

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

SILVANA CASTRO LEANDRO

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS DA FAMÍLIA TeO_2 - B_2O_3 - (Bi_2O_3
OU WO_3)

ILHA SOLTEIRA
2018

SILVANA CASTRO LEANDRO

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS DA FAMÍLIA TeO_2 - B_2O_3 - (Bi_2O_3
OU WO_3)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Professor Dr. Keizo Yukimitu

ILHA SOLTEIRA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

L437s Leandro, Silvana Castro.
Síntese e caracterização óptica de vidros da família TeO_2 - B_2O_3 -(Bi_2O_3 OU WO_3) / Silvana Castro Leandro. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
79 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2018

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Vidros teluretos. 2. Interferômetro de Michelson. 3. Absorção óptica. 4. Irradiação gama.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Estudos
Setor Técnico de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Síntese e caracterização óptica de vidros da família $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(Bi}_2\text{O}_3 \text{ ou } \text{WO}_3)$

AUTORA: SILVANA CASTRO LEANDRO

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:



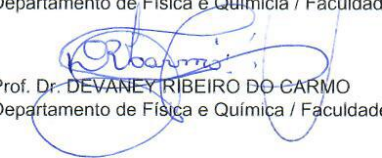
Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

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



Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES

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



Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

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

Prof. Dr. JOSÉ FERNANDO DINIZ CHUBACI

Departamento de Física Nuclear / Universidade de São Paulo - USP

Profa. Dra. ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA SILVA

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia / Universidade Federal de Uberlândia

Ilha Solteira, 30 de agosto de 2018

Dedico

Aos meus queridos pais Cícero e Anélia

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida.

Ao meu orientador Professor Dr. Keizo Yukimitu pela realização desse trabalho.

Aos Professores Dr. José Fernando Diniz Chubaci, Dr. Silvio Rainho Teixeira, Dr. Victor Ciro Solano Reynoso, Dr. José Antonio Malmonge e ao técnico Mário Pinto Carneiro Junior por toda substancial contribuição.

Aos amigos do grupo de vidros e cerâmica Fabrícia Roberta Lunas, Francine Bettio Costa e Murilo Bataliotti por toda cooperação.

À todos os professores e amigos do Departamento de Física e Química que de alguma forma colaboraram com a minha formação e na concretização desse trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À toda minha família e amigos pelo apoio incondicional.

Meus sinceros agradecimentos à todos!

RESUMO

Vidros a base de óxidos de metais pesados (TeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3) apresentam alto índice de refração, altos valores de não-linearidade óptica e alta constante dielétrica. Essas propriedades físicas possibilitam diversas aplicações, como, por exemplo, para comutação ultrarrápida em dispositivos ópticos e, exibem, quando dopados com terras raras, importantes propriedades de luminescência [1]. Vidros dos sistemas ternários $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$ e $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - k\text{Bi}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método “melt-quenching” com x de 70 a 45%mol, y de 40 a 10%mol, z de 30 a 15%mol e k com variação de 20 a 10%mol. Introduzimos o óxido de Boro para dar maior viscosidade ao material e aumentar a estabilidade térmica. Foram obtidas amostras homogêneas e transparentes para as seguintes composições: $70\text{TeO}_2-10\text{B}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3$, $70\text{TeO}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $55\text{TeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Bi}_2\text{O}_3$. Dados de espectroscopia de IR revelaram que a rede dos vidros consiste basicamente das seguintes unidades estruturais: $[\text{TeO}_4]$, $[\text{WO}_4]$, $[\text{WO}_6]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ e Te-O-W para o sistema $\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ e de $[\text{TeO}_4]$, $[\text{BiO}_3]$, $[\text{BiO}_6]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ para o sistema $\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Medidas de absorção óptica das amostras foram realizadas antes e após a exposição a irradiação gama em doses de 10Gy, 1kGy, 10kGy e 50kGy e forneceram valores das bordas de absorção no intervalo de 378 a 449 nm. Obtiveram-se índices de refração da ordem de $n > 2$ em 633 nm através do equipamento Interferômetro de Michelson e método do ângulo de Brewster. As energias do gap óptico (E_g) obtidas desses vidros são da ordem de ≈ 2 a 3 eV.

Palavras-chave: Vidros teluretos. Interferômetro de Michelson. Absorção óptica. Irradiação gama.

ABSTRACT

Glasses based on heavy metal oxides (TeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3) have high refractive index, high values of optical nonlinearity and high dielectric constant. These physical properties enable a variety of applications, such as for ultrafast switching in optical devices and, when doped with rare earths, exhibit important luminescence [1]. Glasses in the ternary systems $x\text{TeO}_2$ – $y\text{B}_2\text{O}_3$ – $z\text{WO}_3$ and $x\text{TeO}_2$ – $y\text{B}_2\text{O}_3$ – $k\text{Bi}_2\text{O}_3$ were prepared from melt quenching method with x from 70 to 45 mol%, y from 40 to 10 mol%, z from 30 to 15 mol% and k with variation from 20 to 10 mol%. We introduce the Boron oxide to give a higher viscosity to the material, ie, higher thermal stability. Homogeneous and transparent samples were obtained for the following compositions: 70TeO_2 – $10\text{B}_2\text{O}_3$ – 20WO_3 , 70TeO_2 – $20\text{B}_2\text{O}_3$ – $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ and 55TeO_2 – $30\text{B}_2\text{O}_3$ – $15\text{Bi}_2\text{O}_3$. FTIR spectroscopy data revealed that the glass basically consists of the following structural units: $[\text{TeO}_4]$, $[\text{WO}_4]$, $[\text{WO}_6]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ and Te-O-W to the system TeO_2 – B_2O_3 – WO_3 and $[\text{TeO}_4]$, $[\text{BiO}_3]$, $[\text{BiO}_6]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ to the system TeO_2 – B_2O_3 – Bi_2O_3 . Optical absorption measurements of the samples were performed before and after exposure to gamma irradiation at doses of 10Gy, 1kGy, 10kGy and 50kGy and provided absorption edge values in the range of 378 to 449 nm. Were obtained refractive index of the order of $n > 2$ at 633 nm through the equipment Michelson's Interferometer and Brewster's angle method. The optical gap energies obtained from these glasses are of the order of ≈ 2 to 3 eV.

Keywords: Tellurite glasses. Michelson's interferometer. Optical absorption. Gamma irradiation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- RELAÇÃO ENTRE VOLUME E TEMPERATURA DE LÍQUIDOS E LÍQUIDOS SUPER RESFRIADOS.....	16
FIGURA 2 - ESQUEMA BIDIMENSIONAL DA (A) ESTRUTURA CRISTALINA E (B) ESTRUTURA NÃO CRISTALINA DO DIÓXIDO DE SILÍCIO.....	17
FIGURA 3- SUSCEPTIBILIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR EM FUNÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR PARA VÁRIOS TIPOS DE MATRIZES VÍTREAS.....	19
FIGURA 4- UNIDADES ESTRUTURAIS DE ÓXIDO DE TELÚRIO. AS SETAS INDICAM A DIREÇÃO DO PAR DE ELÉTRONS ISOLADOS DO ÁTOMO DE Te.....	20
FIGURA 5- ESTRUTURA DAS REDES A) A-TeO ₂ E B) B-TeO ₂ NO PLANO XY	20
FIGURA 6- TIPOS DE UNIDADES ESTRUTURAIS EM VIDROS TELURETOS	21
FIGURA 7- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA TeO ₂ -B ₂ O ₃ . A REGIÃO G NÃO APRESENTA SEPARAÇÃO DE FASES, ENQUANTO A REGIÃO S POSSUI ALTA TENDÊNCIA A IMISCIBILIDADE.	23
FIGURA 8- MODELO DA REDE DE VIDRO BINÁRIO DE ÓXIDO DE TELÚRIO E TUNGSTÊNIO. AS SETAS INDICAM QUEBRA DA LIGAÇÃO.	24
FIGURA 9: ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DO GAP DE ENERGIA E_g	25
FIGURA 10- ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE SEMICONDUTORES EM FUNÇÃO DO GAP ÓPTICO.....	26
FIGURA 11- ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DO GAP ÓPTICO. UMA COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS RESULTADOS EMPÍRICOS.....	27
FIGURA 12: ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR EM FUNÇÃO DO GAP DE ENERGIA E_g	28
FIGURA 13: SUSCEPTIBILIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR EM FUNÇÃO DA POLARIZABILIDADE.....	31
FIGURA 14- À ESQUERDA UMA AMOSTRA COM ESTRIAS E À DIREITA UMA AMOSTRA LIVRE DE ESTRIAS.	32
FIGURA 15- ESQUEMA DE UM TUBO EMISSOR DE RAIOS X.	34
FIGURA 16: FÓTON DE RAIOS X DE RADIAÇÃO DE FREAMENTO.....	35
FIGURA 17- REPRESENTAÇÃO DE UM PLANO DE ÁTOMOS	36
FIGURA 18- DIAGRAMA DE AQUECEDORES DE UM SISTEMA TÉRMICO DIFERENCIAL (DSC).....	37
FIGURA 19- FAIXA DE PREDOMINÂNCIA DOS TIPOS DE INTERAÇÃO DE FÓTONS COM A MATÉRIA.	43
FIGURA 20- REPRESENTAÇÃO DAS FRANJAS DE INTERFERÊNCIA	45
FIGURA 21- DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO ATRAVÉS DO INTERFERÔMETRO DE MICHELSON	46

FIGURA 22: ÂNGULO DE BREWSTER OU ÂNGULO DE POLARIZAÇÃO	47
FIGURA 23 –EDX DA AMOSTRA 45T40B15W QUE APRESENTOU SEPARAÇÃO DE FASE.....	50
FIGURA 24- AMOSTRAS PRODUZIDAS. NA PRIMEIRA LINHA AMOSTRAS IRRADIADAS COM RADIAÇÃO GAMA DE 50kGy.....	53
FIGURA 25- DIAGRAMAS TERNÁRIOS DAS AMOSTRAS PREPARADAS.	54
FIGURA 26- DRX DAS AMOSTRAS VÍTREAS	55
FIGURA 27- DRX DA AMOSTRA 70T10B20Bi	56
FIGURA 28- DRX DAS AMOSTRAS VÍTREAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A TEMPERATURA DE 480°C POR 20 MINUTOS	57
FIGURA 29- ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DO SISTEMA $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - \text{kBi}_2\text{O}_3$ NO INTERVALO DE $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$	58
FIGURA 30- ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DO SISTEMA $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$ NO INTERVALO DE $1400 - 500 \text{ cm}^{-1}$	59
FIGURA 31- COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE 55T30B15Bi, COMO PRODUZIDA E APÓS IRRADIAÇÃO DE 50kGy, NO INTERVALO DE $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$	61
FIGURA 32- DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE ABSORÇÃO ATRIBUÍDOS AOS GRUPOS BO_3 DA AMOSTRA DE 55T30B15Bi ANTES E DEPOIS DA IRRADIAÇÃO GAMA.....	62
FIGURA 33- COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE 70T20B10Bi, COMO PRODUZIDA E APÓS IRRADIAÇÃO DE 50kGy, NO INTERVALO DE $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$	62
FIGURA 34- DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE ABSORÇÃO ATRIBUÍDOS AOS GRUPOS BO_3 DA AMOSTRA DE 70T20B10Bi ANTES E DEPOIS DA IRRADIAÇÃO GAMA.	63
FIGURA 35 - COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE 70T10B20W, COMO PRODUZIDA E APÓS IRRADIAÇÃO DE 50kGy, NO INTERVALO DE $1400 - 500 \text{ cm}^{-1}$	63
FIGURA 36- DSC DAS AMOSTRAS	64
FIGURA 37 – DSC DA AMOSTRA 45T40B15W E A RESPECTIVA DERIVADA.	65
FIGURA 38 - DSC DA AMOSTRA 70T10B20W E A RESPECTIVA DERIVADA.	65
FIGURA 39- DSC DA AMOSTRA 70T20B10Bi E A RESPECTIVA DERIVADA.	66
FIGURA 40- DSC DA AMOSTRA 55T30B15Bi E A RESPECTIVA DERIVADA.	66
FIGURA 41- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS AMOSTRAS	68
FIGURA 42: ESPECTRO PRÓXIMO A BORDA DE ABSORÇÃO (390 – 700 nm) ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO À VÁRIAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T10B20W.....	69
FIGURA 43: ESPECTRO PRÓXIMO A BORDA DE ABSORÇÃO (340 – 750 nm) ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO À VÁRIAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T20B10Bi.....	70

FIGURA 44: ESPECTRO PRÓXIMO A BORDA DE ABSORÇÃO (330 – 750 nm) ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO À VÁRIAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 55T30B15Bi.....	71
FIGURA 45: CURVAS DE $(\alpha h\nu)^{1/2}$ VERSUS ENERGIA DO FÓTON DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO A IRRADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T10B20W.....	72
FIGURA 46: CURVAS DE $(\alpha h\nu)^{1/2}$ VERSUS ENERGIA DO FÓTON DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO A IRRADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T20B10Bi.....	72
FIGURA 47: CURVAS DE $(\alpha h\nu)^{1/2}$ VERSUS ENERGIA DO FÓTON DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO A IRRADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 55T30B15Bi.....	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR, GAP DE ENERGIA, ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR E CRITÉRIO DE METALIZAÇÃO.....	29
TABELA 2- COMPOSIÇÃO DE TODAS AS AMOSTRAS PRODUZIDAS.....	49
TABELA 3: BANDAS OBSERVADAS NA SÉRIE $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ DE ACORDO COM A FIGURA 20.58	
TABELA 4: BANDAS OBSERVADAS NA SÉRIE $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ DE ACORDO COM A FIGURA 23..	60
TABELA 5: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_G), TEMPERATURA DE INÍCIO DE CRISTALIZAÇÃO (T_x), TEMPERATURA DE PICO DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) E TEMPERATURA DE FUSÃO (T_m).....	67
TABELA 6- PORCENTAGEM DE MASSA DAS AMOSTRAS NAS TEMPERATURAS DE 800, 900 E 990°C EM RELAÇÃO A MASSA INICIAL.	68
TABELA 7: COMPRIMENTO DE ONDA DE CORTE λ_c (NM) E E_{OPT} (eV) DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS A IRRADIAÇÃO	71
TABELA 8: ÍNDICE DE REFRAÇÃO (N) DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS A IRRADIAÇÃO DE 50 kGy	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
UV-VIS	Ultravioleta-visível
TGA	Análise termogravimétrica
KBr	Brometo de potássio

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	temperatura de transição vítrea
T_x	temperatura de cristalização
T_m	temperatura de fusão
S	estabilidade térmica
K_g	tendência de formação do vidro
dPa	decipascal
χ	susceptibilidade óptica não linear
esu	unidades eletrostáticas
$\text{\AA}$	Angstrom
V_c	Volume molar do cristal
V_v	Volume molar do vidro
n	índice de refração
λ	comprimento de onda
E_g	energia do gap óptico
R_m	refratividade molar
V_m	volume molar
n_0	índice de refração linear
P	polarização
D	deslocamento elétrico
E	campo elétrico
ϵ	permissividade do material
ϵ_0	permissividade no vácuo
κ	constante dielétrica
x_i	comprimento de difusão
t_i	duração da fusão
ν	frequência
C_p	capacidade térmica
A	absorbância

T	transmitância
α	coeficiente de absorção
Gy	gray (unidade de dose absorvida em J/kg)
λ_c	comprimento de onda de corte

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Vidros	15
1.2	Vidros teluretos	18
1.3	Índice de refração.....	24
1.4	Defeitos em vidros	32
2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	34
2.1	Difração de raios X (DRX)	34
2.3	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	37
2.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	39
2.5	Radiação gama	42
2.6	Interferômetro de Michelson	44
2.7	Ângulo de Brewster.....	47
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1	Preparação das amostras.....	49
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	55
4.1	Difração de raios- X	55
4.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.3	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	64
4.4	Espectroscopia UV-VIS	69
	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

1.1 Vidros

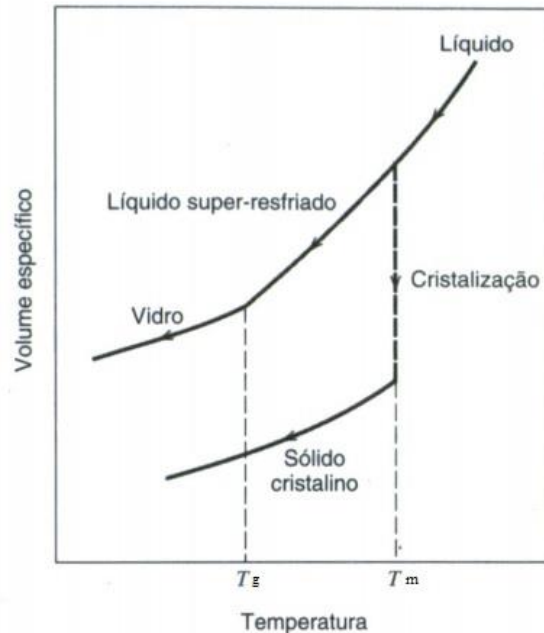
Os vidros são utilizados em diversas aplicações devido a sua elevada resistência mecânica, térmica e química em comparação a outros materiais, sendo um material promissor na área tecnológica. Podemos citar aplicações em, por exemplo, optoeletrônica, multimídia, processamento de sinais e geração de energia. Suas propriedades podem ser alteradas através de dopagem, utilização de novas composições estequiométricas e diferentes tratamentos térmicos. Algumas propriedades dos materiais vítreos ainda não são totalmente compreendidas, sendo necessário maior entendimento em, por exemplo, propriedades ópticas de estruturas mesoscópicas [2].

Podemos definir vidro como sendo um sólido amorfo, que apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) e que pode ser obtido pelo congelamento de líquidos super resfriados. Na transição vítrea, a viscosidade do líquido aumenta com a diminuição da temperatura, e o líquido passa para um estado super resfriado, se for evitada a cristalização. O intervalo de transição vítrea, varia com a taxa de resfriamento e corresponde à temperatura na qual a viscosidade é cerca de 10^{13} dPa [3]. A T_g está relacionada com a força das ligações interatômicas e a conectividade da rede nos vidros de uma forma semelhante a interpretação da temperatura de fusão (T_m) para sólidos cristalinos [4].

Nem toda substância é capaz de se vitrificar. Para ocorrer a vitrificação é necessário que o líquido fundido possua alta viscosidade (entre 10^5 e 10^7 dPa). A taxa de resfriamento também deve ser rápida o bastante para evitar a cristalização; dependendo da quantidade de energia por unidade de volume e da taxa de dissipação da energia com o ambiente. Para que seja evitada a cristalização, o líquido deve ser resfriado a uma taxa em que o tempo seja insuficiente para que ocorra a nucleação e o crescimento das sementes. Contudo, se a taxa de resfriamento do líquido for lenta e houver nucleação, na temperatura de cristalização (T_x) inicia-se o processo de cristalização que é acompanhada de uma mudança no volume, como ilustrado na Figura 1.

Uma alta taxa de resfriamento desloca a T_g para temperaturas mais altas, assim como uma taxa mais baixa desloca a T_g para temperaturas mais baixas. A formação do vidro pode ser avaliada com base na estabilidade térmica (S) que é dada por: $S = T_x - T_g$, quanto maior o seu valor, mais favorecido é o processo de formação do vidro. Outro parâmetro também utilizado é a tendência de formação do vidro (K_g), que é calculado através da relação: $K_g = (T_x - T_g) / (T_m - T_x)$. Quanto maior o valor da K_g melhor é a formação vítrea.

Figura 1- Relação entre volume e temperatura de líquidos e líquidos super resfriados



Fonte: [5]

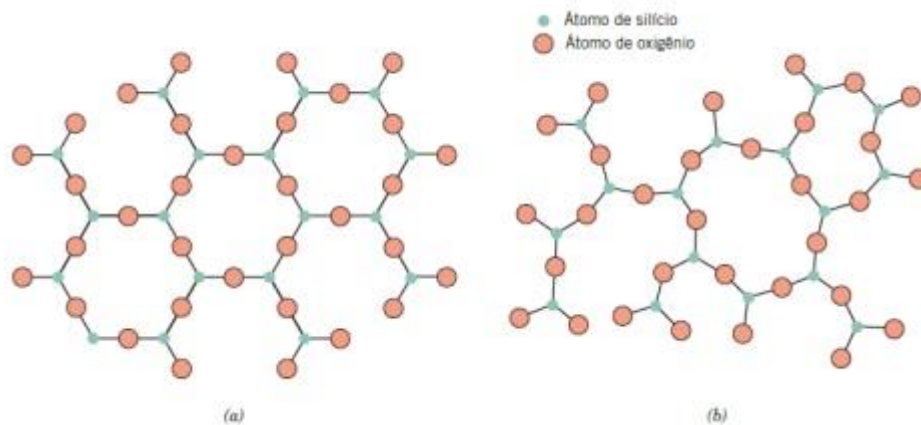
As propriedades físicas de um vidro podem ser caracterizadas também por sua viscosidade. Quanto maior o aumento na viscosidade do material fundido com a diminuição da temperatura, maior é a tendência de vitrificação; caso contrário existe a tendência a cristalização. Vidros fabricados com diferentes taxas de resfriamento podem apresentar variações em suas propriedades tais como densidade, índice de refração, viscosidade, condutividade, etc. A viscosidade de um vidro determina também as condições de fusão, a temperatura de trabalho e recozimento, a temperatura superior para uso, e também a taxa de desvitrificação.

O aumento no volume com a temperatura é determinado principalmente pelo aumento da amplitude das vibrações atômicas, à medida que a energia da rede aumenta, a separação atômica é aumentada, o que corresponde a uma expansão da rede.

