isto-se correlaciona com a diminuição do índice de refração.

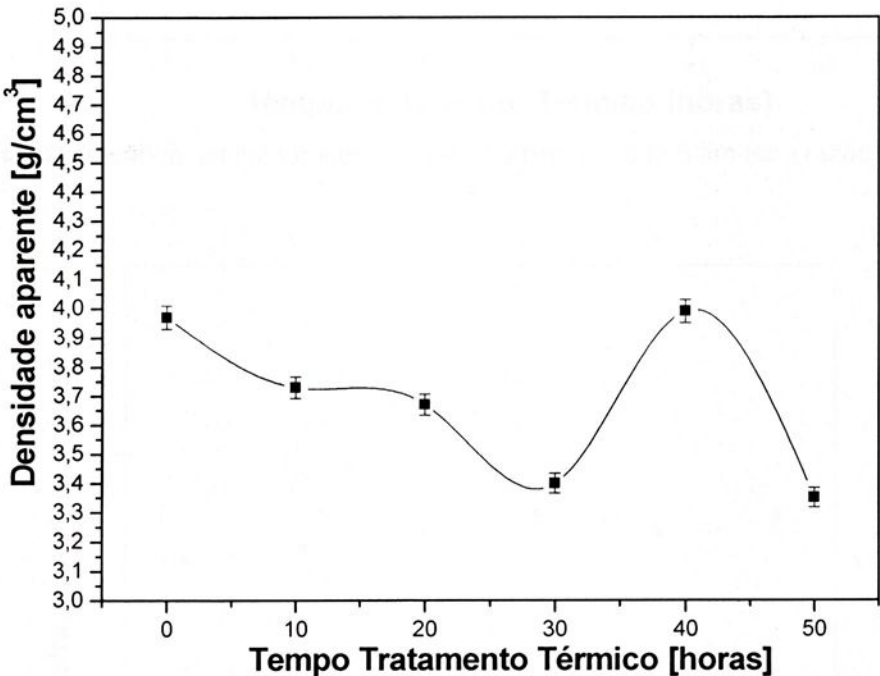


Figura 4.65: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Por sua vez na figura 4.66 os dados da refração molar para comprimento de onda 632,6 nm apontam para um ligeiro aumento até as 30 horas de tratamento térmico, isto é devido ao fato que os valores dos índices de refração

permanecem ainda altos. A mesma tendência observada para a refração molar para comprimento de onda de 1500 nm, figura 4.67, dados que apontam a um aumento até 50 horas de tratamento térmico, com um máximo de 12,4 cm³/mol para 30 horas de tratamento térmico.

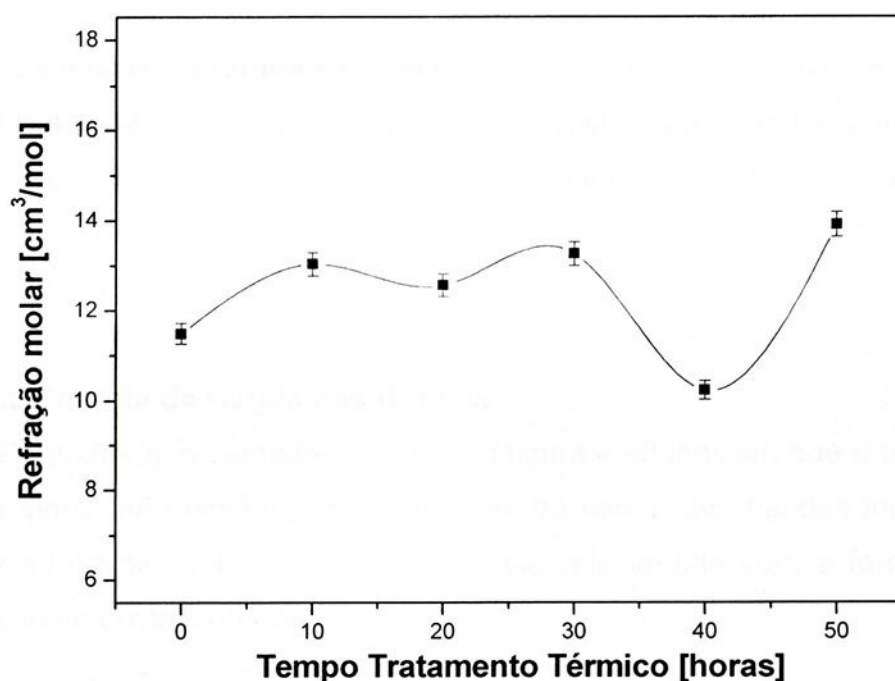


Figura 4.66: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

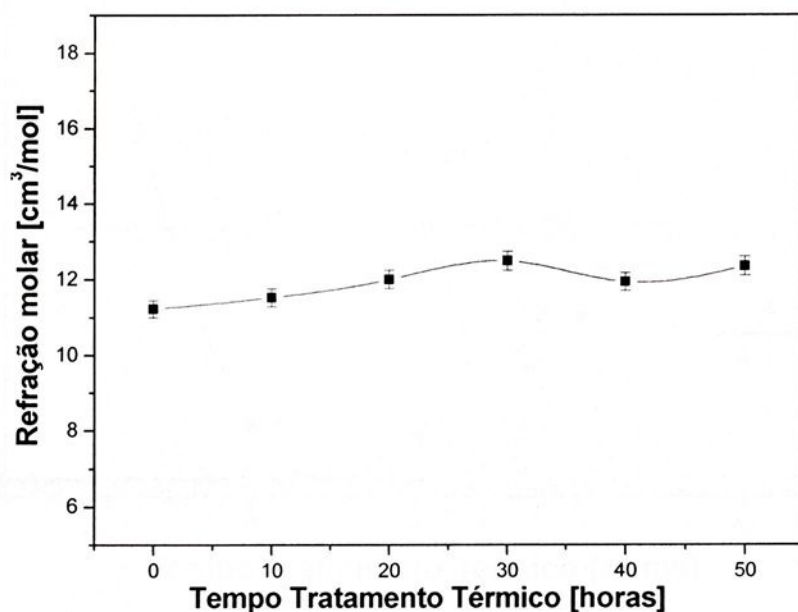


Figura 4.67: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500$ nm para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Estes resultados indicam que o aumento da concentração molar do TiO_2 , induz o aparecimento de mais efeitos de polarização, isto correlaciona-se com as medidas de UV-Vis, onde já desde o início do tratamento térmico aumenta a absorção dos vidros da região do visível até infravermelho próximo.

4.2.4.5 Parâmetros

4.2.4.5.1 Energia da Banda Proibida

Para esta composição a figura 4.68 ilustra que o comportamento do valor da energia da banda proibida é de diminuir conforme o tempo de tratamento térmico, variando de 3,0 eV para o vidro sem tratamento para 2,92 eV do vidro tratado com 50 horas.

4.2.4.5.2 Energia da Cauda das Bandas

Os dados apresentados na mesma figura 4.68 indicam que o tratamento térmico induz uma diminuição dos valores da cauda das bandas indicando a diminuição da desordem do vidro. Isto está relacionado com a formação da nucleação de cristais nos vidros.