A estrutura dos vidros não é simétrica e periódica [6], ou seja não existe ordem de longo alcance como nos cristais, como ilustrado na Figura 2 para o dióxido de silício, onde em (a) temos a estrutura cristalina e em (b) sua estrutura não cristalina. A energia no material vítreo é maior do que nos cristais, já que a têmpera introduz uma energia em excesso ao material, sendo assim, o estado vítreo é um estado de não equilíbrio termodinâmico em relação a sua estrutura

molecular; contudo sua energia vibracional atinge o equilíbrio. O vidro, sendo termodinamicamente metaestável, não pode atingir um estado estável sem cristalização e, sendo assim, pode alterar sua estrutura e propriedades sob várias condições operacionais.

Figura 2 - Esquema bidimensional da (a) estrutura cristalina e (b) estrutura não cristalina do dióxido de silício.



Fonte: [5]

Uma maior compreensão das estruturas de sólidos amorfos é de importância fundamental para o progresso tecnológico. Podemos citar algumas aplicações de novos vidros como: microlentes, substratos para telas de exibição, discos rígidos, vidro de expansão zero e vitrocerâmicas, vidros de ajuste de luz, substratos para células solares, ossos artificiais, implantes dentários, vidros antibacterianos, entre outras. São também utilizados em instrumentos científicos, formação ou transmissão de imagens, transmissão de dados, astronomia, entre outros usos.

Vidros e cerâmicas têm demonstrado vantagens também sobre plásticos, em aplicações como materiais para elementos capacitivos e isolamento eletrônico. Vitrocerâmicas produzidas pela cristalização controlada de vidros são consideradas um novo tipo de material óptico não-linear, com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. O desenvolvimento de fibras ópticas está intimamente relacionado com as suas potenciais aplicações em vários campos de pesquisa, como a espectroscopia, metrologia, imagem, telecomunicações e também na usinagem industrial e dispositivos militares. Inicialmente foi utilizada a sílica, no entanto, devido a absorção multifônon [7] na faixa espectral de infravermelho médio ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$), estudos sobre vidros teluretos são de grande interesse.

Os objetivos deste trabalho são: (i) sintetizar os vidros dos sistemas ternários $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$ e $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - k\text{Bi}_2\text{O}_3$ em diferentes proporções, verificando quais as melhores composições a fim de obter amostras com alta qualidade óptica; (ii) caracterizar suas propriedades estruturais e ópticas; (iii) investigar as alterações nas propriedades ópticas antes e depois da exposição à radiação gama; (iv) estabelecer uma comparação entre as matrizes com diferentes componentes e (v) estabelecer possíveis aplicações para essas matrizes vítreas.

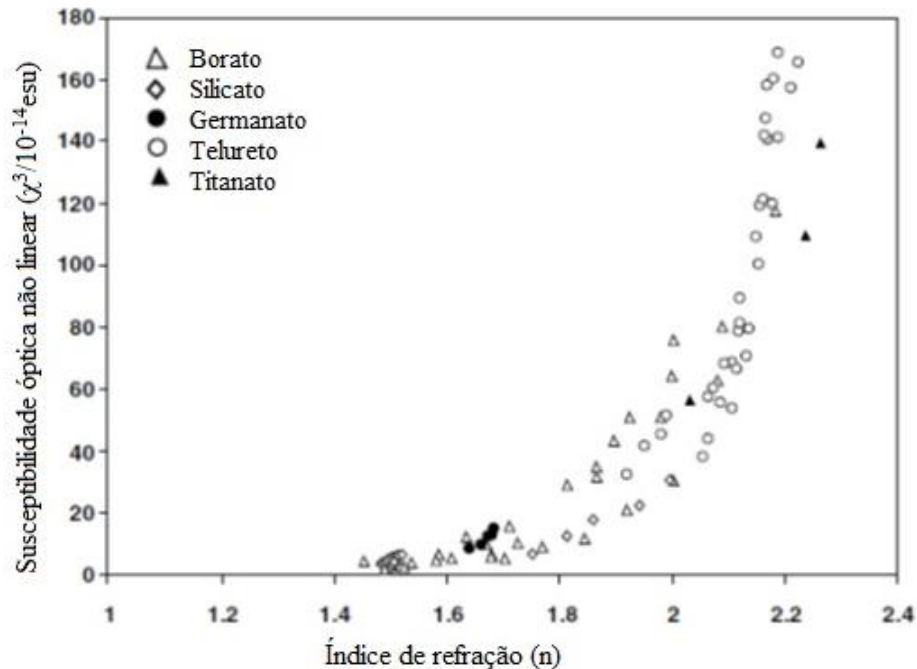
1.2 Vidros teluretos

As propriedades físicas dos vidros teluretos têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, já que são materiais estrategicamente importantes, devido às suas propriedades, tais como: baixo ponto de fusão ($\approx 800^\circ\text{C}$), baixa energia de fônon ($600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), alta constante dielétrica, ampla luminescência, alta polarizabilidade (possuem um par de elétrons livres $5s^2$) e ampla transmissão óptica na região espectral do infravermelho. Outra propriedade característica dos vidros teluretos é o alto índice de refração ($n \geq 2$) e, conseqüentemente, altos valores de χ^3 (susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem) quando comparados aos vidro silicatos e germanatos, como apresentado na Figura 3. Uma relação entre o índice de refração linear ($\chi^{(1)}$) e não linear ($\chi^{(3)}$), a chamada regra de Miller, foi apresentada por Wang [8] da seguinte forma:

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 \times 10^{-10} \text{esu} \quad (1)$$

Essa relação mostra que altos valores de susceptibilidade óptica não linear podem ser obtidos para materiais com alto índice de refração linear.

Figura 3- Susceptibilidade óptica não linear em função do índice de refração linear para vários tipos de matrizes vítreas.



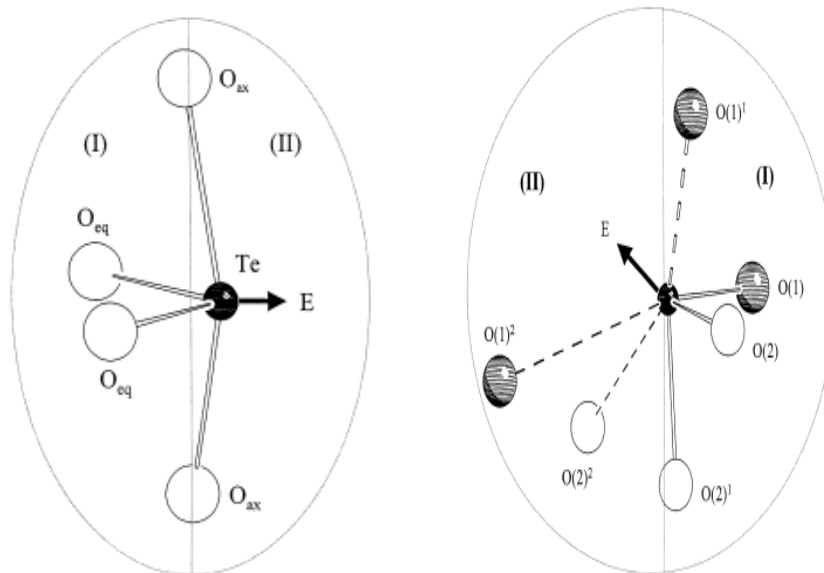
Fonte: [9].

Atualmente, um grande número de fenômenos em óptica não linear são conhecidos como a geração de harmônicos e absorção de múltiplos fótons; além do seu uso no desenvolvimento de fontes de luz e técnicas espectroscópicas [10].

O telúrio é um semi-metal, de número atômico 52. O íon Te encontra-se em um estado de oxidação intermediário entre a coordenação de quatro e seis átomos de oxigênio, como ilustrado na Figura 4. A unidade TeO_4 é um poliedro unilateral coordenado, com um par de elétrons livres e ligações axiais altamente móveis. O TeO_2 possui átomos denominados elementos-p, possuindo pares de elétrons de valência não-ligantes. Na fase sólida, o efeito dos pares isolados resulta em uma forte assimetria dos poliedros, ou seja, gera uma predisposição ao polimorfismo. Na coordenação de seis átomos forma-se um octaedro altamente distorcido, onde na Figura 4 (região I) temos quatro átomos de oxigênio formando duas ligações equatoriais curtas fortes (geralmente covalentes), e duas ligações axiais muito mais fracas e, portanto, mais longas. Na região II temos dois átomos de oxigênio e o par de elétrons isolados do átomo de telúrio. A nuvem eletrônica dentro das pontes assimétricas de $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ se encontra de forma não balanceada e a rede se comporta mais como uma estrutura molecular formada pelas entidades $\text{TeO}_{2\text{eq}}$ isoladas, do que uma estrutura de pontes de $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$. As propriedades dos

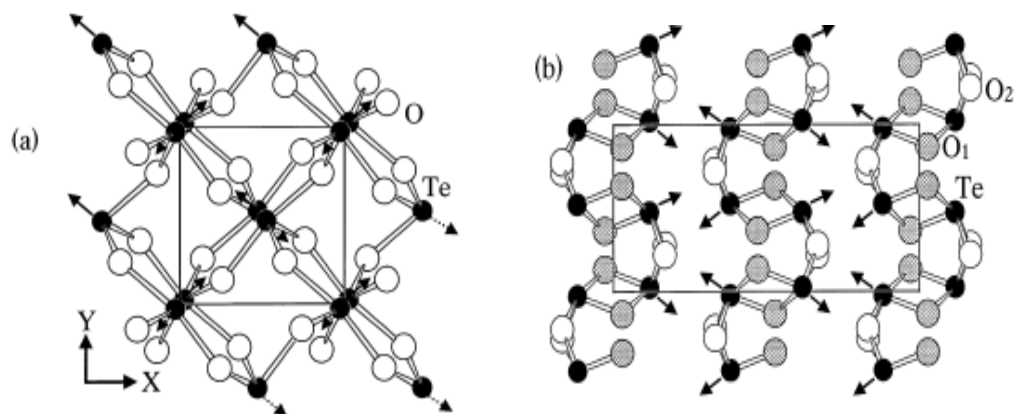
vidros teluretos estão diretamente relacionadas com a localização e interação dos pares de elétrons isolados dentro dos poliedros de coordenação.

Figura 4- Unidades estruturais de óxido de telúrio. As setas indicam a direção do par de elétrons isolados do átomo de Te.



Fonte: [11]

Figura 5- Estrutura das redes a) α -TeO₂ e b) β -TeO₂ no plano xy

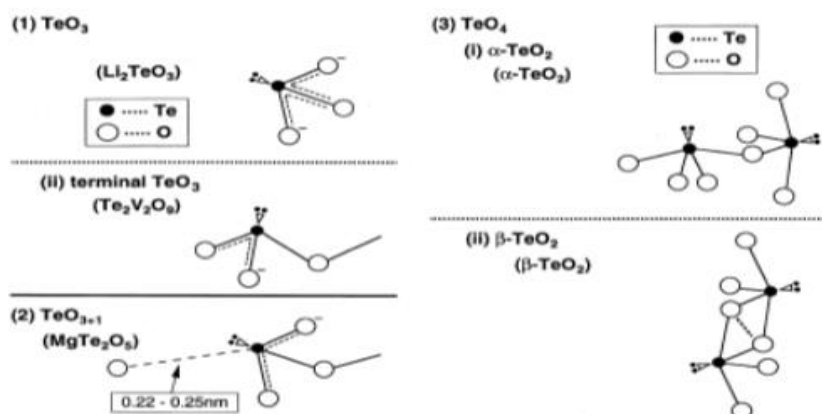


Fonte: [12]

O dióxido de telúrio (TeO₂) cristalino tem duas formas polimórficas: α -TeO₂ tetragonal, e β -TeO₂ ortorrômbica, apresentadas na Figura 5 (a) e (b) respectivamente. O TeO₂ é o óxido de telúrio mais estável, com ponto de fusão em 733°C; é considerado um formador vítreo condicional, necessitando geralmente de um modificador tal como óxido de metal alcalino, alcalino terroso, metal de transição ou um outro formador. Vidros teluretos mostraram um

arranjo atômico característico da estrutura α -TeO₂, com uma tendência a transição no estado de coordenação do telúrio de 4 para 3+1 e para 3 com o aumento do modificador, ilustradas na Figura 6, na qual podemos observar que esta transição é fortemente dependente da natureza química e estrutura do átomo modificador.

Figura 6- Tipos de unidades estruturais em vidros teluretos



Fonte: [13]

O vidro telureto possui coordenação octaédrica, onde quatro átomos de oxigênio estão a uma distância de 1,95 Å e outros dois estão a 2,75 Å do átomo central de telúrio. Um oxigênio ligado a dois cátions é chamado de ponteável (bridging oxygen) enquanto um ligado a apenas um cátion é chamado de não-ponteável. A adição de óxidos metálicos melhora a formação vítrea. Os óxidos são classificados como formadores, modificadores e intermediários. Os óxidos formadores são assim designados por pertencerem a estrutura vítrea diretamente. Ao adicionar óxidos modificadores à composição da amostra temos a quebra de ligações ocasionada devido aos oxigênios extras que irão participar da estrutura. Alguns óxidos podem se comportar tanto como formadores ou como modificadores, dependendo da composição, e são denominados como intermediários.

A presença de um modificador ocasiona a quebra do compartilhamento de arestas, já que essa propriedade que introduz rigidez na rede, e possibilita assim a formação do vidro. Um óxido modificador é capaz de quebrar uma fração das ligações, no caso, o átomo de oxigênio tem a função de quebrar a ligação das arestas. Nos vidros teluretos os átomos modificadores desempenham um papel ainda mais importante - a variação da própria unidade estrutural [14]. A adição de óxidos alcalinos causa alteração na coordenação dos átomos de TeO₄ trigonal bi pirâmides para TeO₃ trigonal pirâmides. Os vidros teluretos são feitos de uma mistura de TeO₄,

TeO_{3+1} e TeO_3 , conforme Figura 6. Essa variação é devida à falta de homogeneidade local; os elétrons não se transferem dos átomos modificadores para todas as unidades da estrutura; consequentemente, dois ou mais estados da unidade estrutural coexistem.

Se uma pequena quantidade de um íon modificador é introduzida, o TeO_2 pode ser vitrificado e a distância da ligação Te-O tende a diminuir um pouco. Os volumes molares do TeO_2 cristal (V_c) e vidro (V_v) são 26,6 e 31,29 cm^3 , respectivamente. A relação de $(V_c/V_v) = 1,18$, o que significa uma alteração de apenas 18% do sólido cristalino para o sólido não cristalino. Como V_v é maior que V_c , um maior número de unidades de TeO_2 podem ser acomodadas na estrutura do estado vítreo.

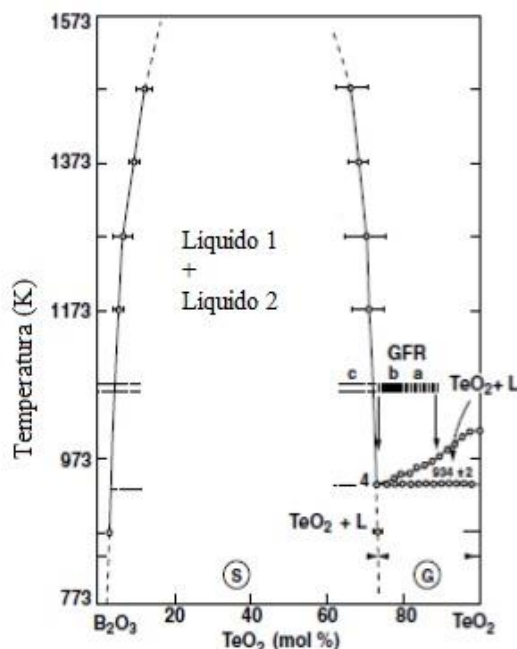
O espectro no infravermelho do TeO_2 cristalino é dominado por duas bandas principais, a primeira é uma banda larga em 650-660 cm^{-1} e a outra é uma banda estreita em 775 cm^{-1} . Nos espectros de vidros de telureto, a banda a 650 cm^{-1} aparece mais ampla, devido à sua estrutura desordenada, o que faz com que a banda 775 cm^{-1} apareça como um ombro [4].

Os vidros teluretos têm resistência razoável contra água, ácidos e alcalinos em comparação a outras matrizes vítreas. O vidro telureto é geralmente mais estável que o vidro fluoreto. A resistência à umidade também oferece melhor confiabilidade do que o vidro fluoreto para aplicações em sistemas de telecomunicação. O vidro TeO_2 de alta pureza é semitransparente com uma cor verde claro. Os vidros teluretos multicomponentes apresentam cores diferentes [15], variando de amarelo a preto ou transparente, dependendo do tipo e porcentagem do modificador. A adição de diferentes óxidos induz a quebra de diferentes tipos de ligações, formando as ligações de oxigênio não-ponte que podem absorver a luz no comprimento de onda UV-VIS.

Os materiais multicomponentes oferecem propriedades únicas, muitas vezes inatingíveis apenas por seus constituintes individuais. Para a produção de vidros multicomponentes, muitas composições não são possíveis devido a imiscibilidade do sistema, dependendo das interações químicas e estruturais entre seus componentes. A composição limitante nos vidros é, em boa parte, determinada pela força do campo iônico de seus cátions. Isso se deve ao fato de que o número de íons oxigênio é insuficiente, fazendo com que se liguem a mais de um cátion, diminuindo a faixa de composições permitidas. Quanto mais forte a ligação do modificador com o oxigênio, mais forte é a tendência à separação de fases [16].

Os vidros multicomponentes podem ser considerados como soluções nas quais não ocorrem combinações definidas. Um exemplo da imiscibilidade é apresentado para o sistema binário $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ na Figura 7.

Figura 7- Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. A região G não apresenta separação de fases, enquanto a região S possui alta tendência a imiscibilidade.



Fonte: [16]

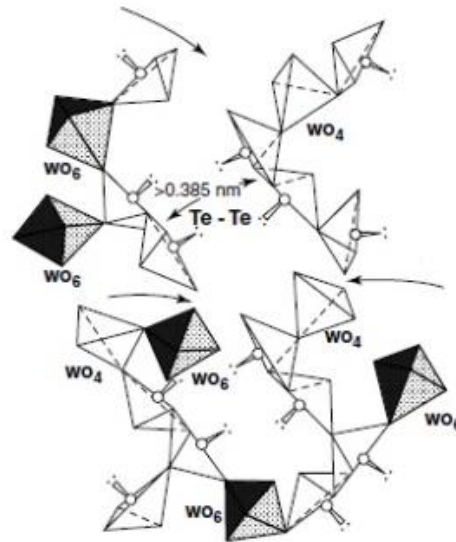
O sistema $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ possui uma ampla região de separação de fases. Foram realizados estudos para a investigação da formação de vidro e equilíbrio de fases do sistema e propriedades ópticas e estruturais de vidros borotelurito. A região de separação de fases foi investigada como fases transparentes e opacas, a fim de identificar diferentes características das fases existentes nesta região [17].

O elemento boro é um não metal de número atômico 5. O óxido de boro (B_2O_3) é um excelente formador vítreo, podendo formar vidro sozinho ou em conjunto com outros óxidos, sendo capaz de incorporar na rede íons de variados tamanhos e números de coordenação. Os átomos de boro em vidros geralmente coordenam com três ou quatro átomos de oxigênio, formando unidades estruturais BO_3 ou BO_4 [18] [19]. A proporção dessas unidades depende da natureza e concentração dos modificadores adicionados. Quando utilizado em vidros multicomponentes, contribui para o aumento da estabilidade térmica e mecânica [20].

O tungstênio é um metal de transição de número atômico 74 com orbital 5d incompleto. Nos sistemas teluretos geralmente as faixas de formação de vidro dos compostos contendo WO_3 são maiores do que dos boratos e silicatos. O óxido de tungstênio (WO_3) não pode ser considerado um modificador. O número de coordenação do tungstênio é seis em sistemas teluretos. Vidros de óxido de telureto e tungstênio mostram uma baixa capacidade de

cristalização, resistência química e contra raios X, raios- γ e boa propriedade semicondutora. Na Figura 8 temos uma representação do modelo da rede vítrea de óxido de telúrio e tungstênio.

Figura 8- Modelo da rede de vidro binário de óxido de telúrio e tungstênio. As setas indicam quebra da ligação.



Fonte: [21]

Metais pesados com orbital d vazio, tal como o bismuto podem ser incorporados em vidros teluretos. Recentemente, o interesse de pesquisa em vidros de óxido de bismuto aumentou devido à sua propriedade óptica não linear e também devido a potencial substituição do chumbo. O óxido de bismuto (Bi₂O₃) é considerado um formador condicional, contudo melhora as propriedades físicas e ópticas do vidro [22], sendo observado em dois estados de oxidação. O íon Bi³⁺ tem alta polarizabilidade [23] [24] devido ao par de elétrons isolados 6s², e atua como modificador da rede (doador). O íon Bi⁵⁺ atua como um formador na rede (receptor) [25] [26].

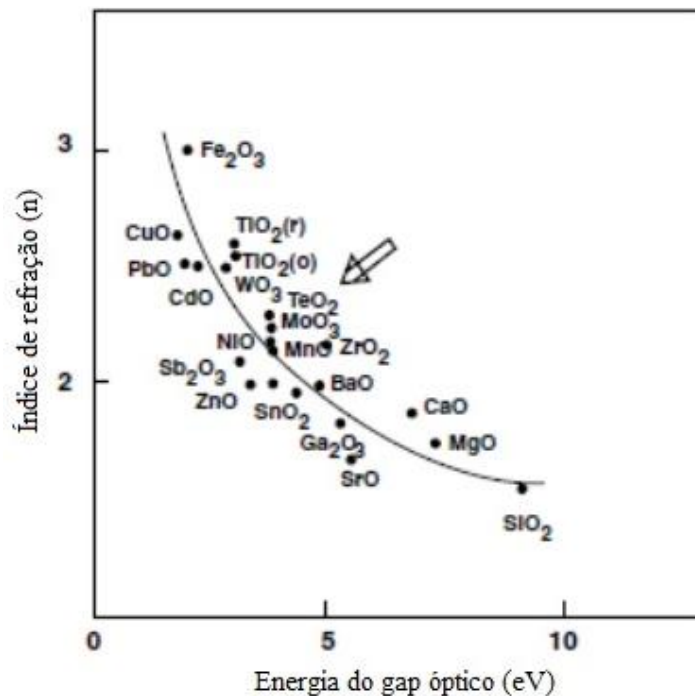
1.3 Índice de refração

Os fótons podem interagir com os materiais na medida em que deslocam suas cargas elétricas. A interação entre uma onda eletromagnética e o material é governada pelo índice de refração do material. O índice de refração (n) é uma função da frequência da luz, normalmente diminuindo à medida que o comprimento de onda (λ) da radiação incidente no material

aumenta. Esta alteração do índice de refração com o comprimento de onda é conhecida como dispersão.

O comportamento óptico e eletrônico dos semicondutores depende principalmente do gap de energia e do índice de refração. A energia do gap óptico fornece informações acerca da estrutura de bandas do semiconductor e o índice de refração está relacionado com a transparência para os fótons incidentes no material.

Figura 9: Índice de refração em função do gap de energia E_g .

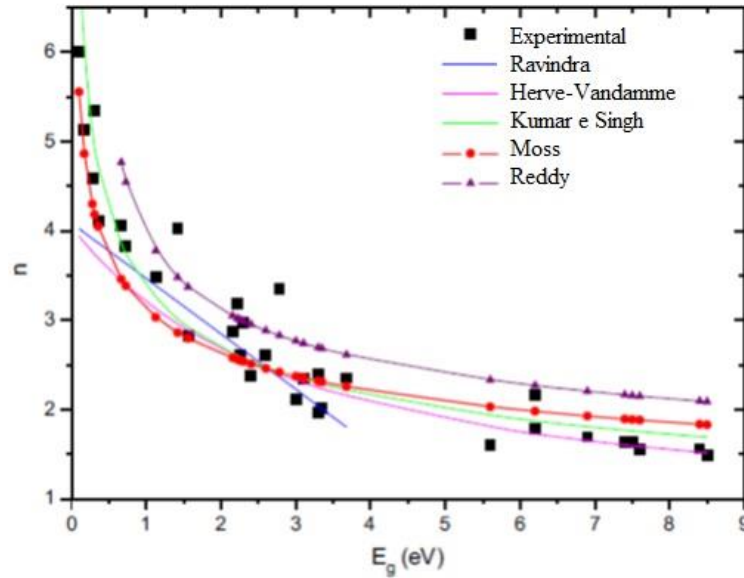


Fonte: Dimitrov (1996) [27]

Vários trabalhos já foram realizados na tentativa de correlacionar o índice de refração com o valor do gap óptico [28]. Na literatura já é conhecida a tendência do índice de refração aumentar com a diminuição do valor do gap óptico como podemos observar na Figura 9 onde temos a relação entre o índice de refração e o gap de energia (E_g) para alguns compostos. Na Figura 10, temos também a relação entre o índice de refração e o gap de energia, onde os quadrados representam os dados experimentais para semicondutores e as linhas representam as aproximações teóricas de Ravindra [29], Herve-Vandamme [30], Kumar e Singh [31], Moss

[32] e Reddy [33]. De acordo com a Figura 10, as relações propostas apresentam a mesma tendência, exceto a relação de Ravindra.

Figura 10- Índice de refração de semicondutores em função do gap óptico.



Fonte: Tripathy (2015) [28]

Tripathy [28] também estabeleceu relações empíricas para o cálculo do índice de refração que podem ser utilizadas inclusive em compostos ternários. Tripathy propôs que o índice de refração é exponencialmente decrescente com o aumento do gap óptico e ajustou os parâmetros com a finalidade de obter o menor desvio em comparação com dados experimentais:

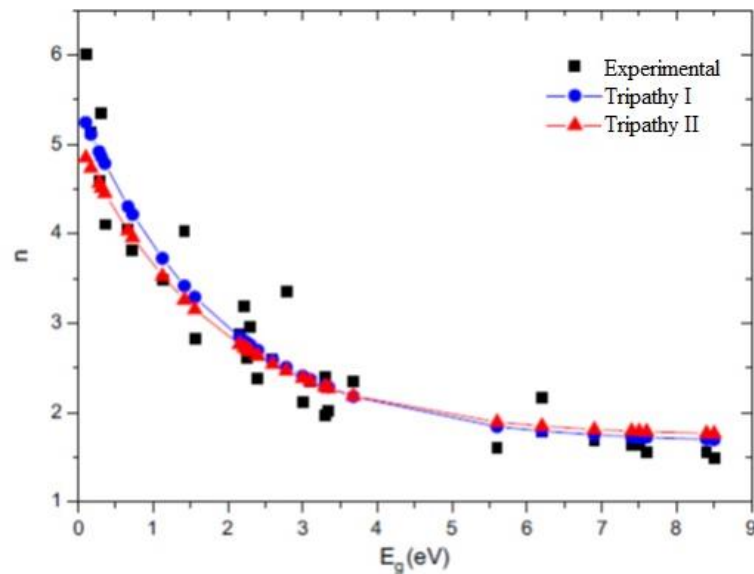
$$n = n_0 + n_1 e^{-\frac{E_g}{\mu}} \quad (2)$$

e

$$n = n_0 [1 + \alpha e^{-\beta E_g}] \quad (3)$$

A aplicação das relações propostas por Tripathy estão apresentadas na Figura 11. Podemos observar que ambas relações fornecem uma boa aproximação para o valor do índice de refração se o valor do gap de energia for conhecido para uma ampla gama de semicondutores.

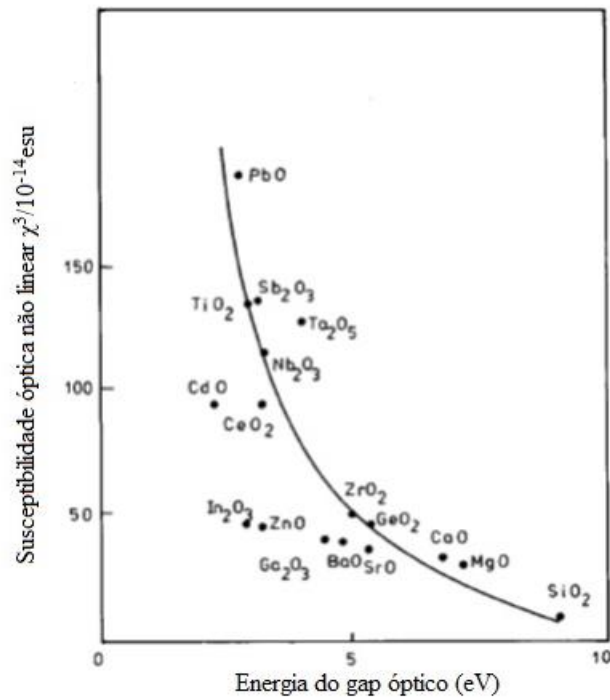
Figura 11- Índice de refração em função do gap óptico. Uma comparação entre os dados experimentais e os resultados empíricos.



Fonte: Tripathy (2015) [28]

O índice de refração não-linear aumenta com o aumento do índice de refração linear e a diminuição do gap de energia. Materiais que possuem altos índices de refração lineares e não lineares possuem pequenos gap de energia, como apresentado na Figura 12. Esse comportamento depende da polarizabilidade dos íons do material. Uma alta polarizabilidade dos íons leva a uma alta polarizabilidade de toda a molécula e facilita a distorção da densidade eletrônica na presença de um campo elétrico forte. A relação entre o índice de refração e o gap de energia pode ser explicado também com base na teoria de metalização proposta por Herzfeld. Na teoria de Herzfeld a condição para prever o caráter não metálico ou metálico é dada pela relação entre a refratividade molar (R_m) e o volume molar (V_m). Se a relação é tal que $\frac{R_m}{V_m} < 1$ temos um não-metal; e se $\frac{R_m}{V_m} \geq 1$ temos um metal. A refratividade molar está diretamente ligada ao índice de refração e à polarizabilidade. Polarizabilidade é a facilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula. O índice de refração quantifica o grau de interação do campo elétrico da radiação com o material, ao distorcer a nuvem eletrônica do mesmo. Dessa forma a refratividade molar fornece uma medida do grau de polarizabilidade das moléculas e depende também do tipo de ligações presentes no material.

Figura 12: Índice de refração não linear em função do gap de energia E_g .



Fonte Dimitrov (1996) [27].

Um grande valor da relação $\frac{R_m}{V_m}$ sugere que a largura de ambas as bandas de valência e de condução também é grande, resultando num intervalo de banda estreita, ou seja, um aumento na relação $\frac{R_m}{V_m}$ ou metalização acompanha a diminuição do intervalo de banda de energia. Duffy [34] sugeriu que existe uma boa correlação entre o gap de energia dos óxidos e sua refratividade molar:

$$E_g = 20 \left(1 - \frac{R_m}{V_m} \right)^2 \quad (4)$$

De acordo com a equação de Lorentz-Lorentz, a equação acima pode ser reescrita como:

$$1 - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \left(\frac{E_g}{20} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

onde n_0 é o índice de refração linear. Com base nas equações podemos relacionar o critério de metalização $\frac{R_m}{V_m}$ de um óxido com o índice de refração linear ou o gap de energia. Na Tabela 1 temos os valores do índice de refração linear, gap de energia, índice de refração não linear e critério de metalização para vários óxidos simples.

Tabela 1: índice de refração linear, gap de energia, índice de refração não linear e critério de metalização.

Óxido	Índice de refração (n)	Energia do gap (eV)	Índice de refração não linear $n_2 \times 10^{14}$ (esu)	Critério de metalização	
				$1 - (n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2)$	$(E_g/20)^{1/2}$
Li ₂ O	1.644	---	30.6	0.64	---
CuO	2.63	1.95	---	0.34	0.31
MgO	1.736	7.30	29.8	0.60	0.60
CaO	1.838	6.80	32.4	0.56	0.58
SrO	1.810	5.30	35.1	0.57	0.51
BaO	1.980	4.80	39.0	0.51	0.49
ZnO	2.008	3.40	42.8	0.50	0.41
CdO	2.49	2.30	95.2	0.37	0.34
B ₂ O ₃	1.64	---	4.8	0.64	---
Al ₂ O ₃	1.760	---	16.9	0.59	---
Ga ₂ O ₃	1.952	4.40	40.9	0.52	0.47
In ₂ O ₃	---	2.80	43.3	---	0.37
Sc ₂ O ₃	---	5.40	---	---	0.52
Y ₂ O ₃	1.92	---	27.1	0.53	---
SiO ₂ (q)	1.544	9.05	9.8	0.69	0.67
GeO ₂	1.65	5.40	45.0	0.64	0.52
SnO ₂	1.997	3.80	---	0.50	0.44
PbO	2.51	3.80	185.0	0.36	0.37
TiO ₂ (a)	2.554	---	---	0.35	---
		3.00	132.0	---	0.39
TiO ₂ (r)	2.616	---	---	0.34	---
ZrO ₂	2.12	5.00	49.3	0.46	0.50
CeO ₂	---	3.20	93.7	---	0.40
Sb ₂ O ₃	2.087	3.25	134.4	0.47	0.40
Bi ₂ O ₃	---	2.80	54.5	---	0.37
V ₂ O ₅	---	2.80	---	---	0.37
Nb ₂ O ₅	---	3.40	114.4	---	0.41
Ta ₂ O ₅	---	4.0	127.8	---	0.45
TeO ₂	2.27	3.79	---	0.42	0.44
MoO ₃	2.21	3.80	---	0.44	0.44
WO ₃	2.50	2.70	---	0.36	0.37
MnO	2.16	3.80	---	0.45	0.44
Fe ₂ O ₃	3.01	2.0	---	0.27	0.32
CoO	---	2.70	---	---	0.37
NiO	2.1818	3.80	---	0.44	0.44

Fonte: [27].

O estudo das propriedades dielétricas dos vidros é de fundamental importância quando esses materiais são utilizados, por exemplo, em elementos capacitivos ou como isolantes. Suas aplicações podem ser definidas de acordo com o valor da constante dielétrica, do fator de perda dielétrica e da rigidez dielétrica. Em um capacitor é de interesse altos valores de permissividade do material dielétrico. São consideradas também as variações nas propriedades dielétricas com a frequência, intensidade de campo, temperatura, umidade e níveis de radiação.

Em materiais dielétricos as ligações têm um certo grau de elasticidade. Ao aplicar um campo elétrico externo as moléculas de um dielétrico tendem a tornar-se dipolos elétricos, o que resulta na formação de momentos de dipolo induzidos e, portanto, polarização (P). Uma onda de luz compreende campos elétricos e magnéticos, que variam senoidalmente na faixa de frequências de 10^{13} - 10^{17} Hz. O movimento de partículas carregadas em um meio dielétrico quando um feixe de luz é passado através dele é, portanto, oscilatório, e as partículas formam dipolos oscilantes. Como o efeito do campo elétrico é muito maior que o efeito do campo magnético, o último pode ser ignorado. Como os elétrons têm uma massa menor que os íons, é o movimento do primeiro que é significativo em altas frequências ópticas (regiões UV e VIS do espectro). Os dipolos elétricos oscilam na mesma frequência do campo elétrico incidente e modificam a maneira como a onda se propaga através do meio.

O deslocamento elétrico D , que é uma quantidade vetorial, medida em C/m^2 é definida como:

$$D = \epsilon E \quad (6)$$

onde ϵ é a permissividade do material. D está relacionado com a polarização (P) através da seguinte relação:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (7)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo medida em F/m. A constante dielétrica (κ):

$$\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (8)$$

está relacionada com o índice de refração (n) na forma:

$$n = \sqrt{\kappa} \quad (9)$$

assim podemos escrever

$$n^2 - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (10)$$

A oscilação da onda eletromagnética resulta em oscilação do momento de dipolo induzido que, por sua vez, resulta na geração de luz com frequências diferentes da radiação incidente. Como a não-linearidade óptica é causada pela polarização eletrônica do material por exposição a campos elétricos intensos, a polarizabilidade é uma das propriedades mais importantes que regem a resposta de não-linearidade do material. O índice de refração e a polarização podem ser escritas em função da suscetibilidade χ :

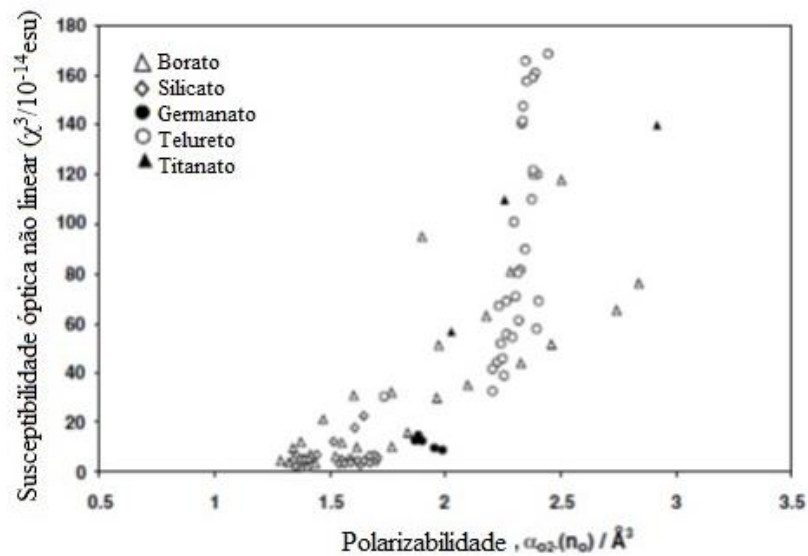
$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \dots \quad (11)$$

e

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E + \dots] \quad (12)$$

Na Figura 13 temos a relação entre a susceptibilidade óptica não linear e a polarizabilidade para alguns tipos de matrizes, onde os vidros teluretos se destacam pelo alto valor de susceptibilidade óptica não linear em comparação as matrizes de vidros boratos, silicatos, germanatos e titanatos. Existem vários mecanismos de polarização em vidros, que incluem a polarização eletrônica, atômica, dipolar e interfacial. Por exemplo, a eletrônica é o deslocamento da nuvem de íons de elétrons de valência dentro de um material em relação ao núcleo positivo.

Figura 13: Susceptibilidade óptica não linear em função da polarizabilidade



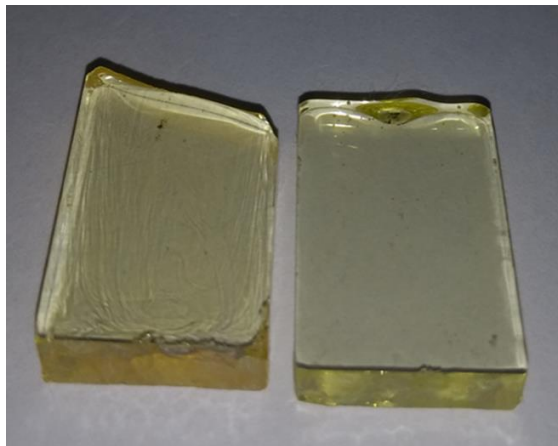
Fonte: [9]

O comportamento dielétrico de sólidos amorfos em baixos valores de temperatura apresenta significativa diferença em relação aos sólidos cristalinos, devido a sua estrutura de rede desordenada. Por exemplo, a absorção acústica e dielétrica são fortemente aumentadas em sólidos amorfos em comparação com aqueles valores de cristais, e um grande pico de absorção é encontrado perto da temperatura de nitrogênio líquido em diversos tipos de vidros.

1.4 Defeitos em vidros

Vários tipos de defeitos são relatados na literatura na produção de vidros. Esses defeitos provocam perdas substanciais no desempenho dos materiais em sistemas ópticos. Os defeitos mais comuns são estrias químicas e físicas, bolhas, trincas e separação de fases; e variam em quantidade e dimensão de acordo com o processo de fusão e recozimento.

Figura 14- À esquerda uma amostra com estrias e à direita uma amostra livre de estrias.



Fonte: Próprio autor.

Segundo West [35] a fonte de estrias físicas em vidros fluoretos de metal pesado é a flutuação na convecção, já que esses tipos de vidros são instáveis a gradientes de temperatura verticais e de superfície. Para evitar a convecção, é necessário obter homogeneidade da temperatura em toda amostra, que pode ser afetada pela capacidade térmica do cadinho e do molde. West observou que a falta de homogeneidade devido à volatilização na superfície do fundido também pode gerar defeitos em vidros fluoretos. Também constatou nas suas amostras fluxos de defeitos com dois vórtices, uma região central mais estática de fluxo vertical a partir da base e ligeira turbulência perto da superfície no centro. Concluiu em seu trabalho que o gradiente de temperatura deve ser removido ou invertido.

Segundo Jensen [36] as estrias físicas são devido a diferença na taxa de resfriamento e as estrias químicas tem origem na diferença de composição química e / ou estado redox no fundido. Concluiu que um processo que melhora a qualidade óptica dos vidros é a agitação mecânica do fundido na temperatura de fusão. Essa técnica visa o aumento na taxa de homogeneização e a diminuição da dimensão das estrias. Cada temperatura e duração de fusão

corresponde a um determinado comprimento de difusão. O comprimento de difusão x_i está relacionado com a duração da fusão (t_i) na temperatura de fusão através da equação [37]:

$$x_i = c_i t_i^{1/2} \quad (13)$$

onde c_i é uma constante específica do componente que depende da composição química do material fundido e da viscosidade do material e, portanto, da temperatura do material. Contudo, mesmo um vidro exposto a um grande período de difusão pode conter grandes estrias. Portanto a técnica consiste em aplicar a agitação mecânica no início da homogeneização, fazendo com que as grandes estrias sejam inicialmente convertidas em menores, que podem posteriormente serem equilibradas por difusão.

Segundo Subbotin [38] outro fator que pode produzir defeitos em vidros é a diferença substancial dos raios iônicos dos materiais multicomponentes, fato esse que diminui a difusão, sendo necessário um aumento do tempo de fusão. Ele concluiu também que o aumento da temperatura com a finalidade de diminuir a viscosidade do fundido em determinadas amostras não é um procedimento viável devido a evaporação dos componentes.

Mandal [39] verificou que a homogeneidade de suas amostras foram melhoradas utilizando radiação de micro-ondas na fusão. Averiguou também que uma maior perda de material por volatilização ocorre no vidro fundido no forno convencional. Sugeriu então o uso de fornos híbridos para melhoria da qualidade das amostras, economia de energia e otimização do tempo de produção.

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

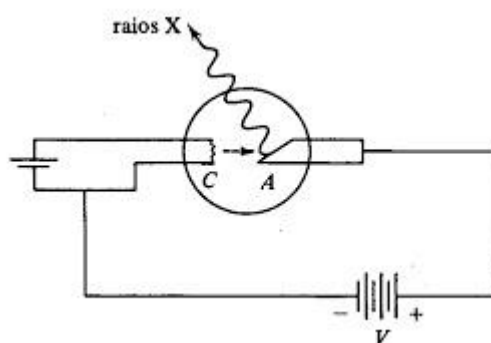
2.1 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia ($>10^2$ eV), comprimentos de onda curtos ($< 10^{-8}$ m) e sua interação com a matéria fornece informações, por exemplo, do caráter cristalino ou não do material analisado; e foi utilizado para verificação da propriedade amorfa (ou cristalina) das amostras.

Os raios X podem ser produzidos por dois processos: os raios X de freamento, que apresentam um espectro contínuo de energias ou raios X característicos ou de fluorescência, que apresentam um espectro de linhas, com energias bem definidas. No processo de geração de raios X característicos os elétrons colidem com os elétrons dos átomos do material do ânodo e podem removê-los se a energia cinética destes for maior ou igual à energia de ligação dos elétrons do material. Dessa forma uma vacância é produzida e elétrons de camadas mais externas podem ocupá-la e o excesso de energia é emitido em forma de fótons de raios X.

Os raios X de freamento são produzidos em um tubo no qual temos um filamento que é aquecido (cátodo C) e emite elétrons que, por sua vez, são acelerados por uma diferença de potencial (V) entre os eletrodos. Assim, quando esses elétrons atingem o alvo metálico (A), produzem os raios X, como ilustrado na Figura 15.