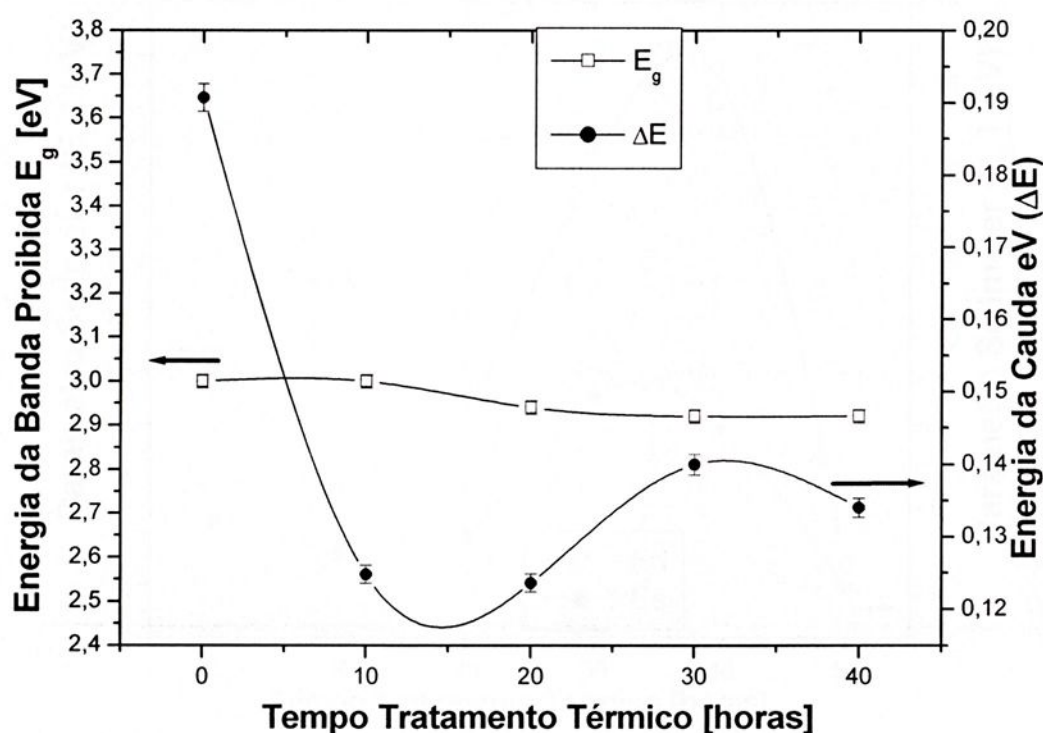


Figura 4.68: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Os dados dos parâmetros calculados estão ilustrados na tabela 4.19.

Tabela 4.19: Dados da energia da banda proibida e cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

18,7SrO + 31,3B ₂ O ₃ + 25PbO + 25TiO ₂					
Energia da banda proibida (E_g) eV e Energia da cauda das bandas (ΔE) eV					
	S/T.T.	10 horas	20 horas	30 horas	40 horas
E_g eV	3.00	3.00	2.94	2.92	2,92
ΔE eV	0.1907	0.1248	0.1236	0.1400	0.1340

4.2.4.5.3 Gap Sellmeier E_s e Parâmetro de Dispersão E_d

A figura 4.69 ilustra os parâmetros E_s e E_d em função do tempo de tratamento térmico. Para o caso do gap Sellmeier E_s foi observado que tem a tendência de diminuição partindo do valor 5,7 eV da amostra sem tratamento térmico para o valor de 5,2 eV para amostra tratada com 10 horas, em seguida um ligeiro acréscimo no valor 5,3 eV para 20 horas. Apresentando valores maiores entre 8,5 e 8 eV, para 30 e 40 horas de tratamento térmico, seguido de um decréscimo até o valor de 4,0 eV para 50 horas de tratamento térmico.

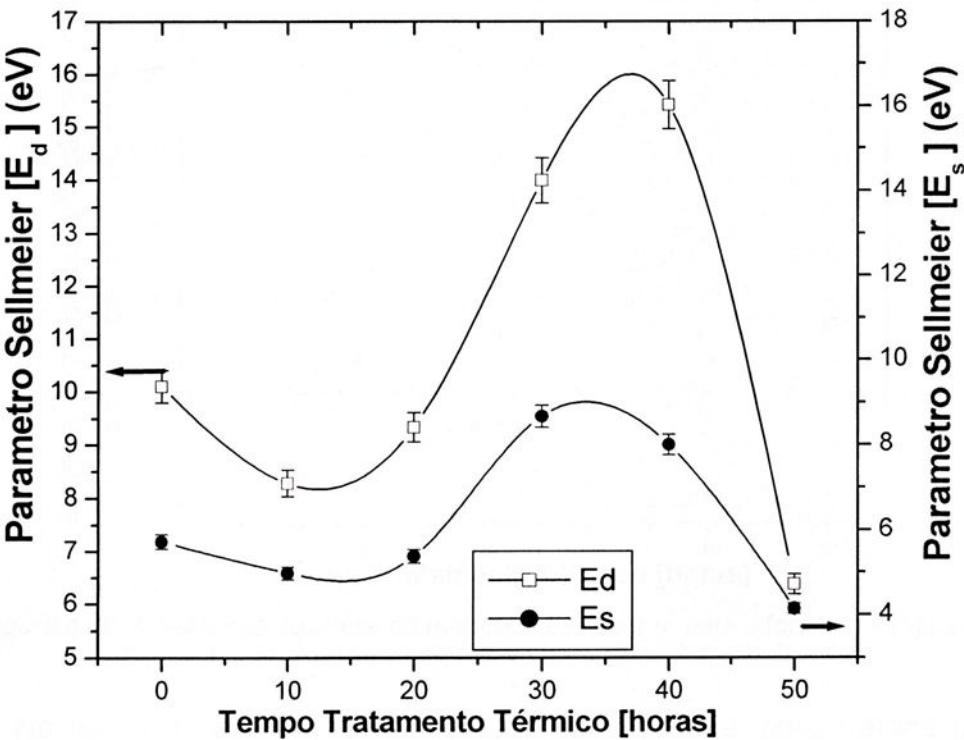


Figura 4.69: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Estes resultados são importantes porque são desejáveis baixos valores do gap Sellmeier permitindo estimar a possibilidade de se obter propriedades ópticas não lineares maiores.

Por sua vez o parâmetro E_d segue a mesma tendência do gap Sellmeier, partindo de 10,2 eV para amostra sem tratamento térmico, caindo até 8,4 eV para amostra tratada em 10 horas, apresentando maiores valores com 30 e 40 horas de tratamento térmico.

4.2.4.6 Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2

Os dados do coeficiente do índice de refração não linear são apresentados nas figuras 4.70, e 4.71 para comprimentos de onda de 632,6 nm e 1500 nm respectivamente. É observado que os tratamentos térmicos para os dois comprimentos de ondas induzem variações nos valores do coeficiente do índice de refração não linear.

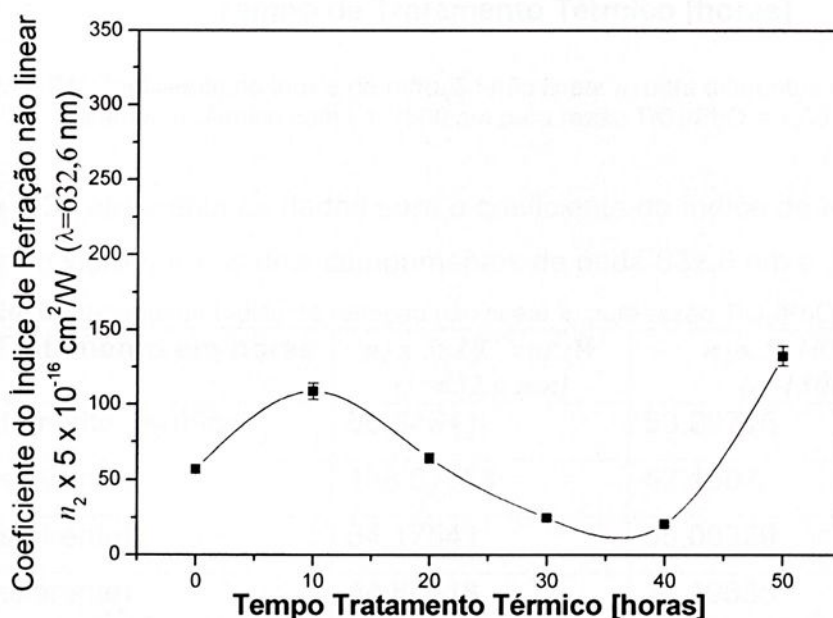


Figura 4.70: Coeficiente do índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Na figura 4.70 é observado um aumento para o vidro tratado por 10 horas e diminui nos subseqüentes tempos de tratamento térmico, e voltado a subir novamente até o valor de $130 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ para 50 horas de tratamento térmico.

A mesma tendência é observada na figura 4.71 para comprimento de onda 1500 nm. Os valores encontrados para os n_2 para os dois comprimentos de onda são apresentados na tabela 4.20.

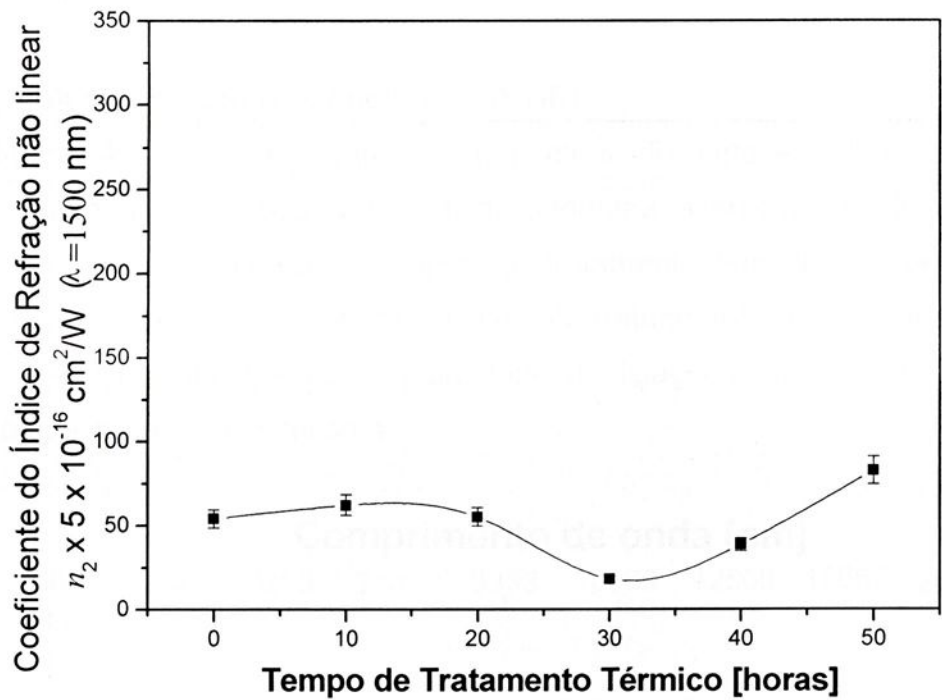


Figura 4.71: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

A tabela 4.20 apresenta os dados para o coeficiente do índice de refração não linear do vidro para os dois comprimentos de onda 632,6 nm e 1500 nm.

Tabela 4.20: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$

Tempo Tratamento em horas	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=632.6 \text{ nm}$)	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda=1500 \text{ nm}$)
Sem Tratamento Térmico	56,84641	53,99796
10 (Transparente)	108,67564	62,1507
20 (Transparente)	64,17541	55,00329
30 (Transparente)	24,84618	18,19635
40 (Transparente)	20,70061	38,45594
50 (Transparente)	132,33456	82,80245

4.2.5 Tratamento Térmico em 575°C da Composição 18,7SrO + 31,3B₂O₃ + 20PbO + 30TiO₂

Para esta temperatura os tempos de tratamento térmico foram de 10, 20, 30, 40 e 50 horas.

4.2.5.1 Medidas de Infravermelho Pó (FTIR)

Na figura 4.72 são ilustrados os espectros de infravermelho para esta composição. Não foi possível verificar nenhuma alteração significativa nos espectros para os diferentes tempos de tratamento térmico. Uma possível explicação é que o vidro quando inicialmente tratado sofre um inicial rearranjo molecular alterando apenas a quantidade de ligações, motivo pelo qual as bandas permanecem as mesmas.

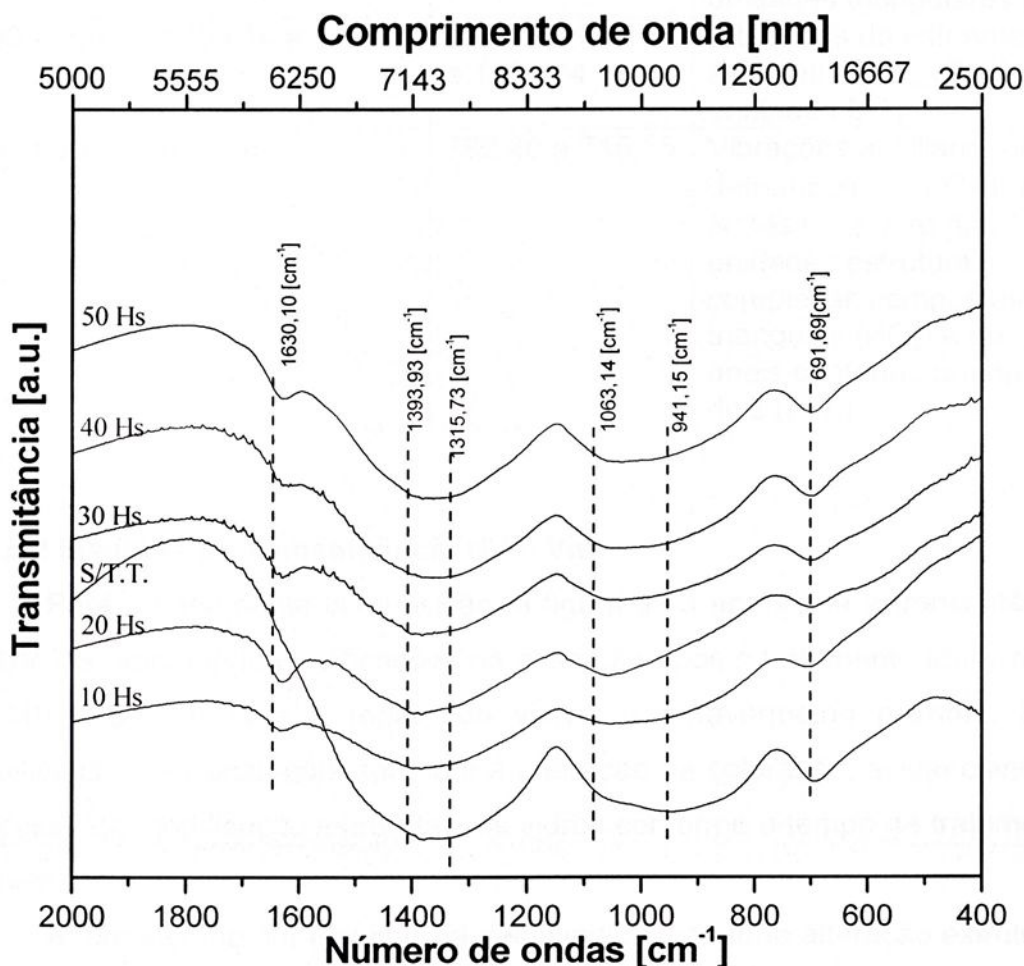


Figura 4.72: Transmitância no Infra-Vermelho, para diferentes tempos de tratamento térmico para razão TiO₂/PbO = 1,50

A partir de 10 horas de tratamento térmico, devido a que o vidro possui uma alta concentração de TiO_2 , o processo de nucleação é mais lento.

Possivelmente os tempos utilizados para este tratamento não foram longos o suficiente para nuclear e cristalizar as amostras submetidas ao tratamento térmico. A tabela 4.21 apresenta os dados observados para as medidas de infravermelho nas amostras tratadas com diferentes tempos.

Tabela 4.21: Medidas de Infravermelho para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Região de localização cm^{-1}	Bandas formadas cm^{-1} , para o estado amorfo até 20 horas de T.T.	Bandas formadas cm^{-1} , para os T.T. acima de 20 horas de	Grupos atribuídos
1500 -1200	1393,93 e 1315,73	1393,93 e 1315,73	Vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades triangulares BO_3
1200 - 900	1063,14 e 941,15	1127,65; 901,27 e 1063,14	Vibrações de estiramento assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$, das unidades BO_4
800 - 600	691,69	782,40 e 715,15	Vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B-O-B})$ e/ou $\delta(\text{O-B-O})$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4)

4.2.5.2 Medidas de Transmitância UV – Vis

Para o caso desta composição, a figura 4.73 apresenta a transmitância no UV-Vis, apontando modificações na absorção após o tratamento térmico até as 50 horas em toda a região do visível e infravermelho próximo. Esta modificação vem acompanhada com a alteração na coloração, evidenciando o processo de modificação estrutural dos vidros conforme o tempo de tratamento térmico.