Figura 15- Esquema de um tubo emissor de raios X.



Fonte: [40]

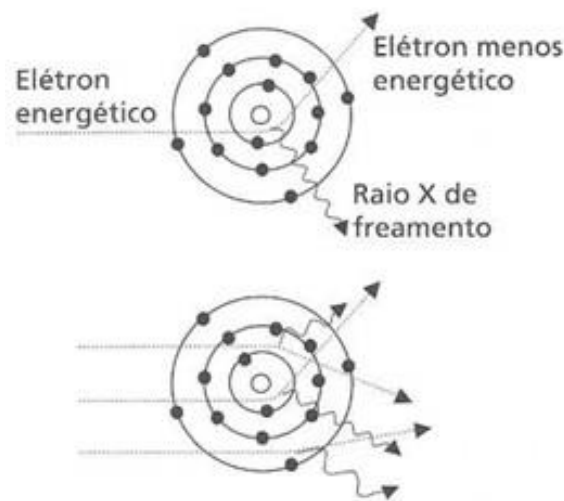
Um fóton de raio X de radiação de freamento é emitido quando um elétron sofre uma desaceleração brusca devido a força de atração do campo coulombiano do núcleo dos átomos do alvo. Quanto mais perto do núcleo o elétron passa, maior será o freamento e a energia do fóton emitido, ou seja, os elétrons que se aproximam dos núcleos geralmente perdem boa parte de sua energia, emitindo fótons de raios X, como ilustrado na Figura 16. A energia do fóton

(E_f) não depende do material do alvo, mas sim da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos:

$$E_f = eV = K(\text{elétron}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (14)$$

onde $K(\text{elétron})$ é a energia cinética do elétron ao atingir o alvo; ν é a frequência e λ é o comprimento de onda da radiação X.

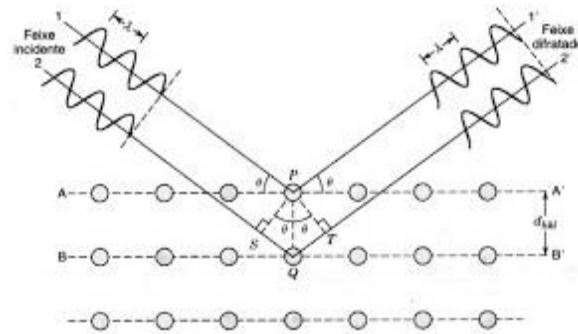
Figura 16: Fóton de raios X de radiação de freamento



Fonte: [41]

A difração é um fenômeno que ocorre, por exemplo, quando uma onda eletromagnética atinge uma rede atômica regularmente espaçada, que dispersa a onda. Os raios X possuem um comprimento de onda da ordem de alguns Angstroms, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal. Os átomos em um cristal se comportam como uma rede de difração tridimensional para os raios X.

Figura 17- Representação de um plano de átomos



Fonte: [5]

Considerando que um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente com comprimento de onda λ , representado pelos raios 1 e 2 na Figura 17; incida sobre os planos em um ângulo θ . A condição para que haja a difração é:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (15)$$

onde θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos, λ o comprimento de onda da radiação e n é a ordem da reflexão (um número inteiro). A equação acima representa a Lei de Bragg onde

$$d = \frac{1}{|H_{hkl}|} \quad (16)$$

e h , k e l são os índices de Miller. As ondas difratadas com o mesmo ângulo por átomos de planos diferentes estarão em fase se a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimento de onda e dessa forma teremos uma interferência construtiva.

Para realização das medidas em laboratório a amostra é pulverizada, onde inúmeras partículas com orientações aleatórias garantem que algumas estarão orientadas de forma a produzir a difração. A amostra é rotacionada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo θ é varrido.

A partir do difratograma obtido pode ser feita a comparação com a base de dados, e, dessa forma a estrutura cristalina da amostra pode ser identificada. Informações acerca do tamanho e geometria da célula unitária das amostras podem ser obtidas a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que a intensidade dos picos está relacionada com o arranjo dos átomos no interior da célula unitária.

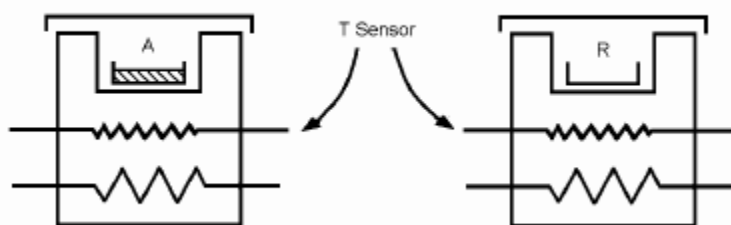
2.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Calorimetria diferencial exploratória é uma técnica de análise térmica que fornece informações qualitativas e quantitativas com relação a mudanças físicas e químicas que ocorrem em uma determinada amostra com a variação de temperatura. Essa técnica possibilita o uso de amostras nas mais variadas formas como filmes, pós, soluções e fibras. É uma técnica que pode ser utilizada para a avaliação da estabilidade e pureza do material, realizar comparação, caracterização entre outras finalidades.

A análise dos resultados da técnica de DSC possibilita a determinação dos valores das temperaturas em transformações endotérmicas, exotérmicas e transições de segunda ordem como: temperatura de transição vítrea T_g , temperatura de cristalização T_x e temperatura de fusão T_m , além de medidas quantitativas do calor específico e do calor de fusão.

Utiliza-se juntamente com o DSC a técnica de análise termogravimétrica; o que possibilita obter informações acerca da volatilização dos componentes com relação a alteração na massa da amostra que podem ocorrer durante os processos térmicos. Existem dois tipos de equipamentos de DSC. Nos equipamentos de DSC por fluxo de calor os porta-amostra/referência estão sob uma plataforma de um disco de constantan com termopares fixos do lado de baixo do disco. O sinal de qualquer transformação ocorrendo durante o processo de aquecimento é medido com termopares como uma diferença de potencial elétrico e processado em fluxo de calor pelo equipamento, de acordo com as propriedades térmicas do suporte de amostra.

Figura 18- Diagrama de aquecedores de um sistema térmico diferencial (DSC)



Fonte: [42]

O método de análise diferencial do DSC é baseado na medida da diferença entre os valores de uma referência e da amostra. A amostra (A) e a referência (R) são mantidas isotermicamente por aquecedores individuais, como podemos observar na Figura 18. A

comparação da variação de temperatura entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento é feito pelo sistema de controle que aumenta a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico, mantendo a referência e a amostra com a mesma temperatura. Quando a variação da entalpia de uma reação é > 0 , o aquecedor da amostra é energizado e um sinal correspondente é obtido. Para uma mudança exotérmica (< 0), o aquecedor de referência é energizado para equilibrar a amostra, fornecendo um sinal na direção oposta. Dessa forma as áreas sob os picos são proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada processo. No caso da temperatura de transição vítrea a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sim.

Geralmente são utilizadas amostras entre 5 e 20 mg, e uma taxa de aquecimento entre 5 e 20°C/min. São utilizadas placas de vários materiais como alumínio, cobre, ouro, grafite ou platina. As placas podem ser herméticas, não herméticas ou abertas; dependendo da amostra estar no estado sólido, líquido ou gasoso e da finalidade desejada.

Quando a amostra é submetida a um programa de aquecimento, a taxa de calor na amostra é proporcional a capacidade térmica (C_p). Praticamente qualquer processo químico/físico envolve uma mudança no valor da C_p da amostra, que pode ser detectada pelo deslocamento da linha de base de uma posição para outra. As curvas DSC registram a entrada de calor diferencial para a amostra, expressa como a taxa de aquecimento em joule por segundo ou caloria por segundo versus temperatura.

Os valores das temperaturas podem ser determinados no ponto de mudança na inclinação da curva nos processos endotérmico e exotérmico. Sendo assim, um pico de DSC pode ser caracterizado por suas temperaturas de início, máxima e final. Os pontos de início e final de pico podem ser determinados como a interseção das tangentes à curva, para as temperaturas correspondentes. A determinação das temperaturas associadas ao início e fim do pico de fusão depende da cinética da reação e da condutividade térmica do porta-amostras. Devido a esses fatores, um aumento da taxa de aquecimento tende a deslocar o pico de fusão para temperaturas mais altas. Os picos de DSC associados a reações endotérmicas ou exotérmicas dependem da taxa. A taxa de reação no ponto de fusão depende da taxa de aquecimento usada no experimento. Se a taxa de aquecimento no DSC for alta, devido à limitada condutividade térmica no dispositivo, o sinal de calor detectado pelo equipamento pode estar a uma temperatura mais alta do que aquela em que os cristais realmente se fundiram.

Geralmente os picos de fusão de DSC de compostos metálicos que fundem congruentemente são suficientemente nítidos que nenhuma diferença significativa entre o início, o máximo e o ponto final pode ser observada. Contudo, em vidros, os picos de fusão

DSC são alargados. A largura do pico é influenciada pela taxa de aquecimento, condutividade térmica e massas da amostra e composição da amostra. A variação na composição de vidros multicomponentes pode favorecer a formação de várias fases e até falta de homogeneidade na amostra, o que poderia explicar um pico de fusão alargado.

Em vidros mais simples geralmente são observados picos de fusão mais estreitos, principalmente do lado de maior temperatura, sendo assim assimétricos. Em vidros multicomponentes mais complexos geralmente é observado que o lado de maior temperatura do pico de fusão, ou seja, após o máximo, o sinal declina mais lentamente em direção a linha de base, e assim observamos o alargamento do pico. Este comportamento pode ser explicado pela fusão contínua de cristais durante a parte final, o que amplia o pico de fusão do DSC.

2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As propriedades ópticas de um sólido são determinadas pela interação entre o sólido e o campo elétrico da onda eletromagnética. A absorção óptica é consequência da interação do material com a energia da onda eletromagnética através da absorção de fótons por estruturas de rede ou elétrons, onde essa energia transferida pode ser conservada ou reemitida. Dados da absorção de rede (fônon) podem fornecer informações sobre as vibrações atômicas envolvidas, e a absorção normalmente ocorre na região do infravermelho (IR) do espectro. Os níveis de energia associados à transição eletrônica interbandas fornecem informações sobre os estados eletrônicos do material.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica não destrutiva, que explora a interação entre a radiação eletromagnética no comprimento de onda do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) e a matéria. É uma técnica baseada nos modos vibracionais de moléculas, átomos e íons em uma rede, e permite o estudo das propriedades estruturais e químicas dos materiais.

O espectroscópio é composto por um interferômetro de dois feixes que foi desenvolvido originalmente por Michelson. A radiação é transmitida para a amostra através do interferômetro antes de atingir o detector. Um interferograma é um sinal produzido como uma função da mudança de comprimento da trajetória entre dois feixes, baseado nos processos de interferência construtiva e destrutiva devido a passagem de ambos feixes pela amostra. Os dois domínios de distância e frequência são tratados pelo sistema através do processo matemático da transformada de Fourier, a qual origina o gráfico de intensidade de absorção (ou transmissão) em função dos números de onda.

A energia vibracional das moléculas está associada as oscilações dos seus átomos constituintes. A frequência de vibração depende das forças exercidas pelos átomos entre si. As energias dos estados vibracionais das moléculas são bem maiores do que a energia térmica $kT = 0,026 \text{ eV}$ a temperatura ambiente. Dessa forma as moléculas tendem a se encontrar no estado vibracional de menor energia.

Nos modos normais os átomos vibram na mesma frequência e em fase, e são característicos dos materiais, dependendo da sua composição e de seu arranjo estrutural. Uma molécula com N átomos possui $3N$ graus de liberdade. Eliminando os graus que são referentes a liberdade translacional e rotacional, temos $3N-6$ graus de liberdade vibracionais para moléculas não lineares e $3N-5$ graus de liberdade para moléculas lineares.

A absorção no infravermelho ocorre quando a diferença entre dois estados vibracionais da molécula estão em ressonância com a radiação eletromagnética. Os níveis de energia são dados por:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hf, \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (17)$$

onde f é a frequência de vibração e v é o número quântico vibracional. Para transições entre estados vibracionais, v deve variar, e a energia do fóton associado a essa transição é hf . O espaçamento entre níveis vibracionais adjacentes é dado por:

$$\Delta E_{v,v+1} = hf \quad (18)$$

e as transições entre estados vibracionais são da ordem de 0,2 eV.

Os picos que aparecem no espectro de absorção correspondem à frequência de vibração da amostra na qual o momento de dipolo da molécula sofre uma alteração e a absorção da radiação é ativa. O momento de dipolo de uma molécula é devido a assimetria de cargas, causada pela diferença da eletronegatividade dos seus constituintes. Para ser ativa no infravermelho, deve ocorrer uma variação do momento dipolar da molécula durante a vibração. Quanto maior a alteração do momento dipolar, maior a absorção. As moléculas simétricas tais como H_2 e O_2 não possuem espectro vibracional, ou seja, não são ativas no infravermelho por não possuírem um momento dipolar elétrico.

A estrutura química da amostra é diretamente relacionada a posição da banda em relação ao número de onda, no espectro de infravermelho. Sendo assim, ao analisar os espectros podemos identificar os grupos funcionais presentes no material, de acordo com a posição dos picos, já que esses tendem a absorver no mesmo número de onda mesmo em diferentes composições.

O espectro de infravermelho pode ser plotado em absorbância ou transmitância versus número de onda. Para uma análise quantitativa, usa-se o espectro em absorbância, já que, segundo a Lei de Beer, a intensidade dos picos é linearmente proporcional a concentração das moléculas na amostra. No caso de uma análise qualitativa da posição, largura e intensidade relativa dos picos, podemos utilizar o espectro em transmitância. A relação entre a absorbância e a transmitância é dada por:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (19)$$

2.2.1 Energia do gap óptico

Os materiais podem absorver parte da radiação. A perda da intensidade da onda que passa pelo meio absorvente é proporcional a sua espessura. A intensidade do feixe de fótons diminui de forma exponencial com a profundidade de penetração. A relação entre a fração da luz que atravessa a amostra (I), a intensidade incidente (I_0), a espessura da amostra (d) e o coeficiente de absorção é dado por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (20)$$

O coeficiente de absorção (α) foi determinado através da seguinte relação:

$$\alpha = 2,303 \left(\frac{A}{d}\right), \quad (21)$$

onde d é a espessura da amostra e A é a absorbância.

Os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução pela absorção de um fóton com energia maior que o gap, gerando um aumento no coeficiente de absorção (α); a mudança rápida em α versus v é chamada de borda de absorção fundamental e a energia correspondente é definida como a energia do gap óptico. A energia do gap óptico (E_{opt}) é obtida através da interseção da inclinação da parte linear do gráfico de $\alpha hv^{1/2}$ no eixo y versus hv no eixo x considerando a seguinte expressão:

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{2}} = B(hv - E_{opt}), \quad (22)$$

onde B é uma constante e hv é a energia do fóton.

A análise da borda de absorção possibilita obter informações sobre as estruturas de bandas e gap de energia (E_g) de materiais não cristalinos. Existem dois tipos de transições

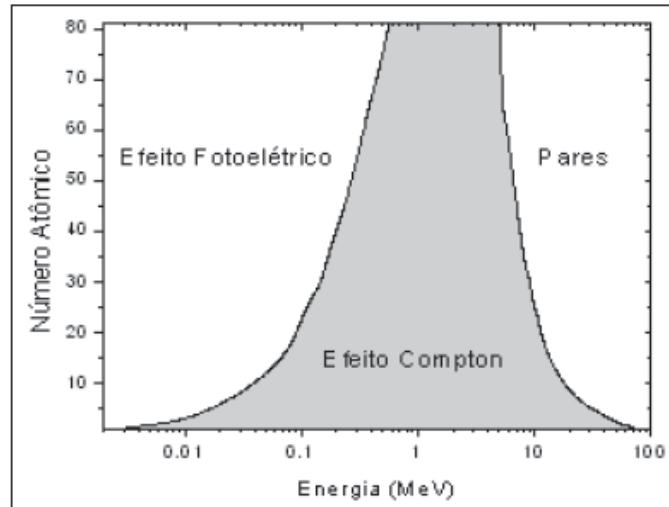
ópticas na borda de absorção fundamental de semicondutores - transições diretas e indiretas, ambas envolvendo interação de uma onda eletromagnética com um elétron na banda de valência, que é então elevado para a banda de condução. Para a transição óptica direta, o vetor de onda do elétron permanece inalterado. Para a transição indireta, a interação com vibrações de rede ocorre, e o momento é alterado por um fônon. A transição indireta acontece quando o mínimo da banda de condução está em diferentes partes do espaço k do máximo da banda de valência. O gráfico de $\ln(\alpha)$ contra a energia do fóton, $h\nu$ é linear para a região de absorção próxima à borda de absorção fundamental.

A transparência de um material amorfo pode ser explicada com base na sua estrutura de bandas. O material possui uma banda de valência preenchida, uma banda vazia de condução e uma banda proibida entre elas. A transparência ocorre quando as energias de fótons na faixa visível (VIS) são insuficientes para excitar um elétron através da região de energia proibida. A coloração em vidros é causada geralmente pela presença de átomos de impurezas. As impurezas fornecem elétrons não ligados e que, portanto, estão disponíveis para absorver e espalhar radiação quando suas transições estão dentro do intervalo visível do espectro.

2.5 Radiação gama

Os raios gama são ondas eletromagnéticas de alta frequência e energia ($>10^4$ eV), com alto poder de penetração na matéria sendo um tipo de radiação ionizante. Sua grande penetração é devido ao fato da probabilidade de não interação com os átomos da amostra. Sua energia corresponde à diferença entre dois níveis de energia nuclear. Os principais processos de transferência de energia e ionização são o efeito fotoelétrico, efeito Compton e a criação de par elétron-pósitron. A probabilidade de que ocorra algum desses processos está relacionada a energia do fóton, densidade da amostra e número atômico dos átomos constituintes. Em energias mais baixas o efeito fotoelétrico predomina, enquanto que em energias mais altas a produção de pares prevalece, como apresentado na Figura 19.

Figura 19- Faixa de predominância dos tipos de interação de fótons com a matéria.



Fonte: [43]

No efeito fotoelétrico, o fóton retira do átomo um elétron ligado, geralmente das camadas K e L e a energia do fóton é transferida para o meio. O efeito Compton é o espalhamento do fóton por um elétron livre do meio, a energia do fóton incidente é dividida entre o elétron e o fóton espalhado, que se propaga em outra direção e com menor energia. A criação de pares é devido a conversão da energia do fóton em massa de repouso e energia cinética de um par elétron-pósitron; para que esse efeito ocorra é necessário que o fóton possua no mínimo energia equivalente a duas massas de repouso do elétron (1,022MeV) de acordo com a seguinte relação:

$$E = h\nu = 2m_e c^2 + K_1 K_2. \quad (23)$$

A irradiação de raios gama pode alterar a estrutura da matriz vítrea, até mesmo promover o deslocamento de átomos por espalhamento elástico; resultando em mudanças nas propriedades ópticas, físicas e elétricas. Mesmo uma pequena dose de radiação pode ter efeito significativo sobre as propriedades, dependendo do tipo e composição do vidro.

A interação da radiação com a matéria é um fenômeno complexo, sendo assim o conhecimento da estrutura antes e depois da irradiação é de grande importância para a compreensão do seu efeito na estrutura dos vidros. Vidros que contém óxidos de metais pesados possuem maior resistência à radiação.

Como consequência da radiação ionizante, alguns elétrons se movem através da rede, e podem ser presos por falhas pré-existentes na estrutura de vidro ou serem recombinados com buracos. Se os átomos de oxigênio não-ponte no vidro perdem elétrons, eles passam a aprisionar

um buraco. Como as transições eletrônicas desses defeitos frequentemente causam alta absorbância na região UV-VIS, tais defeitos são denominados de centros de cores.

2.6 Interferômetro de Michelson

O interferômetro de Michelson é um equipamento utilizado para medidas de comprimento de onda da luz, medidas de distâncias muito pequenas, na verificação da qualidade de superfícies de peças ópticas, na determinação do índice de refração entre outras aplicações. Seu funcionamento é baseado no princípio da superposição das ondas eletromagnéticas originárias de uma mesma fonte, que quando estão em fase produzem um máximo (ponto luminoso), e quando se encontram fora de fase produzem um mínimo (ponto escuro); formando as franjas de interferência.

No interferômetro podemos utilizar uma fonte de luz monocromática, coerente e colimada, no caso uma fonte de laser com um determinado comprimento de onda λ . A radiação então atravessa uma lente convexa e é dividida em dois feixes por um vidro semitransparente. O divisor de feixes é um vidro não absorvente cuja refletância e transmitância são de 50%. Os feixes da radiação que foram divididos são refletidos por dois espelhos (um fixo e um móvel) e reencontrados em um anteparo.

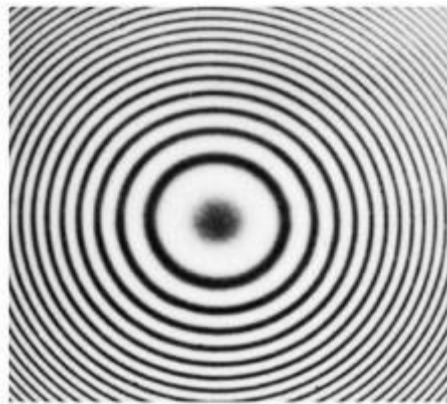
Quando os espelhos fixo e móvel estão equidistantes do divisor de feixe, os dois feixes estão perfeitamente em fase e interferem construtivamente. A intensidade do feixe resultante é a soma das intensidades dos feixes que passam para os espelhos fixo e móvel. Quando o espelho móvel é deslocado, temos uma diferença de trajetória entre os feixes provenientes dos espelhos fixo e móvel. Essa diferença é chamada de retardo. Cada vez que o retardo for um múltiplo inteiro de λ a interferência será construtiva.

Se o espelho móvel é deslocado de forma a produzir um retardo múltiplo de meio comprimento de onda, na recombinação, os feixes estarão fora de fase e interferem destrutivamente. Um deslocamento adicional do espelho móvel pode produzir um retardo múltiplo inteiro de λ e ocorre novamente uma condição de interferência construtiva.

Se o feixe inicial é estendido pela lente convexa, um padrão de franjas circular é produzido no anteparo, como indicado na Figura 20. A cada variação no caminho óptico do feixe refletido por um espelho em relação ao outro observamos a aparição ou colapso sucessivo de um anel circular no centro da figura de interferência. O diâmetro dos anéis é um máximo em zero de retardo e diminui conforme o retardo é aumentado.

A placa de vidro (amostra) para determinação do índice de refração, deve ser homogênea, com duas faces paralelas e polidas opticamente. A amostra deve possuir diâmetro maior que o diâmetro do feixe de luz e deve ser mantida no centro do feixe. Para a formação da figura de difração a amostra não pode possuir variações locais internas do índice de refração, nem diferenças de espessura ou seja, deve possuir superfícies totalmente paralelas; já que uma imperfeição ou uma combinação de imperfeições gera deformidade na figura de difração que pode ficar do tipo “contorno de um mapa” ou simplesmente um borrão.

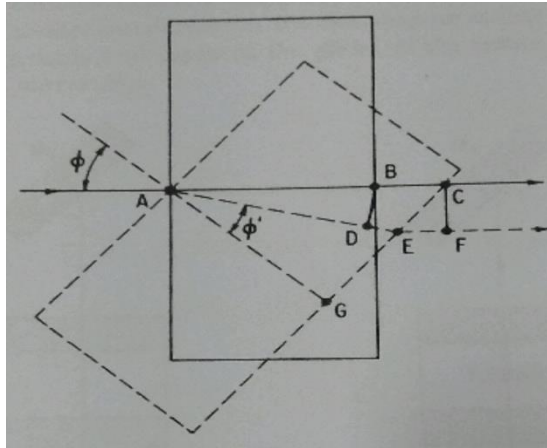
Figura 20- Representação das franjas de interferência



Fonte: [44]

Ao inserir uma placa de vidro no suporte do interferômetro para determinação do índice de refração n , as franjas de interferência serão deslocadas. O caminho óptico através da amostra é nt , onde t é a espessura da amostra. Como o feixe passa duas vezes pela amostra, a diferença de caminho óptico será $2(n - 1)t$. O número de linhas deslocadas (m) é $2(n - 1)t / \lambda$. Para medidas do índice de refração é considerada a geometria da Figura 20. A diferença de caminho a partir da figura é $nAE + EF - nAB + BC$, que podemos escrever de forma mais simplificada na forma $nDE + EF - BC$.

Figura 21- Determinação do índice de refração através do interferômetro de Michelson



Fonte [45]

Se o feixe luminoso passa duas vezes pela amostra, temos a diferença de caminho óptico:

$$2(nDE + EF - BC) = m\lambda, \quad (24)$$

Da geometria da figura podemos escrever:

$$2[n(AE - t) + (\sin\phi)(GC - GE) - (AC - t)] = m\lambda \quad (25)$$

e

$$nAE + (\sin\phi)(GC - GE) - AC = \frac{m\lambda}{2} + n - 1. \quad (26)$$

Colocando os termos em função de ϕ e ϕ' e utilizando a Lei de Snell chegamos a relação:

$$\sqrt{n^2 - \sin^2\phi} = \frac{m\lambda}{2t} - 1 + n + \cos\phi, \quad (27)$$

e finalmente a

$$n = \frac{(2t - m\lambda)(1 - \cos\phi) + (\frac{m^2\lambda^2}{4t})}{2t(1 - \cos\phi) - m\lambda}, \quad (28)$$

que é a relação utilizada no cálculo do índice de refração.

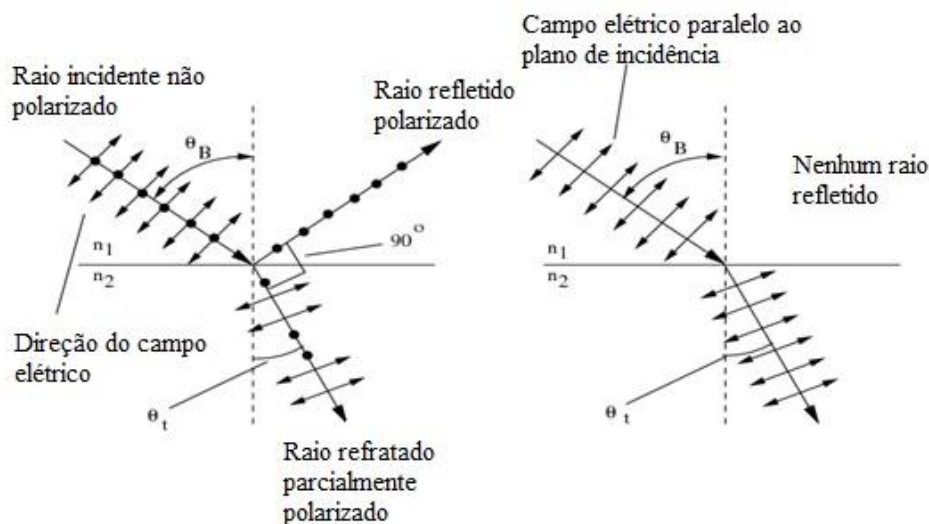
São realizadas várias medidas, com diferentes ângulos ϕ , obtendo diferentes valores de m , sendo assim calculados os valores de n para cada medida e por fim calculado o valor médio do índice de refração. O suporte da amostra é lentamente rotacionado, e é contado o número de vezes (m) que a figura de interferência retorna a sua posição inicial. Dessa forma o índice de refração (n) pode ser calculado dependendo da espessura da amostra (t) e do ângulo de

incidência (ϕ) através da expressão acima, onde λ é o comprimento de onda do laser utilizado. O termo $\left(\frac{m^2\lambda^2}{4t}\right)$ na equação acima pode ser desprezado no cálculo do índice de refração experimentalmente, visto que é um termo muito menor que os outros termos da equação.

2.7 Ângulo de Brewster

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um dielétrico geralmente uma parte é refletida e outra parte é refratada, dependendo do índice de refração do meio dielétrico e do ângulo de incidência. Para um determinado ângulo de incidência, onde ocorre que o ângulo de refração e o ângulo de reflexão formam 90° entre eles, é chamado de ângulo de Brewster ou ângulo de polarização. Na Figura 22 temos à esquerda a incidência de uma onda eletromagnética não polarizada e o respectivo raio refletido polarizado. À direita temos a incidência de uma onda polarizada paralelamente ao plano de incidência, que, no ângulo de Brewster não ocorre a reflexão.

Figura 22: Ângulo de Brewster ou ângulo de polarização



Fonte: [46]

Neste caso, a onda incidente atinge os elétrons do dielétrico e esses elétrons irradiam novamente a luz. A radiação de uma carga oscilante só é emitida em direções perpendiculares ao eixo do movimento. Portanto, quando a luz é puramente polarizada, não há luz para refletir quando os raios refletidos e refratados são ortogonais. O ângulo de Brewster depende dos

índices de refração dos meios ópticos envolvidos que podem ser relacionados de acordo com a Lei de Snell sendo:

$$n_1 \sin \theta_B = n_2 \sin \theta_t \quad (29)$$

e

$$\theta_B + \theta_t = 90^\circ \quad (30)$$

Temos que

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (31)$$

Dessa forma, a partir do ângulo de Brewster é possível determinar o índice de refração do dielétrico.

O dispositivo para medir o ângulo de Brewster é composto por um laser, um polarizador, um goniômetro e um fotodetector. O feixe de laser atravessa um polarizador e atinge a amostra que está sob o goniômetro, que é rotacionado em torno de um eixo paralelo a superfície. Quando é detectado um mínimo na intensidade luminosa, o ângulo de incidência é o ângulo de Brewster.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras

Os vidros dos sistemas ternários $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$ e $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - k\text{Bi}_2\text{O}_3$, apresentados na Tabela 2, foram preparados pelo método “melt-quenching” a partir dos seguintes óxidos na forma de pó: dióxido de telúrio – TeO_2 99% (Sigma-Aldrich), trióxido de tungstênio – WO_3 99% (Sigma-Aldrich), trióxido de bismuto- Bi_2O_3 99% (Aldrich) e trióxido de boro B_2O_3 99% (Sigma-Aldrich) em quantidades definidas estequiometricamente e aferidas usando uma balança eletrônica com uma precisão de 0,0001 g. Os componentes foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata, por cerca de 50 minutos. A mistura de 20g foi colocada em cadinho de platina e levada ao forno e aquecido a 900°C durante 50 minutos para fusão. Após o processo de fusão o líquido foi vertido em molde de aço inoxidável pré-aquecido a 330°C e tratadas por 5 horas. Após o tratamento térmico o forno foi desligado e esfriado até a temperatura ambiente.

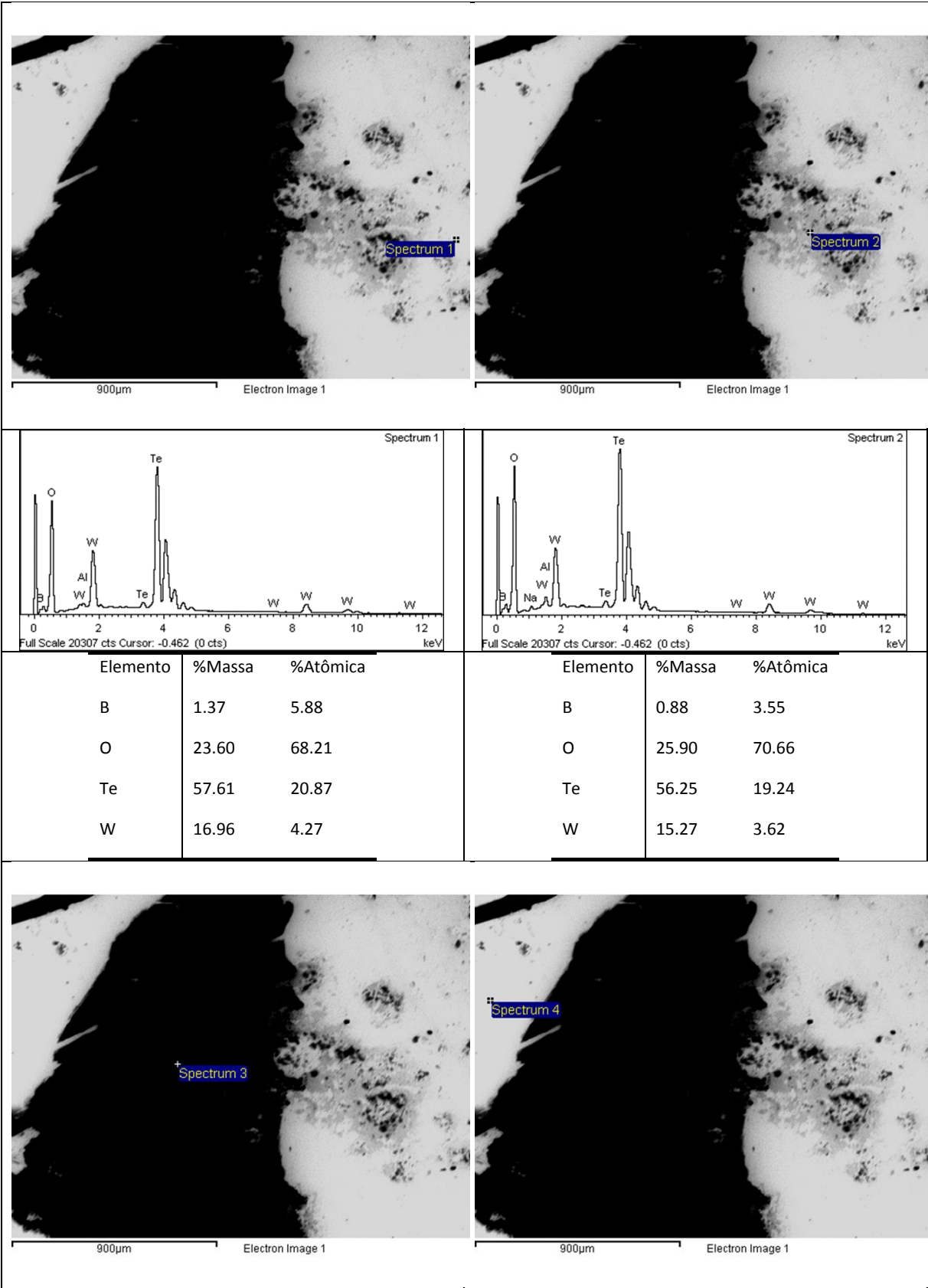
Tabela 2- Composição de todas as amostras produzidas

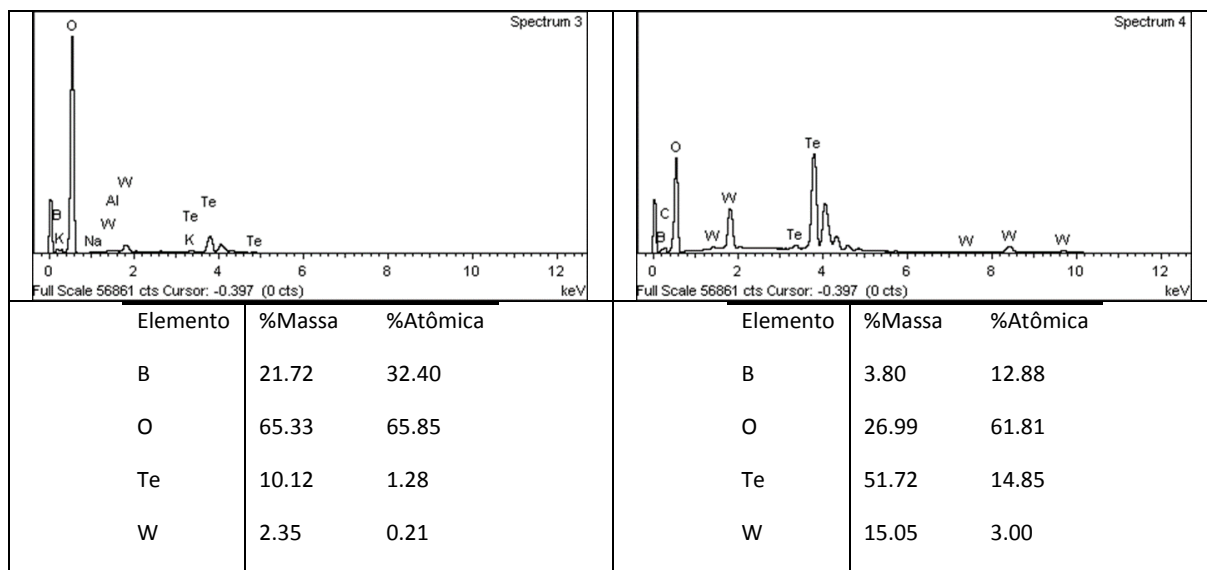
Sistema	Composição	Resultado
$x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - k\text{Bi}_2\text{O}_3$	55Te 30B 15Bi	Vidro
	70Te 20B 10Bi	Vidro
	70Te 10B 20Bi	Cristalizou
	45Te 40B 15Bi	Separou fase
	45Te 25B 30Bi	Cristalizou
$x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$	45Te 25B 30W	Separou fase
	70Te 10B 20W	Vidro
	45Te 40B 15W	Separou fase
	70Te 15B 15W	Separou fase
	60Te 25B 15W	Separou fase

Fonte: Próprio autor

Devido algumas amostras apresentarem separação de fases, foram realizadas análises de EDX para verificação da composição de cada fase, com os resultados apresentados na Figura 23. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) é uma técnica usada para a caracterização química de uma amostra para análises qualitativas. A partir dessa análise ficou constatado o excesso do elemento boro nas áreas opacas da amostra 45T40B15W. Com base nesse resultado diminuimos a quantidade de boro nas composições, ajustando a estequiometria, para obtermos amostras sem separação de fases.

Figura 23 –EDX da amostra 45T40B15W que apresentou separação de fase.





Fonte: Próprio autor

As amostras que se apresentaram transparentes e sem bolhas foram cortadas usando uma máquina de corte MTI SYJ-150. Foi realizado então o polimento óptico de duas faces paralelas da amostra para remover irregularidades superficiais.

Após o polimento, em algumas das amostras foram observadas a presença de estrias físicas. Estrias são um tipo de defeito, sendo um domínio amorfo tridimensional na matriz vítrea, com variada geometria, volume e podendo apresentar diferença de composição. A presença das estrias nas amostras dificultaram o uso do interferômetro de Michelson na determinação do índice de refração, já que esse interferômetro realiza as medidas pelo método de transmissão. Devido a isso foram realizados vários procedimentos para melhoria da qualidade das amostras.

Inicialmente foram realizados tratamentos térmicos de 20, 40 e 80 horas em temperatura um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea ($\approx 340^{\circ}\text{C}$), depois das amostras prontas, na intenção de melhorar a qualidade das amostras. Esse procedimento não gerou resultados positivos.

O aparecimento das estrias é geralmente atribuído a alta viscosidade do material fundido. Por isso repetimos o método “melt-quenching” com uma temperatura de fusão maior ($930, 920$ e 910°C) para diminuir a viscosidade das amostras. Com isso foi observado um processo de evaporação e em consequência foram observadas manchas escuras ou variações de cor nos vidros fundidos em temperaturas maiores. Dessa forma não podemos aumentar a temperatura para diminuir a viscosidade, pois houve prejuízo na qualidade das amostras. Também não foi possível realizar o processo de agitação mecânica por falta de equipamento apropriado.

Na tentativa de minimizar os efeitos de possíveis variações de temperatura na amostra (convecção) foram utilizados cadinhos de tamanho e material diferente (platina e cerâmica) e moldes de tamanhos diferentes, procedimentos esses que também não resolveram o problema.

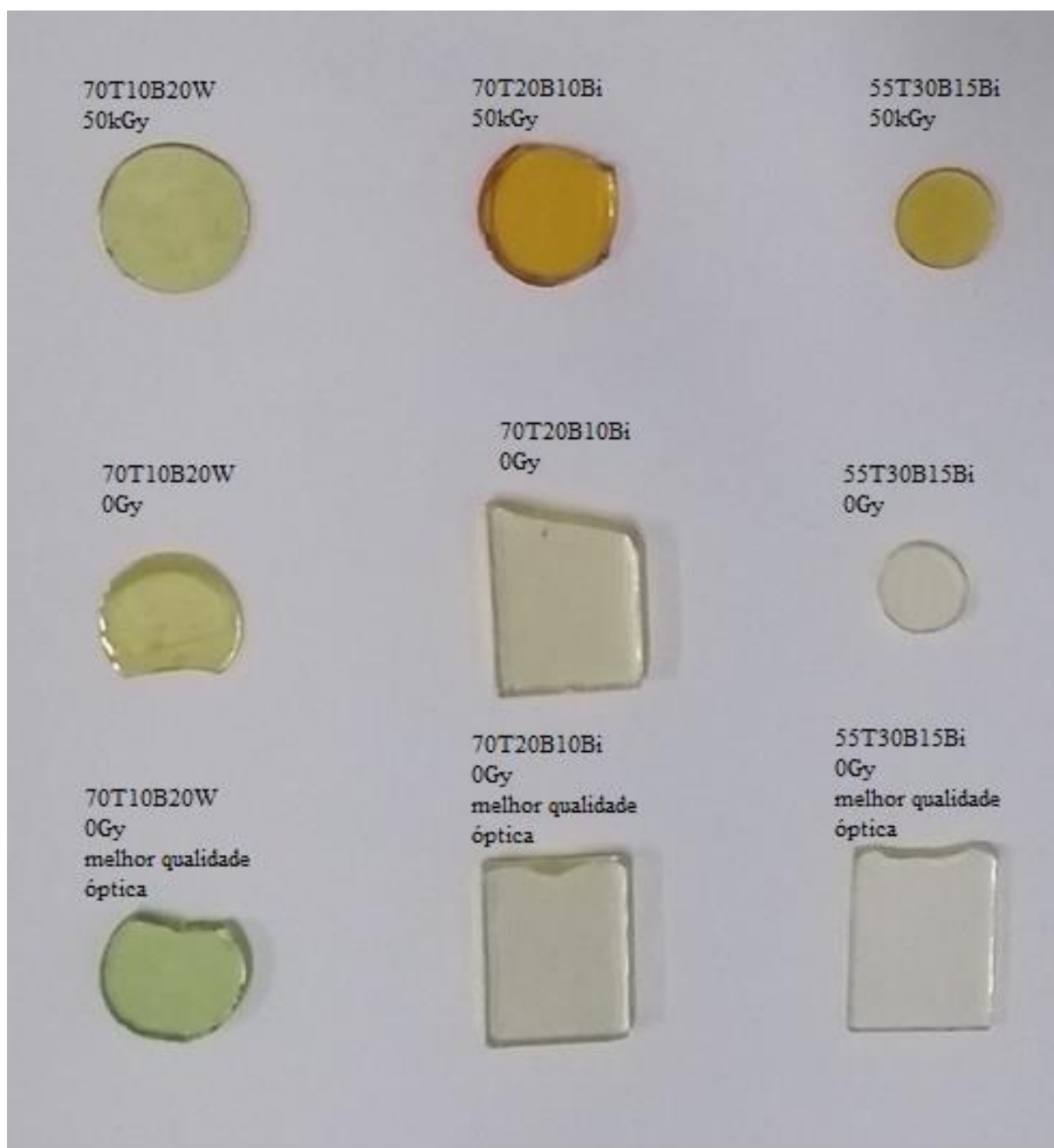
Em seguida aumentamos o tempo de fusão para aumentar a difusão no material, o que apresentou melhoras significativas na qualidade das amostras. Aumentando o tempo de fusão em quatro vezes foram observadas amostras com melhor qualidade, sendo possível a obtenção das mesmas livres de bolhas e separação de fases. Como não foi aumentada a temperatura de fusão, as amostras não apresentaram manchas nem alteração de cor. Contudo, continuaram apresentando estrias físicas em menor quantidade, mas mesmo assim não possibilita o uso do interferômetro de Michelson, já que não é obtido o padrão de interferência e sim apenas um borrão.