A forma como a transmitância decai indica uma forte alteração estrutural, possivelmente a formação de núcleos cristalinos levando ao escurecimento e coloração conforme o tratamento térmico.

mudanças no índice de refração estão relacionadas a mudanças estruturais dentro dos vidros, com influências do TiO_2 , uma explicação para este fato é que durante o tratamento térmico formam grupos estruturais dentro dos vidros com os óxidos de titânio e óxido de chumbo, produzindo cristais, ou estruturas cristalinas como, por exemplo, as identificadas nas medidas de raios X.

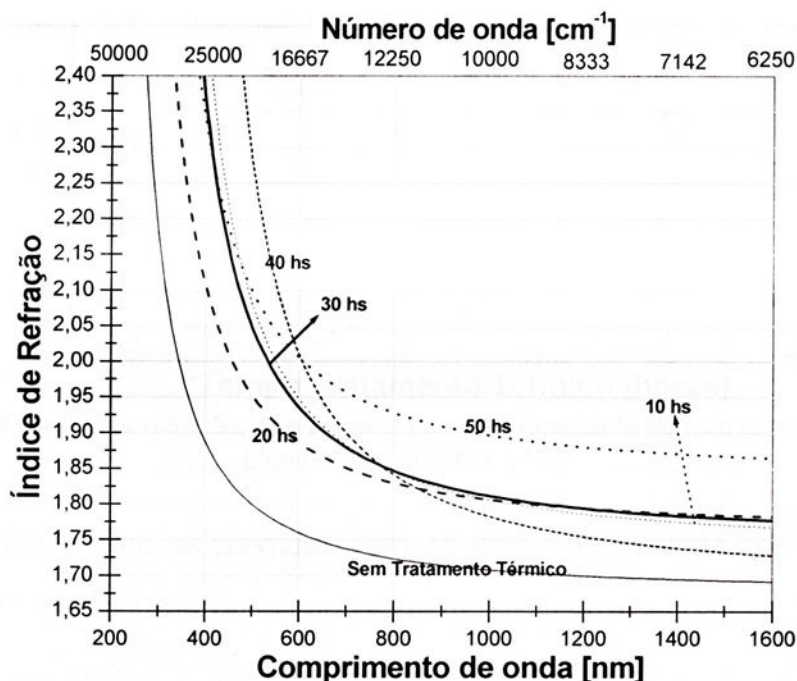


Figura 4.74: Dispersão dos índices de refração para diferentes λ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

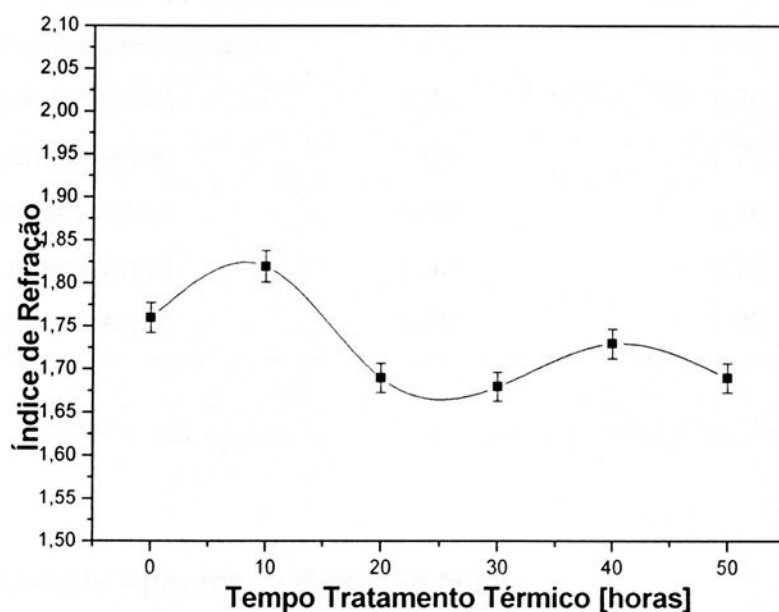


Figura 4.75: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

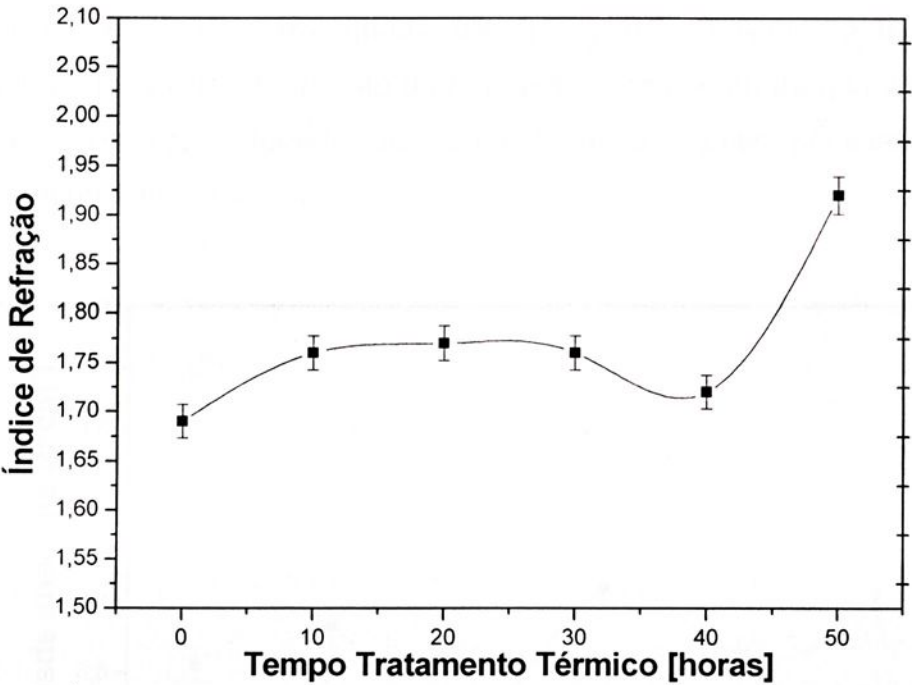


Figura 4.76: Índice de refração, diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500\text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Os dados para as medidas com os dois comprimentos de onda foram dispostos na tabela 4.22.

Tabela 4.22: índice de refração para $\lambda = 632,6\text{ nm}$ e $\lambda = 1500\text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$
Valores do índice de refração para $\lambda = 632,6$ e $\lambda = 1500\text{ nm}$ para
composição $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 20\text{PbO} + 30\text{TiO}_2$

Tempo Tratamento horas	$n\ (\lambda=632.6\text{ nm})$	$n\ (\lambda=1500\text{ nm})$
Sem tratamento térmico	1,76	1,69
10 (Transparente)	1,82	1,76
20 (Transparente)	1,69	1,77
30 (Transparente)	1,68	1,76
40 (Transparente)	1,73	1,72
50 (Transparente)	1.70	1,92

4.2.5.4 Densidade Aparente e Refração Molar

A figura 4.77 apresenta os dados para a densidade, apontando uma tendência de aumento no valor que parte de $3,55\text{ g/cm}^3$ para amostra sem

tratamento térmico até $3,7 \text{ g/cm}^3$ para amostra tratada com 10 horas, para 20 horas esse valor sofre uma queda até $3,3 \text{ g/cm}^3$. O ligeiro aumento da densidade pode ser devido ao fato da formação ou aumento da quantidade de estruturas com maior número de coordenação as quais possuem maior empacotamento atômico.