As amostras foram então refundidas, ou seja, repetido o método “melt-quenching”, e, a cada fusão, após o processo de polimento, era possível perceber visualmente uma melhora na qualidade óptica das amostras. Obtivemos êxito na obtenção de algumas amostras com boa qualidade óptica, porém algumas amostras ainda apresentaram estrias. O problema das estrias foi então solucionado após 4 fusões do mesmo material para o caso das amostras contendo bismuto. O problema do aparecimento das estrias está relacionado com a alta viscosidade do fundido. Acreditamos que a cada fusão a homogeneidade do material era melhorada.

Para realizar as medidas do índice de refração utilizando o interferômetro de Michelson foi necessária a produção de amostras retangulares com maiores dimensões ($\approx 2\text{cm}$) do que as amostras produzidas inicialmente ($\approx 1\text{cm}$), apresentadas na Figura 24. Encontramos alguns problemas inicialmente na realização das medidas em relação ao interferômetro. Inicialmente ao invés de visualizarmos a figura de difração, apenas era formado um “borrão”. Após vários testes e modificações na posição do equipamento conseguimos visualizar a figura de difração a uma distância de alguns metros. Constatamos então que a figura de difração não era resolvida no anteparo do equipamento e por isso foi projetada a uma distância muito maior. Além disso a visualização só era possível sem outra iluminação no laboratório. Sendo assim as medidas foram realizadas com todas as luzes apagadas.

Como a amostra com tungstênio ainda apresentou algumas pequenas estrias optamos por realizar as medidas do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster, que é uma técnica que utiliza o método da reflexão e pôde ser utilizado em todas as amostras.

Figura 24- Amostras produzidas. Na primeira linha amostras irradiadas com radiação gama de 50kGy.

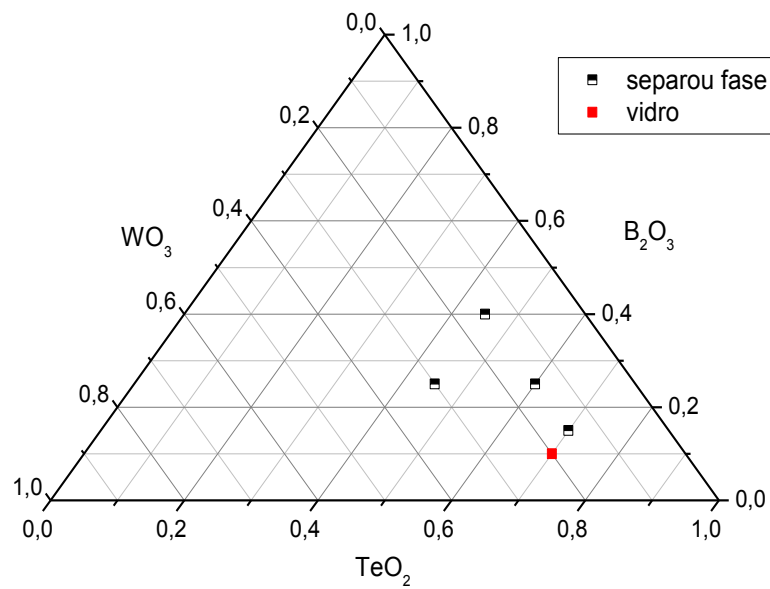
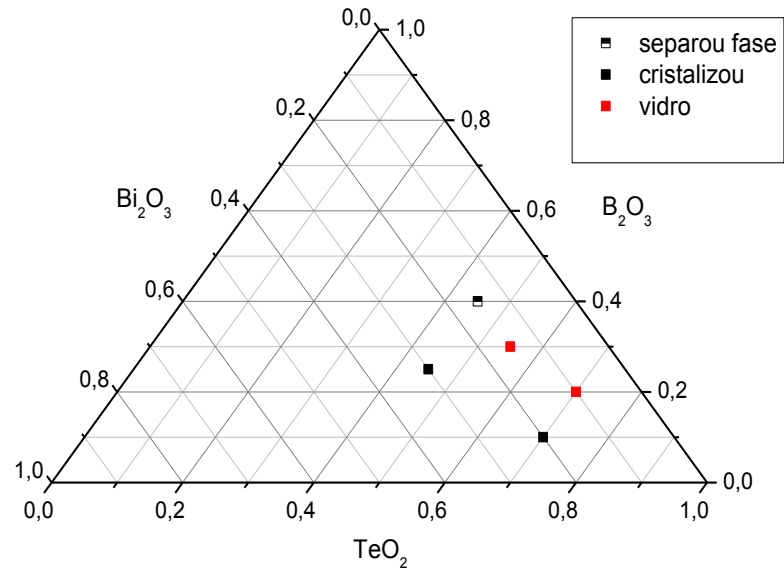


Fonte: Próprio autor.

Podemos perceber a variação de cor nas amostras após a irradiação gama, na qual as amostras adquiriram coloração mais acentuada, principalmente as amostras contendo óxido de bismuto.

A região de formação dos vidros é mostrada na Figura 25 em porcentagem molar.

Figura 25- Diagramas ternários das amostras preparadas.



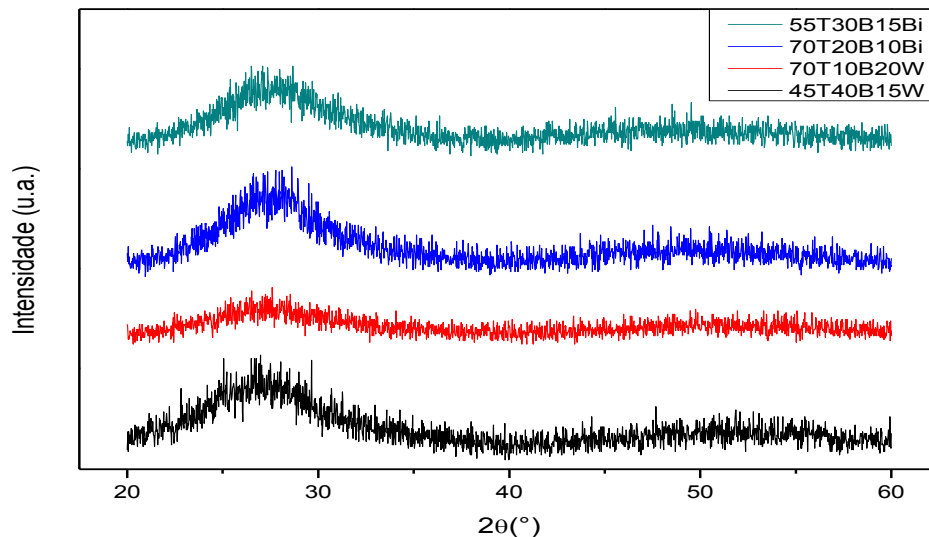
Fonte: Próprio autor

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios- X

Os difratogramas de Raios X (DRX) foram obtidos utilizando um Difratorômetro de Raios-X modelo Rigaku Ultima IV no intervalo de 20 a 60°. Os padrões de DRX das amostras apresentados na Figura 26 apresentam uma banda larga em torno de 25 a 33° e não apresentam picos característicos de estruturas cristalinas, o que confirma que essas amostras possuem estruturas amorfas.

Figura 26- DRX das amostras vítreas



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 26 a amostra 45T40B15W apresentou estrutura vítrea, o que não era esperado devido a sua coloração escura. Na Figura 27 temos o DRX da amostra 70T10B20Bi onde podemos observar os picos de cristalização que foram identificados como sendo o crescimento da fase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (ICDD card: 01-081-1330) [4]. A equação representa a reação da formação da fase cristalina:

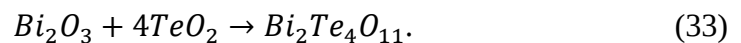
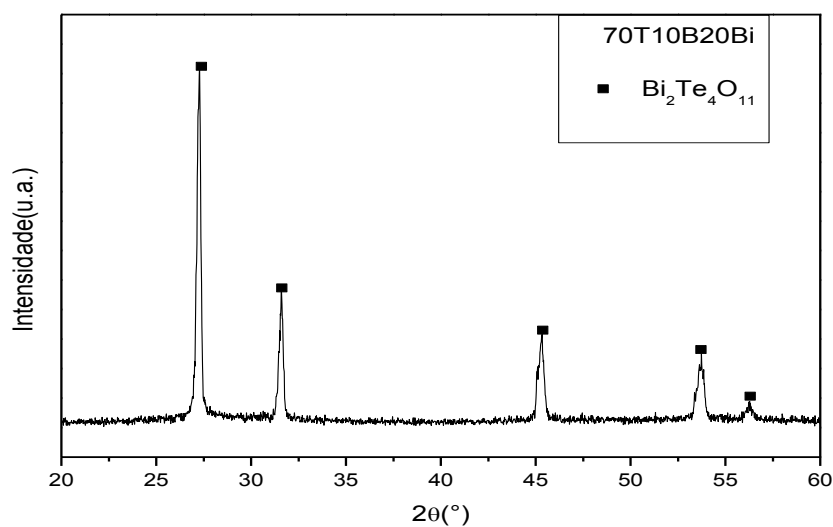


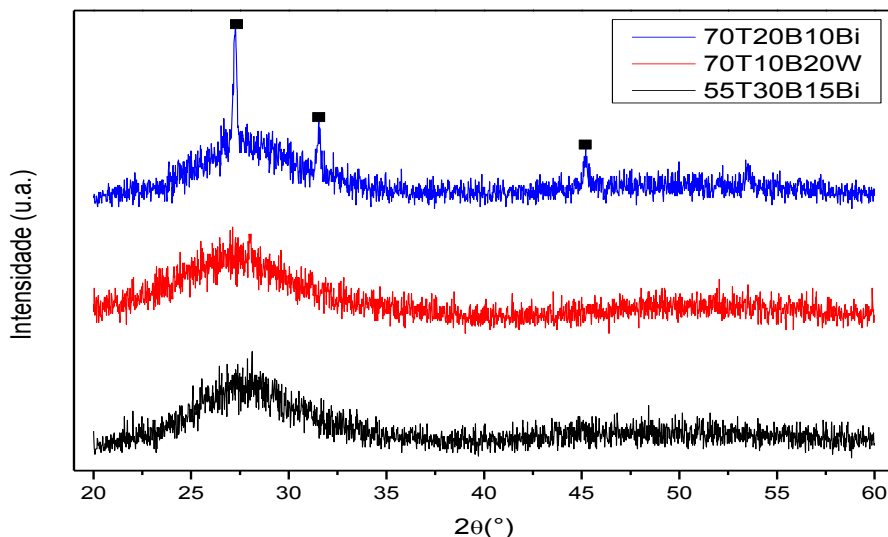
Figura 27- DRX da amostra 70T10B20Bi



Fonte: Próprio autor

Na Figura 28 estão apresentados os espectros de DRX das amostras que não cristalizaram e depois receberam tratamento térmico de 20 minutos em temperatura próxima ao pico de cristalização $\approx 480^{\circ}\text{C}$. As amostras 70T10B20W e 55T30B15Bi continuaram amorfas enquanto a amostra 70T20B10Bi apresentou um início de crescimento de fase que foi identificada como sendo a fase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, a mesma fase que foi observada na amostra 70T10B20Bi.

Figura 28- DRX das amostras vítreas após tratamento térmico a temperatura de 480°C por 20 minutos



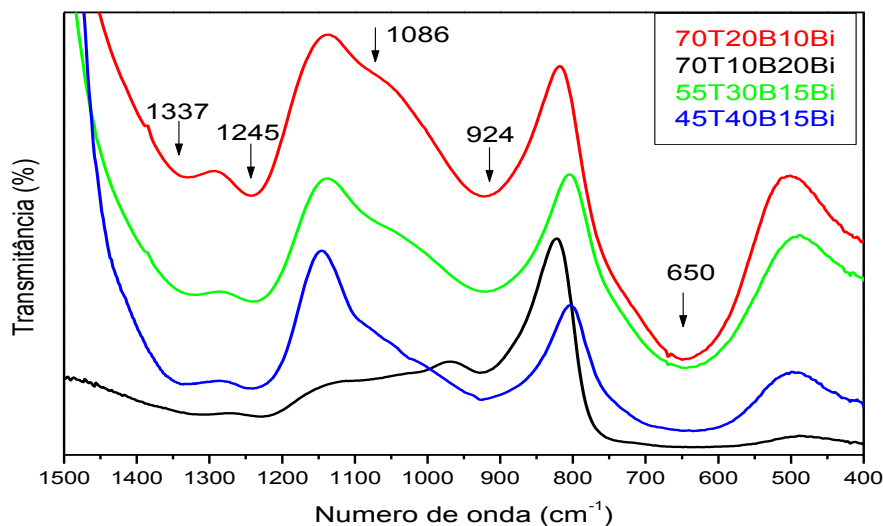
Fonte: Próprio autor

4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR das amostras foram registradas utilizando um espectrofotômetro Nicole Nexus 670 no intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} à temperatura ambiente. Foram preparadas pastilhas da amostra com KBr na razão de 4: 140 em peso, respectivamente e submetido a pressão de 3 toneladas cm^{-2} sob vácuo para preparar pastilhas finas e uniformes. Os tamanhos de partículas utilizados na realização das medidas foram $< 38\text{ }\mu\text{m}$, já que foram peneiradas. Os espectros foram registrados imediatamente após a preparação das pastilhas.

Os espectros de FTIR de todas as amostras estão apresentados nas Figuras 29 e 30 e forneceram informações acerca das unidades estruturais das amostras dos vidros listadas nas tabelas 3 e 4. As unidades estruturais foram determinadas por comparação com base nos dados descritos na literatura [4] [47] [48] [49] [50]. A similaridade dos espectros é considerada um indicador para a estrutura, já que a posição das bandas está relacionada ao modo de vibração e a área relativa sob a curva está relacionada à concentração das unidades estruturais.

Figura 29- Espectro de FTIR das amostras do sistema $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - k\text{Bi}_2\text{O}_3$ no intervalo de $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor

Tabela 3: Bandas observadas na série $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de acordo com a Figura 29.

Amostras	IR bandas (cm^{-1})				
454015	640	926	1101	1244	1339
553015	645	922	1085	1240	1333
701020	650	926	-	1222	1327
702010	650	924	1086	1245	1337
Referências	624 [47]	917 [4]	1090 [49]	1223 [47]	1328 [47]
	TeO_4	BiO_3	BO_4	BO_3	BO_3
		BiO_6			

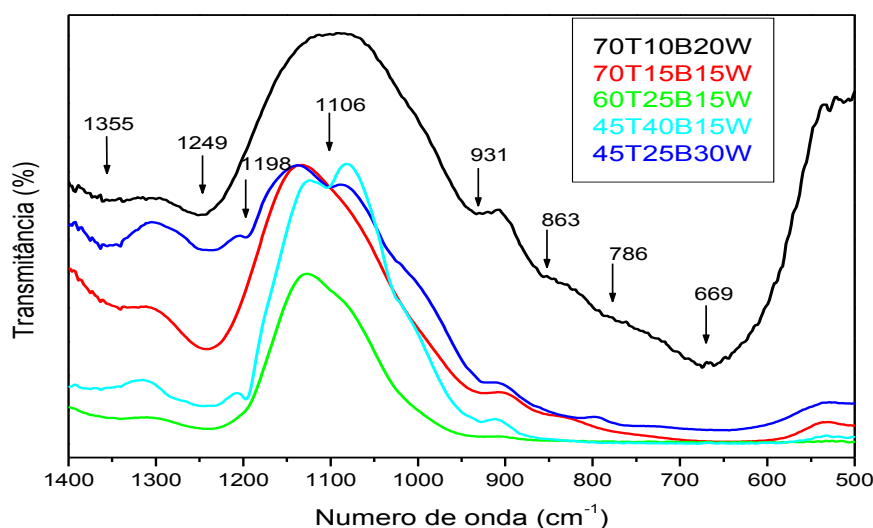
Fonte: Próprio autor

Os espectros de transmissão de FTIR do sistema $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - k\text{Bi}_2\text{O}_3$ da Figura 29 apresentaram bandas em torno de 925 cm^{-1} que foram atribuídas a vibrações simétricas de estiramento (stretching) dos poliedros de BiO_3 e BiO_6 .

Os espectros de FTIR de todas as amostras (Figura 29 e 30) apresentaram bandas em torno de 650 cm^{-1} que foram atribuídas a vibrações assimétricas de deformação angular (bending) das ligações Te-O nas bi pirâmides trigonais de TeO_4 .

Os espectros de todas as amostras mostraram bandas que se atribuem à vibração ativa das redes de borato. O boro exibe mais de uma configuração estável. As bandas observadas em torno de 1100 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades BO_4 em grupos triboratos, tetraboratos e pentaboratos. As bandas observadas em torno de 1240 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de estiramento das ligações B-O das unidades BO_3 de anéis boroxol. As bandas observadas em torno de 1330 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de estiramento da ligação B-O das unidades BO_3 em grupos metaboratos, piroboratos e ortoboratos [51]. A partir dessas informações podemos concluir que as amostras de vidro são compostas pelos grupos BO_3 e BO_4 ligados na rede de forma aleatória. Devido a intensidade das bandas, podemos concluir que, as unidades BO_3 são predominantes em relação as unidades BO_4 em todas as amostras. O óxido de boro vítreo, na ausência de qualquer modificador, é formado por grupos BO_3 numa rede aleatória de anéis de boroxol. Quando um modificador é acrescentado na matriz, isto tende a alterar os anéis de boroxol para grupos borato complexos. Essas mudanças ocorrem por meio da conversão de unidades BO_3 em unidades BO_4 .

Figura 30- Espectro de FTIR das amostras do sistema $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$ no intervalo de $1400 - 500\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor

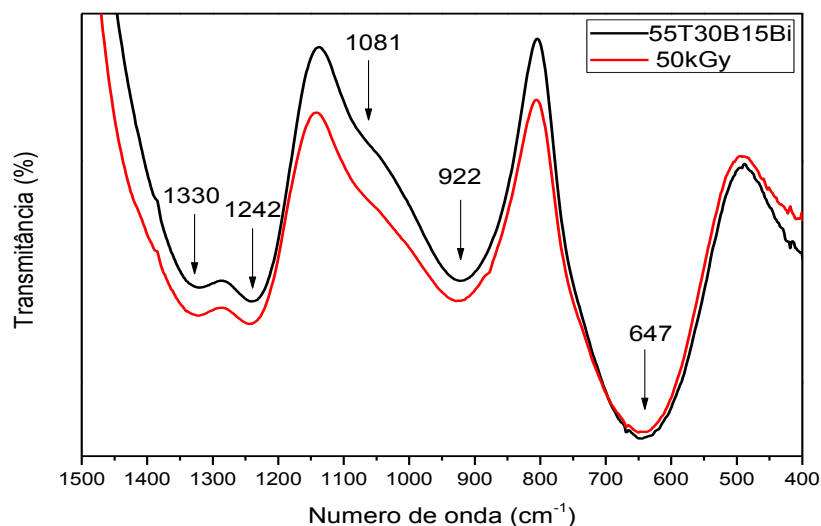
Tabela 4: Bandas observadas na série $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ de acordo com a Figura 30.

Amostras			IR bandas (cm^{-1})					
454015			872	924	1106	1199	1237	1443
452530	651	769	863	925	1106	1198	1234	1355
602515			866	935	1098	-	1241	1354
701020	669	786	863	931	-	-	1249	1355
701020 50kGy	650	790	860	929			1245	1355
701515	641	746	862	933	1099	-	1242	1352
Referências	660	790	865	925	1090	1152	1243	1360
	[15]	[50]	[50]	[50]	[49]	[26]	[49]	[49]
	TeO₄	TeO₄	W-O-W	WO₄	BO₄	BO₄	BO₃	BO₃
				WO₆				

Fonte: Próprio autor

O ombro em torno de 860 cm^{-1} no espectro de FTIR das amostras do sistema $x\text{TeO}_2 - y\text{B}_2\text{O}_3 - z\text{WO}_3$ foi atribuído à vibração das ligações W–O–W. A banda em torno de 930 cm^{-1} é característica das unidades WO_4 ou WO_6 na estrutura do vidro. O aumento na quantidade de WO_3 em detrimento da quantidade de TeO_2 , provoca um aumento de oxigênio na rede e favorece a formação de unidades WO_6 [50].

Figura 31- Comparação dos espectros de FTIR das amostras de 55T30B15Bi, como produzida e após irradiação de 50kGy, no intervalo de 1500 – 400 cm^{-1} .

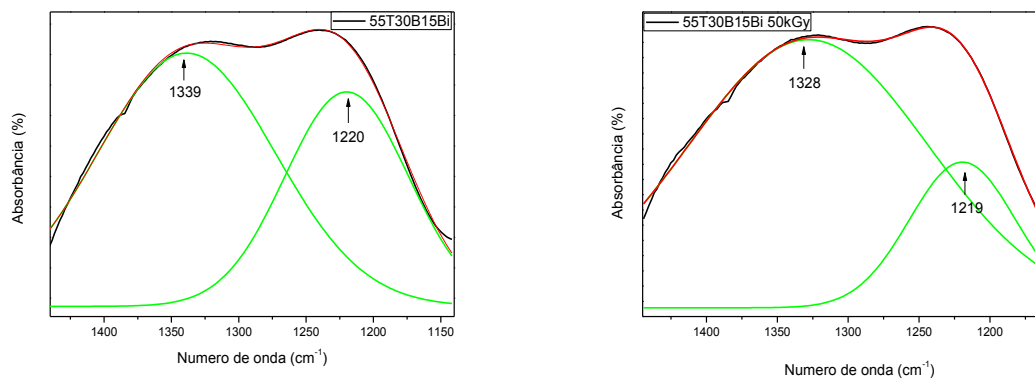


Fonte: Próprio autor

Após a exposição gama de 50 kGy os espectros não mostraram grandes alterações, como podemos observar nas Figuras 31, 33 e 35. Ou seja não houve variação significativa na estrutura da rede, porém algumas alterações na intensidade e nas posições das bandas foram observadas.

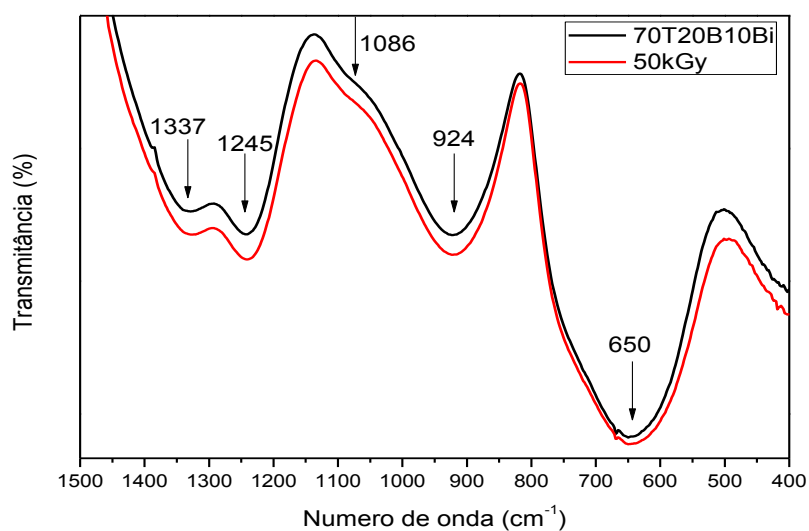
As bandas largas são a mistura de mais de uma banda. Para diferenciar os modos de vibração, estas bandas foram deconvoluídas usando a distribuição gaussiana. A deconvolução é realizada para extrair informações sobre as estruturas dos vidros. Na Figura 32 temos os espectros deconvoluídos da amostra de 55T30B15Bi antes e depois da irradiação gama. Podemos observar uma variação na posição do centro do pico de 1339 para 1328 cm^{-1} acompanhada de um alargamento do mesmo em detrimento do pico em 1220 cm^{-1} . Como as bandas em torno de 1240 cm^{-1} são atribuídas aos anéis boroxol e as bandas em torno de 1330 cm^{-1} são devido a grupos metaboratos, piroboratos e ortoboratos [49], isso sugere que a radiação gama pode alterar a forma das ligações em unidades de BO_3 . No caso da amostra 70T20B10Bi da Figura 33, é observado a mesma tendência, mas com uma alteração bem menor, que pode ser explicada pelo fato de que essa amostra possui uma menor proporção de B_2O_3 em comparação com a amostra 55T30B15Bi.

Figura 32- Deconvolução dos picos de absorção atribuídos aos grupos BO_3 da amostra de 55T30B15Bi antes e depois da irradiação gama



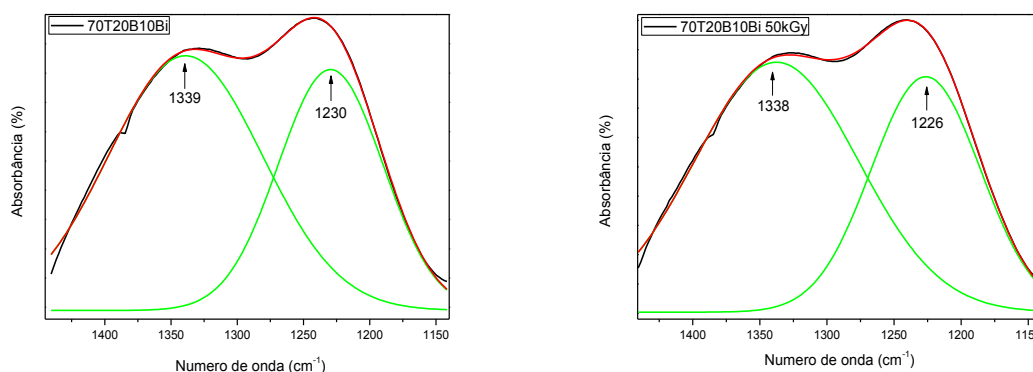
Fonte: Próprio autor

Figura 33- Comparação dos espectros de FTIR das amostras de 70T20B10Bi, como produzida e após irradiação de 50kGy, no intervalo de 1500 – 400 cm⁻¹.



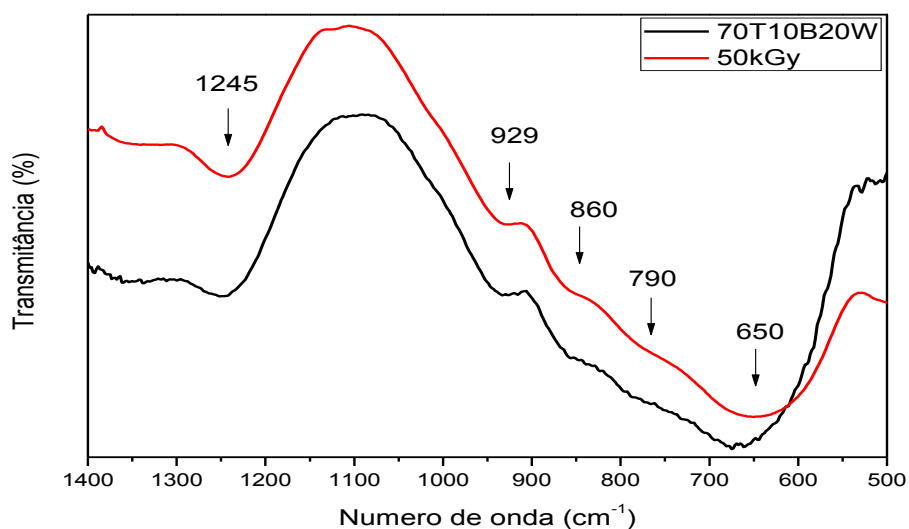
Fonte: Próprio autor

Figura 34- Deconvolução dos picos de absorção atribuídos aos grupos BO_3 da amostra de 70T20B10Bi antes e depois da irradiação gama.



Fonte: Próprio autor

Figura 35 - Comparação dos espectros de FTIR das amostras de 70T10B20W, como produzida e após irradiação de 50kGy, no intervalo de 1400 – 500 cm^{-1} .



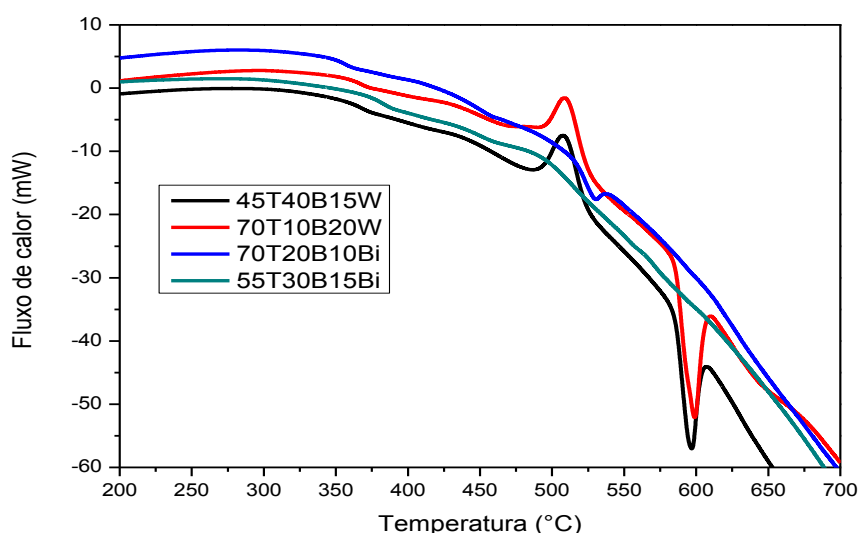
Fonte: Próprio autor

Podemos notar através da Figura 35 que houve uma alteração na posição da banda em torno de 650cm^{-1} que foi deslocada para um maior número de onda após irradiação gama. Esta alteração pode ser devida ao aumento da assimetria na rede de vidro e aos rearranjos de grupo induzidos pela radiação.

4.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises térmicas de DSC e TGA das amostras sintetizadas estão apresentadas nas Figuras 36 e 41, respectivamente. As medidas foram obtidas através do equipamento da TA Instruments modelo STD Q600 e foram realizadas na Universidade Estadual Paulista, campus de Presidente Prudente-SP. A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As medidas foram realizadas em amostras na forma de pó em placas de alumina. Amostras de 18mg foram usadas para análise. A incerteza do equipamento nas medidas da transição vítrea (ponto médio), cristalização (ponto de pico) e temperaturas de fusão (ponto de pico) é de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Figura 36- DSC das amostras

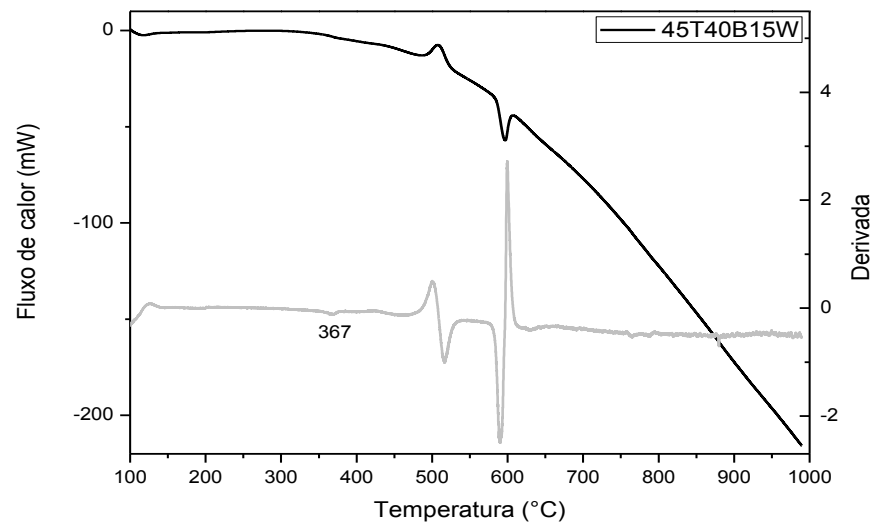


Fonte: Próprio autor

Para uma análise mais detalhada, dos valores das temperaturas críticas, foram plotados os perfis de DSC separadamente para cada amostra, com a respectiva derivada. Os perfis estão apresentados nas Figuras 37 a 40. As amostras que cristalizaram durante o aquecimento no DSC apresentaram tipicamente os picos de cristalização e de fusão. As amostras contendo tungstênio apresentaram picos de cristalização e fusão bem definidos. No entanto, as amostras contendo óxido de bismuto não apresentaram pico de cristalização. A ausência dos picos de cristalização e de fusão pode ocorrer em vidros multicomponentes que são relutantes em cristalizar e podem ser considerados com maior estabilidade térmica em comparação com as amostras que

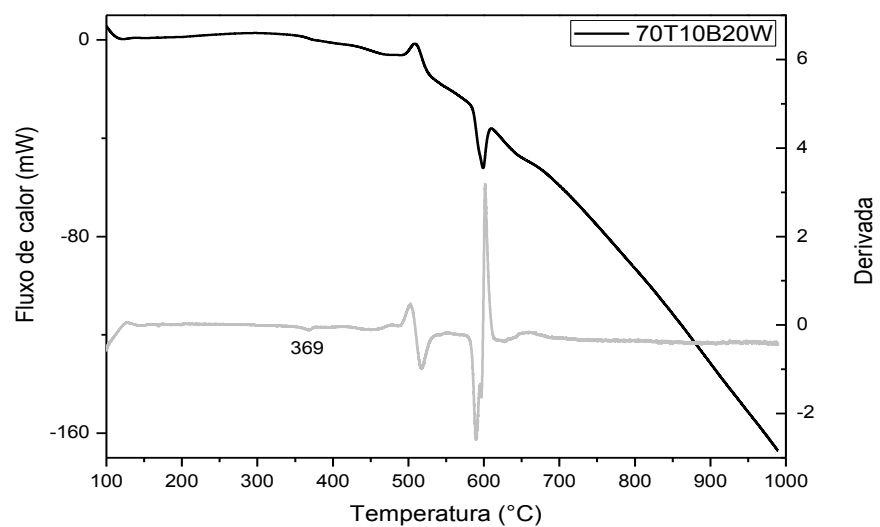
apresentaram cristalização. Nos vidros multicomponentes devemos ser mais criteriosos ao interpretar os resultados pois nesses geralmente ocorrem processos simultâneos.

Figura 37 – DSC da amostra 45T40B15W e a respectiva derivada.



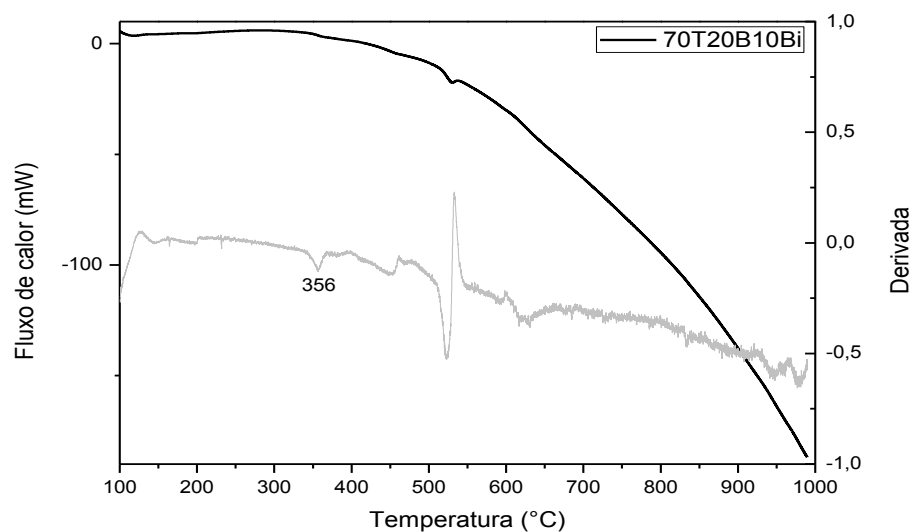
Fonte: Próprio autor

Figura 38 - DSC da amostra 70T10B20W e a respectiva derivada.



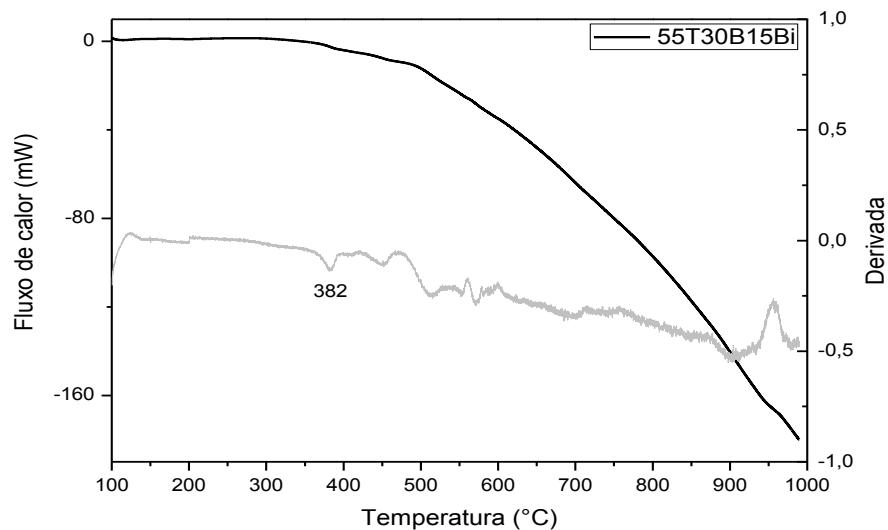
Fonte: Próprio autor

Figura 39- DSC da amostra 70T20B10Bi e a respectiva derivada.



Fonte: Próprio autor

Figura 40- DSC da amostra 55T30B15Bi e a respectiva derivada.



Fonte: Próprio autor

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de pico de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) das amostras são apresentados na Tabela 5. A temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro que depende da força das ligações entre os átomos, densidade de ligações cruzadas e densidade de

empacotamento. T_g pode ser definida como a temperatura abaixo da qual a matriz é congelada, ou seja, não pode se transformar em outra estrutura; porém acima da T_g a matriz pode ter mudanças estruturais. Uma estrutura mais compacta exige uma energia interna maior para a mobilidade, influenciando o valor da T_g . Portanto, a formação de estruturas mais fechadas podem aumentar os valores da T_g . A força da ligação é maior para menores comprimentos de ligação. A força da ligação Te-O é 376 kJ/mol enquanto que a força da ligação B-O é de 804 kJ/mol [23].

Tabela 5: Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de pico de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m).

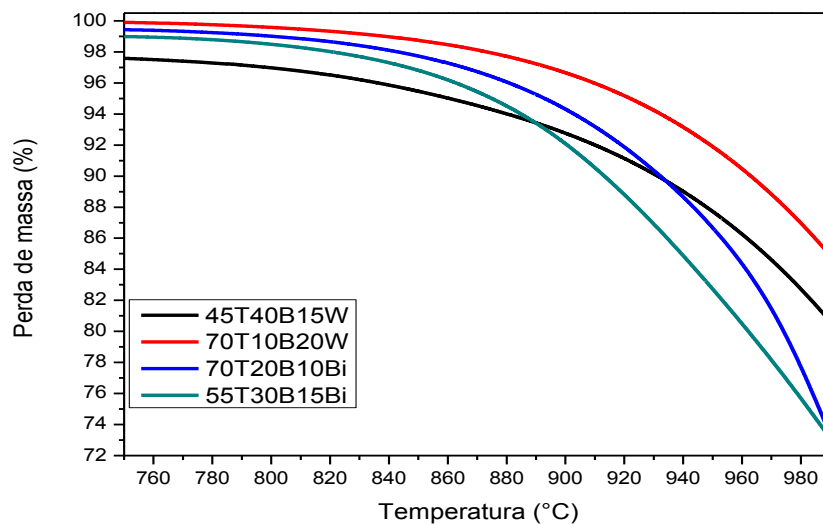
Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	$S = T_x - T_g$	$K_g = (S)/(T_m - T_x)$
55T30B15Bi	382					
70T20B10Bi	356					
70T10B20W	369	486	510	597	117	1,05
45T40B15W	367	476	509	597	109	0,90

Fonte: Próprio autor

A estabilidade térmica (S) é usado como um indicador da estabilidade do vidro. Quanto maior o seu valor, maior a faixa de trabalho. Se $S > 100^\circ\text{C}$, o vidro é considerado com boa capacidade térmica. As amostras contendo óxido de tungstênio apresentaram valores de S maiores que 100°C , como podemos observar na Tabela 5. A tendência de formação do vidro (K_g) também pode ser calculada para as amostras vítreas contendo tungstênio. Como listado na Tabela 5 a amostra com maior quantidade de telúrio apresentou maiores valores de estabilidade térmica e tendência de formação de vidro, sendo assim com essa quantidade estequiométrica o processo de formação de vidro é favorecido.

Os resultados da análise termogravimétrica estão apresentados na Figura 41. A partir desses valores, temos que a perda de massa das amostras até a temperatura de 800°C é bem pequena. Entretanto, acima da temperatura de 900°C é notada uma grande perda de massa das amostras.

Figura 41- Análise termogravimétrica (TGA) das amostras



Fonte: Próprio autor

Tabela 6- Porcentagem de massa das amostras nas temperaturas de 800, 900 e 990°C em relação a massa inicial.

Composição	Massa (%)		
	800°C	900°C	990°C
55T30B15Bi	98,5	91,8	73,4
70T20B10Bi	99,0	94,3	73,5
70T10B20W	99,6	96,7	85,0
45T40B15W	97,0	92,7	80,8

Fonte: Próprio autor

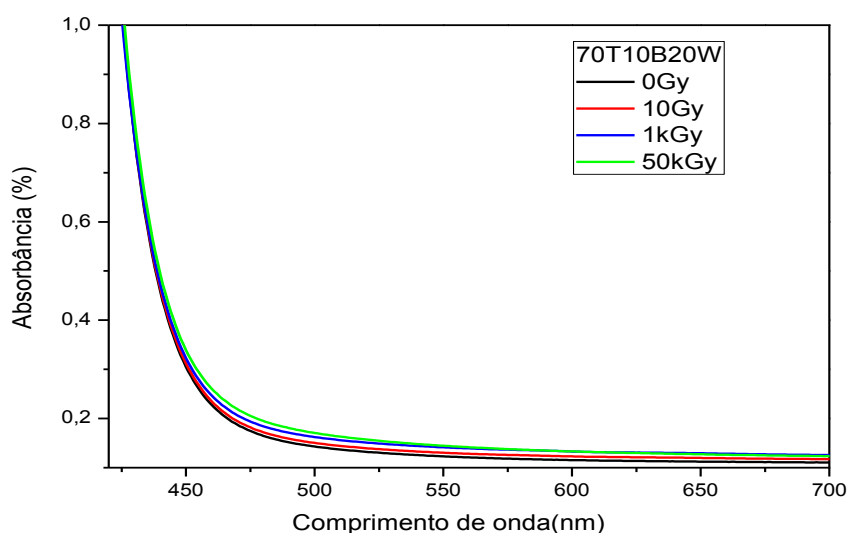
Ao realizarmos fusões em temperaturas acima de 900°C no intuito de diminuir a viscosidade do fundido, eram observadas manchas escuras nas amostras, ocasionando perda na qualidade óptica. Devido a isso nos limitamos a trabalhar em temperaturas até 900°C no processo de fusão para evitar perda de massa e a criação das manchas.

4.4 Espectroscopia UV-VIS

A irradiação das amostras vítreas com raios gama foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo / Comissão Nacional de Energia Nuclear (CTR - IPEN -SP / CNEN). Foi utilizada a fonte Gamma Cell (cobalto-60), com uma taxa de dose de 1,89 kGy/h e à temperatura ambiente. As amostras foram irradiadas com as seguintes doses: 10Gy, 1kGy e 50kGy. A resistência à irradiação de raios gama foi discutida a partir dos espectros de absorção UV-VIS das amostras realizados antes e após a exposição à radiação nas diferentes doses absorvidas.