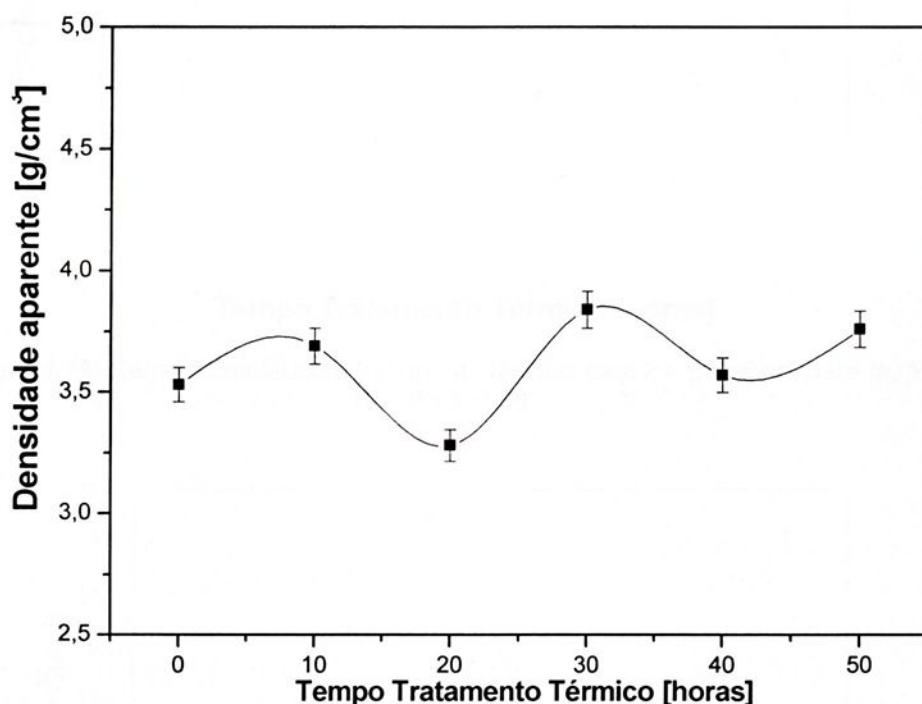


Figura 4.77: Densidade aparente para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Por sua vez na figura 4.78 os dados da refração molar para comprimento de onda $632,6 \text{ nm}$ apontam para uma tendência de diminuição, tendo o valor mínimo em 30 horas de tratamento térmico. O contrário acontece com a refração molar para comprimento de onda de 1500 nm figura 4.79, a qual aponta um aumento até 20 horas de tratamento térmico, com um máximo de $14,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para 20 horas de tratamento térmico, em seguida apontando uma queda para 30 horas de tratamento térmico.

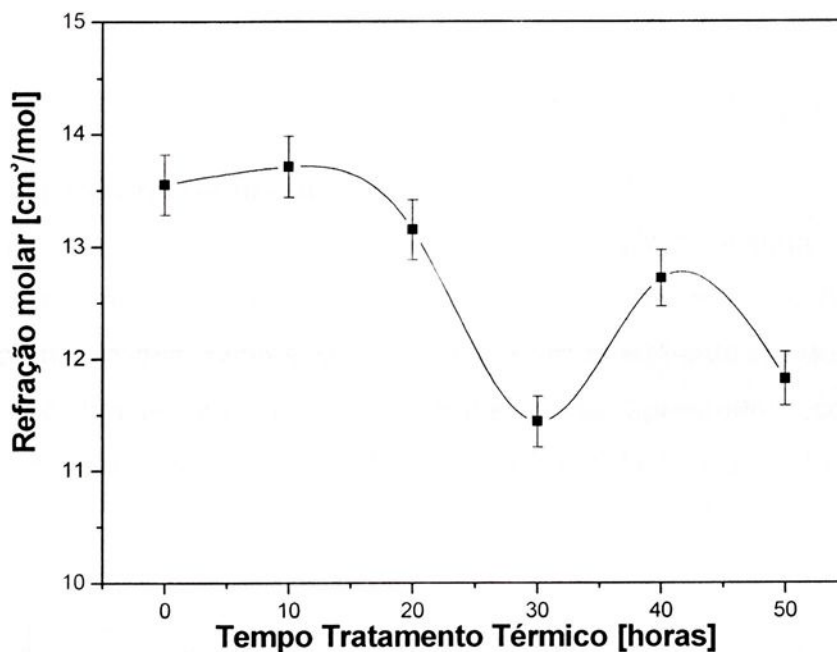


Figura 4.78: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $TiO_2/PbO = 1,50$

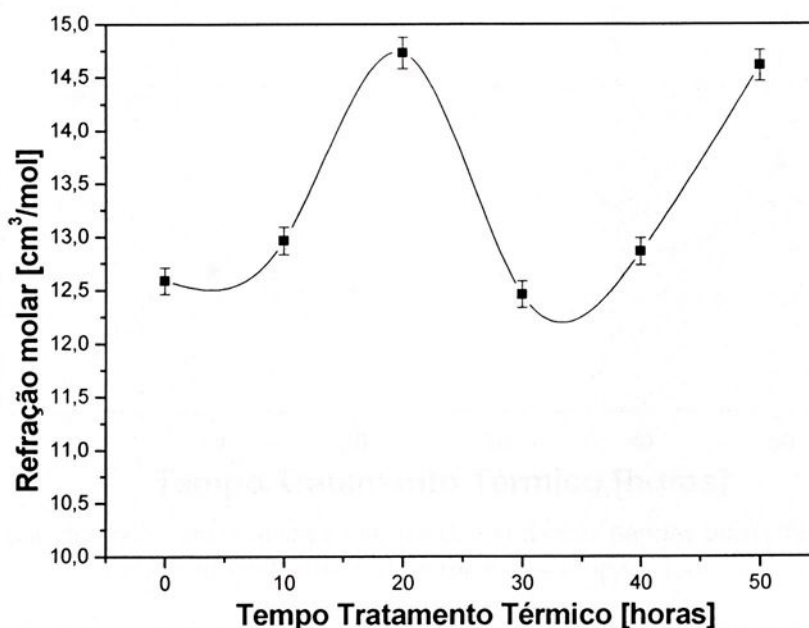


Figura 4.79: Refração molar com tratamento térmico para $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $TiO_2/PbO = 1,50$

4.2.5.5 Parâmetros

4.2.5.5.1 Energia da Banda Proibida

Os valores para a energia da banda proibida estão ilustrados na figura 4.80, observa-se que os valores partem de 3,15 eV, sem tratamento térmico, e sofrem uma queda para 20 horas chegando ao valor de 2,95 eV, os valores para 30, 40 e 50 horas de tratamento térmicos permanecem próximos de 3 eV.

Portanto, estes dados estão indicando as mudanças estruturais que estão ocorrendo nos vidros desta composição.

4.2.5.5.2 Energia da Cauda das bandas

Na mesma figura 4.80 estão os dados da energia da cauda das bandas (Urbach). Os dados apresentados na figura 4.80 indicam que o tratamento induz o aumento dos valores, indicando, porém o aumento da desordem dos vidros. Isto indica que nos vidros tratados se apresentam com maiores quantidades de defeitos e/ou armadilhas no interior da banda proibida.