Medidas de absorção óptica nas amostras foram realizados antes e após a exposição à radiação gama e foram usadas para avaliar as mudanças nas propriedades ópticas devido a irradiação. Foi utilizado o equipamento UV-Vis Cary 7000 da Universidade de São Paulo. Os espectros de absorção óptica foram obtidos e estão apresentados nas Figuras 42 a 44. Os espectros referentes a exposição de 10Gy apresentados nos gráficos não apresentaram alteração significativa em comparação com os espectros sem radiação.

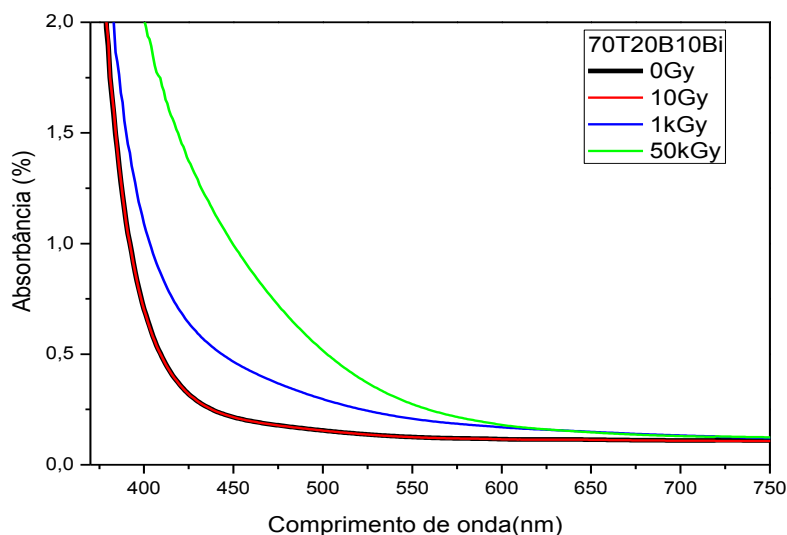
Figura 42: Espectro próximo a borda de absorção (390 – 700 nm) antes e depois da exposição à várias doses de radiação gama da amostra 70T10B20W.



Fonte: Próprio autor

Podemos observar a partir da Figura 43 e 44 um desvio para o vermelho da borda de corte em direção a um comprimento de onda maior, de 380 nm para até 450 nm, como estão apresentados na tabela 7. O deslocamento da borda de corte é muito maior para as amostras contendo bismuto em comparação com a amostra contendo tungstênio. Raios gama podem induzir novas bandas de absorção, geralmente na parte UV-VIS do espectro, principalmente devido aos defeitos gerados como pares elétrons-buracos. Após a irradiação as cores das amostras de vidro contendo bismuto mudaram de amarelo claro para amarelo escuro. Esta mudança de cor pode ser um resultado de centros de cores produzidos nas amostras de vidro.

Figura 43: Espectro próximo a borda de absorção (340 – 750 nm) antes e depois da exposição à várias doses de radiação gama da amostra 70T20B10Bi.



Fonte: Próprio autor

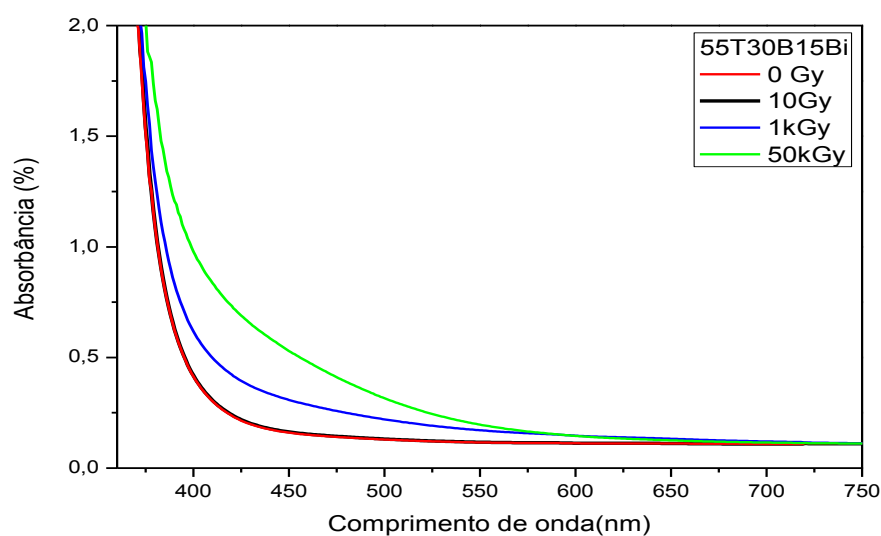
A energia do gap óptico (indireta) foi obtida por extrapolação da parte linear da curva em $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$, como mostrado nas Figuras 45 a 47. Os valores do gap óptico para a transição indireta de todos os vidros antes e depois da irradiação são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Comprimento de onda de corte λ_c (nm) e E_{opt} (eV) das amostras antes e após a irradiação

Composição	λ_c (nm)			E_{opt} (eV)		
	0Gy	1kGy	50kGy	0Gy	1kGy	50kGy
55T30B15Bi	378	381	392	$3,06 \pm 0,09$	$2,94 \pm 0,09$	$2,89 \pm 0,07$
70T20B10Bi	392	403	449	$2,88 \pm 0,05$	$2,70 \pm 0,06$	$2,00 \pm 0,01$
70T10B20W	425	425	426	$2,71 \pm 0,04$	$2,71 \pm 0,04$	$2,70 \pm 0,03$

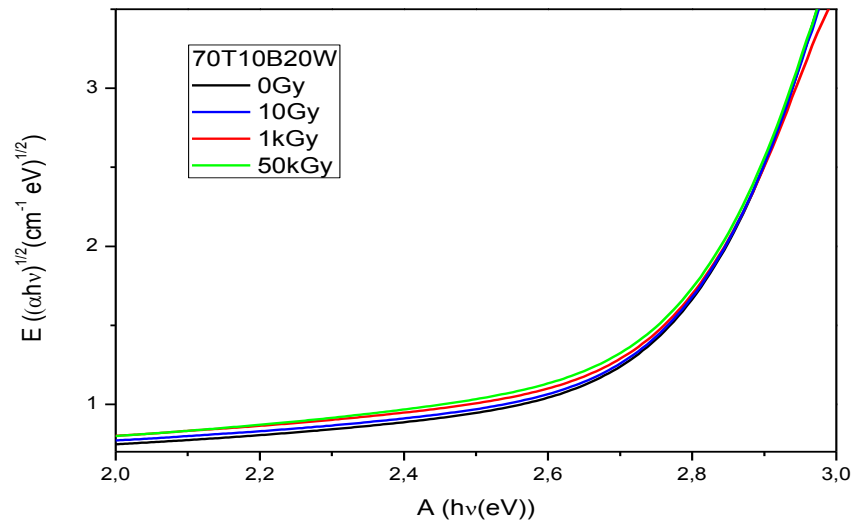
Fonte: Próprio autor

Figura 44: Espectro próximo a borda de absorção (330 – 750 nm) antes e depois da exposição à várias doses de radiação gama da amostra 55T30B15Bi.



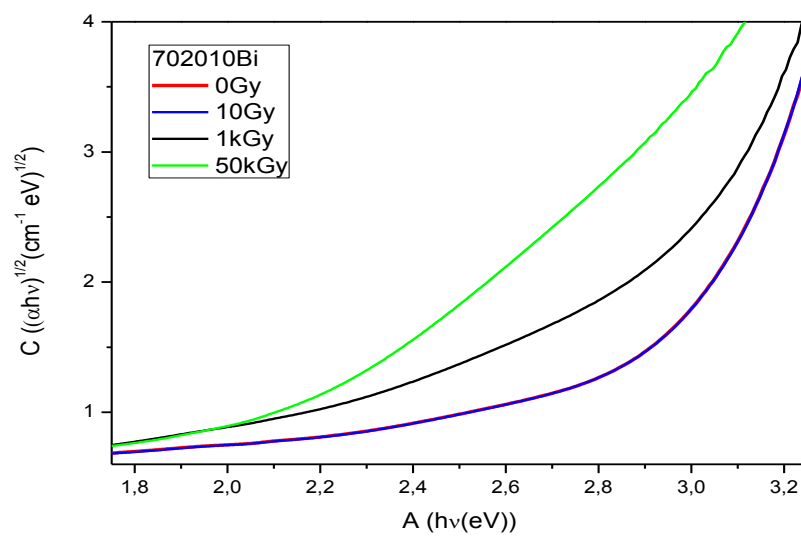
Fonte: Próprio autor

Figura 45: Curvas de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ versus energia do fóton das amostras antes e depois da exposição a irradiação gama da amostra 70T10B20W.



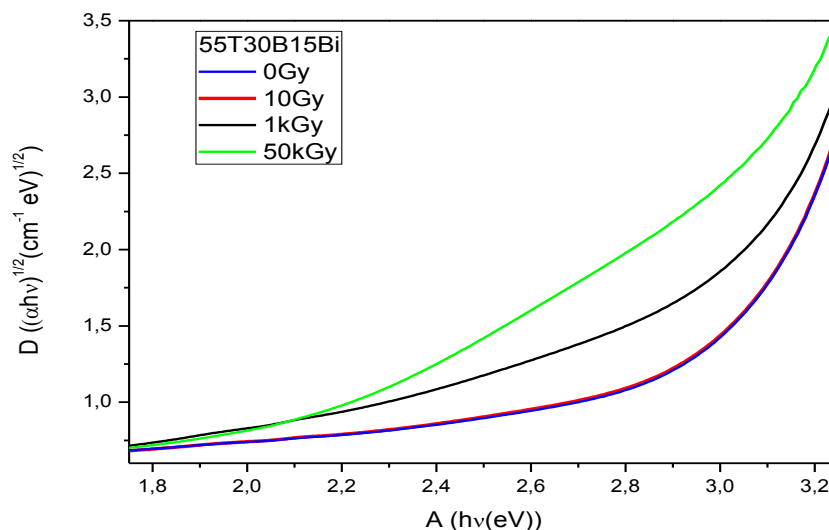
Fonte: Próprio autor

Figura 46: Curvas de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ versus energia do fóton das amostras antes e depois da exposição a irradiação gama da amostra 70T20B10Bi.



Fonte: Próprio autor

Figura 47: Curvas de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ versus energia do fóton das amostras antes e depois da exposição a irradiação gama da amostra 55T30B15Bi.



Fonte: Próprio autor

O índice de refração de todas as amostras foi obtido pelo método do ângulo de Brewster ou ângulo de polarização, onde é registrado o ângulo para a mínima intensidade luminosa e tomada a sua tangente. Foram observadas pequenas variações nos índices de refração das amostras (variações que estão dentro do erro experimental) após a irradiação de 50 kGy. Os altos índices de refração estão associados à alta concentração dos óxidos de telúrio e bismuto que possuem alta polarizabilidade. As medidas com o interferômetro de Michelson foi possível em apenas algumas amostras que conseguimos obter qualidade óptica para tal análise.

Tabela 8: Índice de refração (n) das amostras antes e após a irradiação de 50 kGy

Composição	Índice de refração (n)		
	Ângulo de Brewster		Interferômetro
	0Gy	50kGy	0Gy
55T30B15Bi	2,13±0,05	2,02±0,05	2,17±0,04
70T20B10Bi	2,23±0,05	2,15±0,05	2,25±0,05
70T10B20W	2,20±0,05	2,19±0,05	

Fonte: Próprio autor

Os efeitos da irradiação de raios gama nas propriedades ópticas do vidro estão relacionados com a formação e acumulação de defeitos. O processo da irradiação pode gerar deslocamentos, defeitos eletrônicos e quebras nas ligações de rede. Os valores do gap óptico diminuem após a sequência de doses da irradiação gama devido ao aumento do grau de desordem da fase amorfa. Esse efeito é bem maior no caso das amostras com óxido de bismuto como podemos ver a partir dos dados da Tabela 7.

A variação dos valores do gap óptico após a irradiação se deve ao aumento do distúrbio de rede e, consequentemente, à extensão dos estados localizados dentro do gap. O aumento da densidade de estados diminui a energia necessária para a transição através do gap de energia, causando um desvio para o vermelho. A diminuição nos valores de E_g após a irradiação também pode ser devido aos deslocamentos de íons, defeitos eletrônicos e quebra das ligações de oxigênio. Os centros de defeitos formados pelo aprisionamento de carga após a irradiação têm seus estados eletrônicos no intervalo entre as bandas de valência e de condução. Assim, os fótons induzem a transição entre a banda de valência e os níveis de defeitos e dos níveis de defeitos para os estados excitados ou banda de condução.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho obtivemos êxito na preparação de algumas amostras com qualidade para medidas ópticas utilizando interferometria de precisão. As medidas do índice de refração das amostras vítreas utilizando o interferômetro de Michelson é uma nova possibilidade de trabalho para o nosso grupo de pesquisa. A utilização do método possibilitou o estudo e discussão de novos processos de produção de vidros para obter amostras de maior qualidade óptica. Foram obtidas amostras com altos índices de refração linear $n > 2$, o que indica que as amostras devem possuir também alto índice de refração não-linear.

As amostras foram caracterizadas quanto a sua estrutura por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X, foram caracterizadas termicamente pelo método da calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) e suas características ópticas foram analisadas através da espectroscopia UV-VIS e índice de refração. As amostras vítreas foram submetidas a várias doses de radiação gama e repetidas as medidas de espectroscopia UV-VIS, possibilitando a determinação do gap óptico das amostras antes e após a irradiação.

Os comprimentos de onda de corte são deslocados para comprimentos de onda maiores, ou seja, um desvio para o vermelho é observado após a irradiação gama. A redução dos valores de E_g após irradiação gama pode ser explicado devido ao aumento no grau de desordem da rede vítrea; já que a irradiação pode causar o deslocamento de átomos, a ionização de elétrons e quebrar ligações de rede na estrutura de vidro. A irradiação pode ter criado estados localizados que se tornam responsáveis pela diminuição dos intervalos entre as bandas. Seus efeitos dependem da dose da radiação e da composição do vidro. A resistência a radiação pode ser explicada devido ao fato de que esses vidros contém íons metálicos, o que faz com que a radiação produza pequenos efeitos nas suas propriedades ópticas. Analisando os dados obtidos podemos concluir que o vidro contendo óxido de tungstênio se mostrou muito mais resistente a radiação em comparação com as amostras contendo óxido de bismuto.

De acordo com a análise térmica DSC podemos sugerir a aplicação dos vidros contendo bismuto para uso em fibras ópticas, já que esses não apresentaram picos de cristalização, ou seja, possuem estabilidade térmica necessária para a produção de fibras.

REFERÊNCIAS

- [1] KESHAVAMURTHY, K. Europium-doped boro-bismuth-tellurite glasses for multicolor phosphor applications. *Can. J. Phys.*, Ottawa, v. 94, p. 188-191, 2016.
- [2] EL-MALLAWANY, R. A. H. *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. Boca Raton: CRC, 2002.
- [3] ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. New York: Cambridge University Press, 1991.
- [4] ZHOU, Y. Characterization of new tellurite glasses and crystalline phases in the TeO₂–PbO–Bi₂O₃–B₂O₃ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 386, 2014.
- [5] CALLISTER JR., W. *Materials science and engineering: an Introduction*. 7th ed. New York: J.Wiley, 2007.
- [6] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [7] SESHADRI, M. Optical characterization, infrared emission and visible up-conversion in Er³⁺ doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 402, p. 141-148, 2014.
- [8] WANG, C. Empirical relation between the linear and the third-order nonlinear optical susceptibilities. *Physical Review B*, New York, v. 2, p. 2045-2048, 1970.
- [9] DIMITROV, V. Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 249, p. 160-179, 1999.
- [10] ARAÚJO, C. B. Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. *Rep. Prog. Phys.*, Bristol, v. 79, p. 1-30, 2016.
- [11] CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: g-TeO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, New York, v. 61, p. 1499–1507, 2000.
- [12] MIRGORODSKY, A. P. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new g- and d-phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, New York, v. 61, p. 501-509, 2000.
- [13] SAKIDA, S. Part 1. ¹²⁵Te NMR study of tellurite crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 243, p. 1-12, 1999.
- [14] ALY, K. Effect of WO₃ on the glass transition and crystallization kinetics of borotellurite glasses. *Philosophical Magazine*, London, p. 1-13, 2010.
- [15] SHALTOUT, I. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. *Phys. chem solids*, New York, v. 57, p. 1223-1230, 1996.

- [16] BURGER, H. Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO_2 - B_2O_3 system. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 19, p. 403-412, 1984.
- [17] YARDIMCI, D. Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO_2 - B_2O_3 system. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v. 137, p. 999-1006, 2013.
- [18] EDUKONDALU, A. Vibrational spectra and structure of mixed alkali borotungstate glasses: evidence of mixed alkali effect. *Vibrational Spectroscopy*, Amsterdam, v. 71, 2014.
- [19] SADDEEK, Y. Effect of B_2O_3 on the structure and properties of tungsten-tellurite glasses. *Philosophical Magazine*, London, v. 89, p. 41-54, 2009.
- [20] SAYYED, M. Variation of energy absorption and exposure buildup factors with incident photon energy and penetration depth for boro-tellurite (B_2O_3 - TeO_2) glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, Oxford, v. 130, p. 335-342, 2017.
- [21] KOZHOKHAROV, V. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. *Polyhedron*, New York, v. 5, p. 771, 1986.
- [22] AZURAIDA, A. Comparative studies of bismuth and barium boro-tellurite glass system: structural and optical properties. *Chalcogenide Letters*, [S. l.], v. 12, p. 497-503, 2015.
- [23] KAUR, A. B-O and Te-O speciation in bismuth tellurite and bismuth borotellurite glasses by FTIR, B MAS-NMR and Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 470, p. 16-26, 2017.
- [24] ZHAO, G. Properties and structures of Bi_2O_3 - B_2O_3 - TeO_2 glass. *J. Mater. Sci. Technol.*, [S. l.], v. 29, 2013.
- [25] ABDEL-WAHAD, F. A. Electrical conduction and dielectric properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 - TeO_2 glass. *J. Mater. Sci.*, Norwell, v. 49, p. 720-728, 2014.
- [26] KUNDU, R. Bismuth modified physical, structural and optical properties of MID-IR transparent zinc boro-tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 587, p. 66-73, 2014.
- [27] DIMITROV, V. Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 79, p. 1741-1745, 1996.
- [28] TRIPATHY, S. Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical Materials*, Amsterdam, v. 46, p. 240-246, 2015.
- [29] RAVINDRA, N. S. V. Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Physics*, Amsterdam, v. 19, p. 603-604, 1979.
- [30] HERVE, P.; VANDAMME, L. K. J. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Phys. Technol.*, Amsterdam, v. 35, p. 609-615, 1994.
- [31] KUMAR, V.; SINGH, J. Model for calculating the refractive index of different materials. *Journal of Pure and Applied Physics*, New Delhi, v. 48, p. 571-574, 2010.

- [32] MOSS, T. A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Bristol, v. 63, p. 167-174, 1950.
- [33] REDDY, R.; ANJANEYULU, S.; VISWANATH, R. Optical and electronic properties of compound semi-conductors. *Infrared Physics*, Amsterdam, v. 33, p. 385-388, 1992.
- [34] DUFFY, J. Chemical bonding in the oxides of the elements: a new appraisal. *Journal of Solid State Chemistry*, Maryland Heights, v. 62, p. 145-157, 1986.
- [35] WEST, G. F. Striae in fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 161, p. 52-55, 1993.
- [36] JENSEN, M. Quantification of chemical striae in inorganic melts and glasses through picture processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, v. 93, p. 2705-2712, 2010.
- [37] JENSEN, M. Effect of stirring on striae in glass melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 358, p. 349-353, 2012.
- [38] SUBBOTIN, K. A. Fabrication of the Cr⁴⁺:LiGaSiO₄ nano-glass–ceramics. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 328, p. 95-101, 2011.
- [39] MANDAL, A. K. Preparation of homogeneous barium borosilicate glass using microwave energy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 371-372, p. 41-46, 2013.
- [40] EISBERG, R. Física quântica. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1979.
- [41] OKUNO, E. Física das radiações. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.
- [42] IONASHIRO, M. G. *Fundamentos da termogravimetria: análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- [43] YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. *Revista Brasileira de Física Médica*, [S. l.], p. 57-67, 2009.
- [44] HALLIDAY, D. *Fundamentos de física*. Rio de Janeiro: LTC, 1995. v. 4.
- [45] ANDREWS, C. L. Optics of the electromagnetic spectrum. São paulo: Prentice-Hall, 1960.
- [46] WIKIVERSITY CONTRIBUTORS. *Waves in composites and metamaterials/Airy theory*. [S. l.], 2018.
- [47] RADA, S. Structure of TeO₂ . B₂O₃ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 354, p. 5491-5495, 2008.
- [48] GUPTA, N. Structure-property correlations in TiO₂-Bi₂O₃-B₂O₃-TeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, p. 168-177, 2017.
- [49] BERWAL, N. Physical, structural and optical characterization of silicate modified bismuth-borate-tellurite glasses. *Journal of Molecular Structure*, Amsterdam, v. 1127, p. 636-644, 2017.

- [50] UPENDER, G. Infrared spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides. *Scholarly Research Exchange*, New York, p. 1-6, 2010.
- [51] ARDELEAN, I. Structural investigations of CuO B₂O₃ Bi₂O₃ Glasses by means of epr and ft-ir spectroscopies. *Modern Physics Letters B*, Singapore, v. 18, n. 16, p. 803-810, 2004.
- [52] URBACH, F. *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*. [S. l.], 1953.
- [53] WAGH, A. Gamma rays interactions with Eu₂O₃ doped lead fluoroborate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 695, p. 2781-2798, 2017.