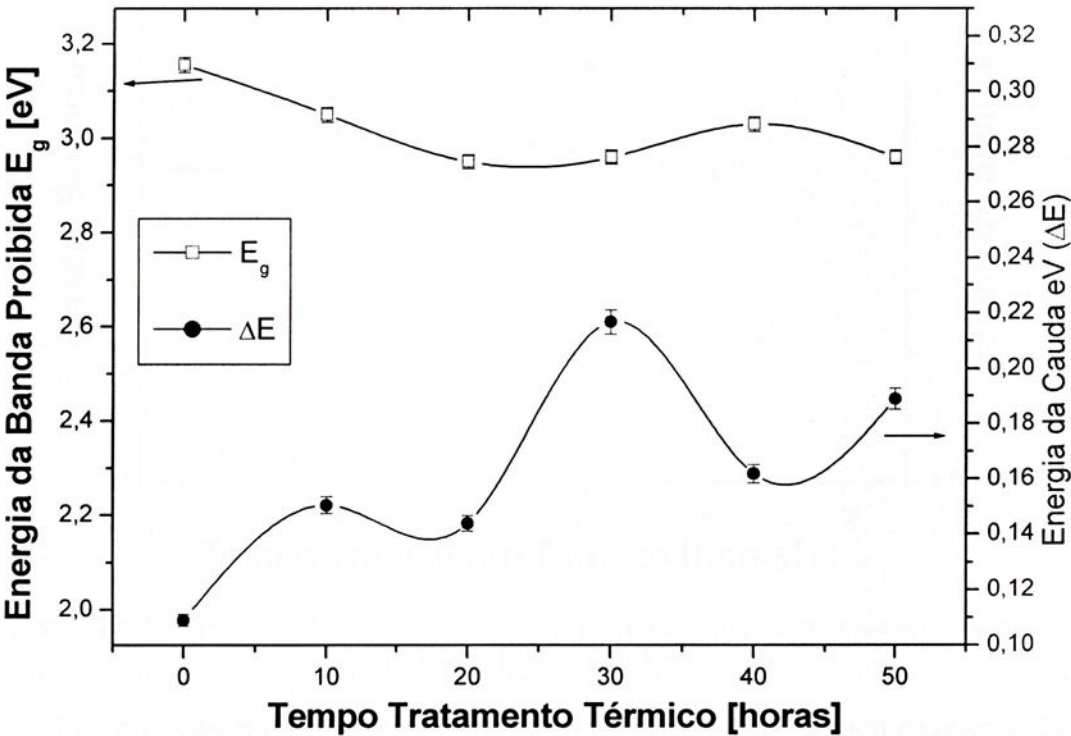


Figura 4.80: Energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para diferentes tempos de tratamento térmico para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Tabela 4.23: Dados da energia da banda proibida e energia da cauda das bandas para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$
 $18,7\text{SrO} + 31,3\text{B}_2\text{O}_3 + 20\text{PbO} + 30\text{TiO}_2$

Energia da banda proibida (E_g) eV e Energia da cauda das bandas (ΔE) eV						
	S/T.T.	10 horas	20 horas	30 horas	40 horas	50 horas
E_g eV	3.155	3.05	2.95	2.96	3.03	2.96
ΔE eV	0.1089	0.1504	0.1438	0.2167	0.1618	0.1889

Os valores avaliados da energia da banda proibida e energia da cauda das bandas estão listados na tabela 4.23.

4.2.5.5.3 Gap Sellmeier E_s e parâmetro de dispersão E_d

Os dados para os parâmetros E_s e E_d em função do tempo de tratamento térmico estão na figura 4.81, para o caso do gap Sellmeier E_s foi observado que tem a tendência de diminuição partindo do valor 5,8 eV da amostra sem tratamento térmico para o valor de 3,5 eV para amostra tratada com 40 horas, em seguida um ligeiro acréscimo para 50 horas.

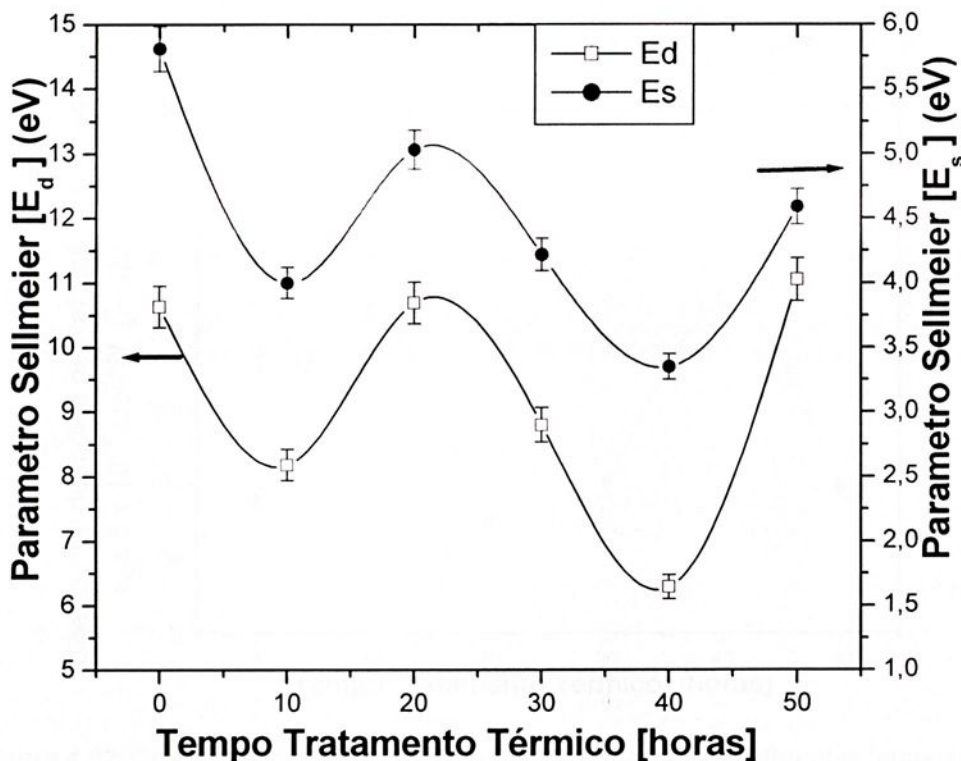


Figura 4.81: Parâmetro de Sellmeier E_s e E_d para diferentes tempos de tratamento térmicos para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Por sua vez o parâmetro E_d , também na figura 4.81, indica exatamente a mesma tendência do gap Sellmeier, partindo do valor 10,6 eV amostra sem tratamento térmico para o valor mínimo de 6,5 eV com 40 horas de tratamento térmico.

Estes resultados correlacionam-se com a diminuição da energia da banda e da cauda, pois são parâmetros que medem as transições eletrônicas.

4.2.5.6 Estimativa do Coeficiente do Índice de Refração não Linear n_2

Os dados do coeficiente do índice de refração não linear são apresentados nas figuras 4.82 e 4.83 para comprimentos de onda de 632,6 nm e 1500 nm respectivamente. Igualmente é observado que os tratamentos

térmicos para os dois comprimentos de ondas induzem variações nos valores do coeficiente do índice de refração não linear desta composição. No primeiro gráfico é observado um aumento de $90 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ vidro sem tratamento para $220 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ do vidro tratado por 10 horas, para 20 e 30 horas se mantêm valores próximos de $90 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ e aumenta significativamente para o valor $220 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ com 40 horas de tratamento térmico.

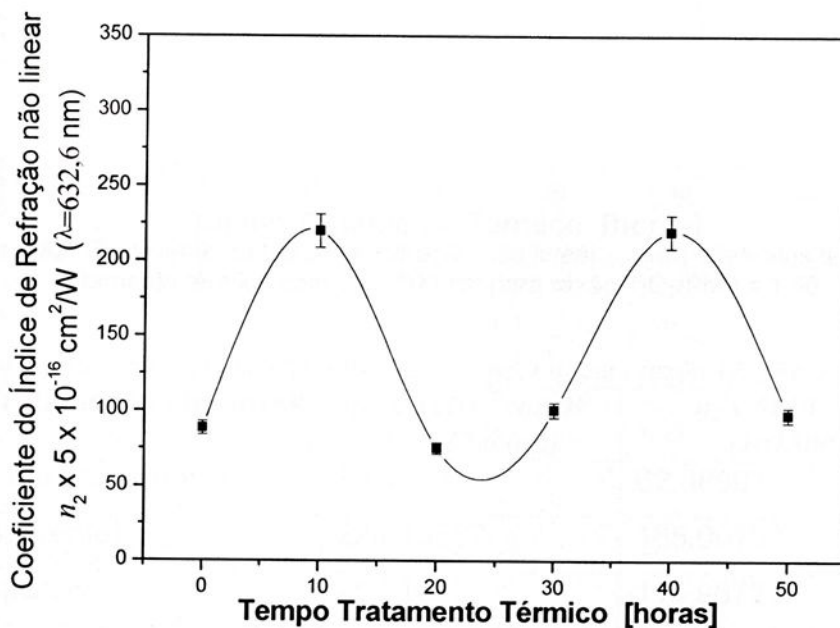


Figura 4.82: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 632,6 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

A tendência observada na figura 4.83 para comprimento de onda 1500 nm é aumentar os valores do coeficiente não linear desde o valor $60 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ até $275 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ para 50 horas de tratamento térmico.

Estes resultados indicam que o aumento da concentração molar de TiO_2 dos vidros induz modificações que elevam o coeficiente não linear conforme o tratamento térmico. Isto está relacionado com o fato de que a nucleação é lenta com estes tempos de tratamento térmico. Os dados calculados do n_2 para os dois comprimentos de onda são apresentados na tabela 4.24.

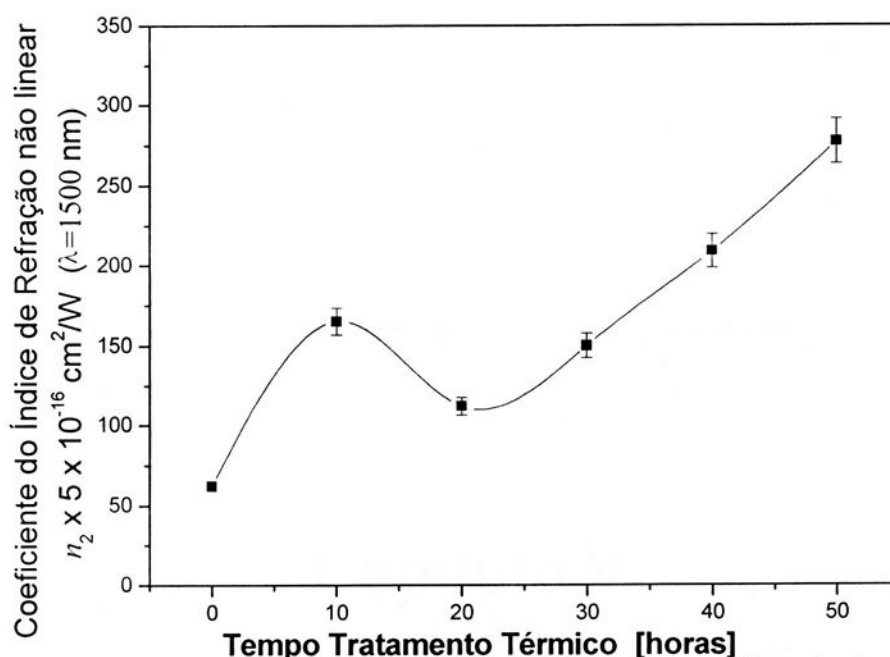


Figura 4.83: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para diferentes tempos de tratamento térmico com $\lambda = 1500 \text{ nm}$ para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Tabela 4.24: Coeficiente do Índice de refração não linear n_2 para razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,50$

Tempo Tratamento em horas	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 632,6 \text{ nm}$)	$n_2 \times 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ($\lambda = 1500 \text{ nm}$)
Sem Tratamento Térmico	88,44942	62,38603
10 (Transparente)	220,15882	165,00737
20 (Transparente)	75,21822	111,96721
30 (Transparente)	100,54045	150,01481
40 (Transparente)	219,7021	209,01664
50 (Transparente)	97,2739	277,32911

Capítulo V

5.0 Conclusões

Sintetizamos vidros do sistema $B_2O_3 - SrO - PbO - TiO_2$ num forno de resistência convencional utilizando cadinho de platina nas composições escolhidas. Estes vidros se apresentaram com uma cor amarelada característica de vidros com chumbo e titânio.

5.1 Medidas de Raios X

Os vidros preparados nas cinco composições, medidos pela difratometria de raios x confirmaram que todos os vidros são totalmente amorfos.

Quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico perto da temperatura de transição vítrea de cada composição, verificamos que estes vidros não cristalizam facilmente, precisando de longos tempos para conseguir obter a cristalização. Determinamos para duas composições os tempos de tratamento térmico para os quais os vidros são cristalizados. Verificamos na cristalização o aparecimento dos picos de difração do crescimento de várias fases cristalinas entre estas algumas do tipo ferroelétricas.

5.2 Nas Medidas Térmicas

Devido de que estes vidros são com compostos de alto ponto de fusão como o TiO_2 através das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi possível verificar unicamente o comportamento da temperatura de transição vítrea (T_g), esta temperatura revelou aumentar de acordo com a variação molar de TiO_2 , apresentando valores da ordem de 517°C para a razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ e 564°C para a composição com razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,5$. Dessa forma, verificamos que a influência do TiO_2 na estrutura dos vidros eleva a temperatura de transição vítrea

5.3 As Medidas de Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica mostraram que estes vidros transmitem muito bem desde a região do uv-visível com corte da absorção em 350 nm aproximadamente até o infravermelho próximo com corte em 3000 nm.

Considerando os tratamentos térmicos dos vidros, as medidas de absorção óptica permitiram verificar os processos de transformação e nucleação dos vidros com os tempos de tratamento térmico indicando a mudança e formação de bandas dos espectros em cada caso.

Os cálculos efetuados para a energia da banda proibida dos vidros são da ordem de semicondutores, variando de 2,98 eV para a composição com razão $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 1,00$ a 3,28 eV para as composições com razões $\text{TiO}_2/\text{PbO} = 0,25$ e 0,66. Estes resultados indicam a existência na região da banda proibida de uma grande quantidade de estados localizados. A energia da cauda aumenta com o incremento molar do TiO_2 na composição dos vidros.

5.4 Medidas de Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho revelou os possíveis modos vibracionais relacionados à estrutura dos vidros. Verificamos a existência de anéis boroxol dando lugar à formação de possíveis estruturas complexas nos vidros. Observamos principalmente as bandas de ligações de B-O nas diferentes configurações, grupos referentes ao BO_3 , BO_4 . As vibrações



relacionadas com o chumbo destacam o grupo PbO_4 e o titânio TiO_4 e TiO_6 estão escondidas nas bandas de boro - oxigênio.

5.6 Medidas de Dispersão dos Índices de Refração

As medidas da dispersão dos índices de refração utilizando a técnica do ângulo de Brewster foram importantes devido a terem permitido a realização dos ajustes dos dados ao modelo de dispersão eletrônico e avaliar parâmetros da dispersão como o gap Sellmeier e a energia de dispersão. Verificamos que os vidros possuem altos índices de refração e estes são modificados pelo tratamento térmico em cada vidro.

Em alguns casos os índices aumentaram devido ao tratamento térmico e em outros casos diminuíram. O tratamento térmico perto da T_g do vidro mostrou que os vidros sofrem nucleação muito lenta e produzem as mudanças nos índices de refração, porém nas propriedades ópticas.

5.7 Estimativas do Coeficiente não Linear

Utilizamos o modelo orbitais moleculares de Lines para fazer a predição dos valores. Os valores de n_2 estimados estão de 50 a 250 vezes maiores que dos vidros de sílica. A partir destes podemos determinar que estes vidros apresentam potencial aplicação na óptica não linear seja, para geração do segundo harmônico ou via propriedades de terceira ordem. Monitoramos o comportamento destas propriedades para todos os vidros em função da composição e dos tempos de tratamento térmico em temperaturas perto da transição vítrea dos vidros, os quais também apresentaram mudanças.

Sugestões para Trabalhos Futuros

O desenvolvimento deste trabalho permitiu abrir várias linhas de pesquisa, relacionadas com a preparação dos vidros para aplicações no estudo das propriedades ópticas.



- Modificar a composição e os métodos de fusão para introduzir maiores quantidades de TiO_2 .
- Um próximo passo é caracterizar as suas propriedades elétricas e estudar a polarização eletrotérmica destes vidros e estudar uma possível geração do segundo harmônico devido à polarização.
- Aprofundar as medidas térmicas para estes vidros e estudar com maiores detalhes a cinética de cristalização.
- Estudo das propriedades dielétricas e elétricas principalmente na forma de vidro cerâmica.



Referências

- 1 - S. R. Friberg, Y. Silverberg, M. K. Oliver, M. J. Andrejco, M. A. Saifi, and P. W.
- 2 - M. Alonso. E. Finn, *Física*, Addison Wesley Logman do Brasil, pag 541, 1999.
- 3 - M. Yamane, Y. Asahara, *Glass for Photonics*, Published by University of Cambridge, UK , 2000. pag 161.
- 4 - N. Bloembergen. W. A. Benjamin. "Non linear Optics". Inc, New York, P. 5. (1965).
- 5 - G. I. Stegeman, E. M. Wright, IEEE J. *Lightwave Technol.* 6, 953, (1988).
- 6 - Salagram, M.; Prasad, V.K.; Subrahmanyam, K. Optical band gap studies on $x\text{Pb}_3\text{O}_4 - (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ lead phosphate glasses. *Optical Materials.* 18 (2002) 367-372.
- 7 - Zegmout, A.; Rhandour, A.; Levasseur, A.; Couzi, M. Etude thermique et vibrationnelle des verres du systeme: $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiO}_3\text{PO}_4 - \text{TiO}_2$. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 (2003) 45-54.
- 8 - Dimitriev, Y.; Mihailova, V.; Dimitrov, V.; Ivanova, Y. Effect of the formation on the structure of amorphous materials in the $\text{TiO}_2\text{-PbO}$ system. *Journal of Materials Science Letters.* 10 (1991) 1249-1252.
- 9 - Armim Bunde, Klaus Funke e Malcom D. Ingram – *Ionic Glasses: History and Challenges* – Solid State Ionics Vol.105 (1-13)1998
- 10 - Glass Online: <http://www.glassonline.com>, Schott Glas: <http://www.schott.de>
- 11 - *Tecnologia em Vidros Científicos* – vários autores (convênio instituto Mauá de tecnologia e corning Brasil: sem data), Jerry Zarzyck Glasses and the Vitreous State (Cambridge University Press: 1991), George W. Morey – The Properties of glass (Reinhold Publishing Corporation: 1938).
- 12 - Marcos Luis Ferreira Nascimento Condutividade Elétrica de Vidros Boratos e Silico-Sulfatos de Íons Alcalinos
- 13 - SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC, A. D. Magnetic resonance studies on radiation – induced point defects in mixed oxide glasses. I Spin centers in B_2O_3 and alkali borate glasses. *Journal of Non-Crystalline solids.* v. 262, p. 6 – 34. 2000.

- 14 - J. W. Cahn, Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) pp.93-99.
- 15 - J.W.Cahn and J.R.Charles, the initial stages of phase separation in glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965) pp. 181-191.
- 16 - J.W. Cahn and J.E.Hilliard, Free energy of non-uniform systems. III. Nucleation in a Two-component incompressible fluid. *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) pp. 688-699.
- 17 - VI. Satava, Povana skelného stavu a podmínky tvorby skla. *The nature of the Vitreous State and the Glass-Forming Conditions*. *Ceskoslovenský časopis pro fyziku* 23 (1973) N. 6, pp.565-583.
- 18 - J. Zarzyckij, Phase-sepated systems. *Discussions Forady Soc.* 50 (1970) pp.122-144.
- 19 - ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, 1991.
- 20 - MEERA, B.N.: RAMAKRISHNA,J., Raman espectral estudies of borate glasses. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, v. 159, n. 1-2, p. 1-21, 1993.
- 21 - ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, 1991
- 22 - M. E. Lines, *J. Appl. Phys.* 69(1991)6876.
- 23 - WATANABE, N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M C. M.; TOLENTINO, H.; ALVES, O. L.; BARBOSA L. C. Titanium environment in $\text{TiO}_2\text{-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass by x-ray absrtion spectroscopy. *Journal Matererials Research Society*. V.15, n. 3, p. 793-797,2000.
- 24 - G. Venkataramam, D. Sahoo e V. Balakrishnan – Beyondthe, *Crystalline State* (Springer – Velarg:1989)
- 25 - MORAES, L. G. P., *Analise quantitativa de espectros de absorção no infravermelho de compósitos odontológicos fotoativados*. 2004. f. 49. Tese (Dissertação – mestre em ciências dos materiais). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2004.
- 26 - Lobinski, R.; Marczenko, Z.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1992, 23, 55.
- 27 - Dimitrov, V. e Sakka, S. *J. Appl. Phiys.*, Vol 79, n.3.1 february 1996.
- 28 - S. H. Wemple, *Applied Optics*, Vol. 18, No. 1 (1979)
- 29 - S. H. Wemple, *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 2151.



- 30 - Ivan Fanderlik, *Optical Properties of Glass*, Elsevier, New York, 1983, Capitulo 4, pág 93.
- 31 - C. C. Wang, *Physc Rev. B2* (1970) 2045 e C. C. Wang, and L. E. Baardsen, *Phys. Rev.* 185 (1969) 1079.
- 32 - N. L. Boling, A. J. Glasses and A. Owyong: *IEEE.J. Quantum electron.* QE-14(1978)-601
- 33 - Milam, M. J. Weber and A. J. Glass: *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977)822.
- 34 - M. E. Lines, Oxide glasses for fast photonic switching, *J. Appl. Phys.* 69 (10) 15 may 1991
- 35 - S. H. Wemple and M. Didomenico, *J. Phys. Rev. B3* (1971) 1338.
- 36 - K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchimo, S. Kim and T. Yokoi: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (1996)1008.
- 37- K. Terashima, T. Uchimo, T. Hashimoto and T. Yokoi: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 105 (1997)288
- ✓ 38 - F. Urbach, *Phys Rew.* 92(1953)1324.
- ✓ 39 - E. A. Davis, N.F. Mott, *Phil. Mag.* 22 (1970) 903.
- ✓ 40 - J. Tauc,A. Menth, *J. Non. Cryst. Solids* 8-10 (1972) 569.
- 41 - Reynoso, V. C. S., *Preparação e Caracterização de Vidros de Óxidos de Metais Pesados Para Óptica Não Linear.* 1992. f.163. Tese (Dissertação – Mestre em Física). Instituto de Física Universidade Estadual de Campinas, Unicamp.
- 42 - Zegmout, A.; Rhandour, A.; Levasseur, A.; Couzi, M. Etude thermique et vibrationelle des verres du systeme: $B_2O_3 - LiO_3PO_4 - TiO_2$. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 (2003) 45-54.
- 43 - Dimitriev, Y.; Mihailova, V.; Dimitrov, V.; Ivanova, Y. Effect of the formation on the structure of amorphous materials in the TiO_2 -PbO system. *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991)
- 44 - Aronne, A.; Espósito, S.; Pernic, P. Infrared estudies borate glasses, *Phys Chem Glasses*, 40 (1999) 63-68.
- 45 - Efimov, A.M. Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 253 (1999) 95-118..
- 46 -B. Karthinikayan et al. *Optics communications* 246(2005) 153-162.
- 47 - Nyquist, R.A.; Kagel, R.O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds.* Academic Press. New York and Landon 1971.



- 48 - B. Karthinikeyan, S. Mohan, *Physica B* 334 (2003) 298-303.
- 49 - P. W. Anderson, *Phys. Rev* 109 (1958)1492.
- 50 - J. E. Canale, R. A. Condastre Sr., K. Nassau and B.C. Comilsem. *J. Can. Cer. Soc.* 55 (1986)50.
- 51 - J. E. Canale, R. A. Condastre Sr., K. Nassau and B.C. Comilsem. *J. Can. Cer. Soc.* 55 (1986)50.
- 52 - Z. Knitl, Geometrie vakuového naparování (Geometry of vacuum steaming). *Jemná mech. Opt.*, 3 (nº.2) (1958) 62-66
- 53 - S. Furuchi, Properties of solar energy reflecting films on glass composed of titanium dioxide and metals. *Research laboratory, Ashi Glass co.*, Yokohama
- 54 - I. Fanderlink, Optical Properties of Glass, *Elsevier*, New York, pág 50 -61, 1983.
- 55 - Silva, N. D., *Caracterização da despolarização de vidros do sistema $B_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - TiO_2$ pela técnica de correntes térmicas estimuladas*. 2005. f. 157. Tese (Dissertação – mestre em ciências dos materiais). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2005.



unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil Centro, 56 - Centro

15.385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

