



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

***“Um estudo da dependência do índice de refração
linear com a composição dos vidros teluretos dos
sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ ”***

ALINE ALCAMIN MONTEIRO

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP - Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

Março/2008

FICHA CATALOGRÁFICA

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

- M775e Monteiro, Aline Alcamin.
Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ / Aline Alcamin Monteiro.
Ilha Solteira : [s.n.], 2008
71 f. : il. (algumas color.)
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2008
- Orientador: Keizo Yukimitu
Bibliografia: p. 58-61
1. Vidros teluretos. 2. Propriedades óticas. 3. Vidros óticos.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas $\text{Li}_2\text{O}.\text{TeO}_2.\text{TiO}_2$ e $\text{Li}_2\text{O}.\text{TeO}_2.\text{WO}_3$

AUTORA: ALINE ALCAMIN MONTEIRO

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

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

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

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

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

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

Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS

Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Data da realização: 26 de março de 2008.



Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aos meus pais Aliria Alcamin Monteiro e Roberto Monteiro dos Santos, meu irmão Roberto Alcamin Monteiro pelo amor, carinho, paciência e incentivo prestados nos momentos mais difíceis.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Keizo Yukimitu pela atenção, amizade e paciência, o qual não mediu esforços para auxiliar nas direções a serem tomadas para que este trabalho pudesse ser concluído.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, e em especial aos professores Darcy Hiroe Fujii Kanda, João Carlos Silos Moraes, Haroldo Naoyuki Nagashima, Eudes Borges Araújo, Cláudio Luiz Carvalho, Victor Ciro Solano Reynoso, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Edinilton Moraes Cavalcante, Hermes Adolfo de Aquino, Laércio Caetano, Newton Luis Dias Filho, Walter Katsumi Sakamoto, por sempre estarem dispostos a ajudar e que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Márcia R. Nagamachi Chaves e Onilda de Oliveira Akasaki, e também às secretárias do Departamento de Física e Química, Tarsilia Maria de Souza e Rosemary Galana Gerlin, pela gentileza e atenção.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira e Neide Aparecida Palombo da Silva pelo atendimento e atenção.

Aos técnicos de laboratório Gilberto Antônio de Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior, que não pouparam esforços para ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Alaílson, Anderson Cabelo, Anderson Maurity, Augusto, Cícero, Cristiano, Daniela, Élio, Eliza, Elton, Fabrícia, Giovana, Gilberto, Guilherme, João, Paulo, Poliani, Reginaldo, Salmo e Wilson e ao meu namorado Fernando Montanare, muito obrigado pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados na convivência diária.

Resumo

Vidros teluretos são estudados devido as suas interessantes características ópticas (altos índice de refração, comparados aos vidros silicatos), apresentando-se como materiais promissores para o uso em fibras ópticas baseados nas propriedades ópticas lineares e não-lineares. Espectros de absorção na região do infravermelho e no UV - Vis indicam que a incorporação do lítio no vidro baseado no telúrio provoca a formação de pirâmides trigonais TeO_3 e também a formação de bipirâmides trigonais dos grupos TeO_4 simétricas. Porém, em ambos os sistemas ternários, $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ (TLT) e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ (TLW), ocorre uma progressiva mudança na coordenação dos átomos de Te (TeO_3 para TeO_4) quando os óxidos de TiO_2 e WO_3 substituem o óxido de Li_2O na composição da matriz vítrea. Essas informações estruturais também são correlacionadas com a expressão para o índice de refração devido ao modelo de Wemple: $n^2 - 1 = (E_d E_0) / (E_0^2 - E^2)$, onde E_0 é a energia relacionada à frequência de absorção óptica, E é a energia da onda incidente, E_d a “energia de dispersão”, determinada pela equação $E_d = \beta N_c Z_a N_e$, com β sendo uma constante, N_c o número de coordenação do cátion, Z_a é a valência do ânion e N_e é o número de elétrons de valência do ânion. Os valores de E_d tendem a aumentar com o aumento da concentração de TiO_2 . Entretanto, os valores de E_0 e E_d do sistema TLW são maiores do que os valores do sistema TLT. Como a polarizabilidade eletrônica (α) é diretamente responsável pelo comportamento do índice de refração, e os grupos estruturais TeO_4 por possuírem maiores magnitudes de α são os responsáveis pelos altos valores do índice de refração dos vidros teluretos. Por outro lado, como os grupos TeO_3 têm menor polarizabilidade eletrônica, a sua presença provoca a diminuição dos valores de n .

Palavras-chave: Vidros teluretos, absorção óptica, índice de refração.

Abstract

Tellurite glasses are being studied due to their interesting optical characteristics, presenting as promising material for use in optical fiber based on linear and non-linear optical properties. Spectra of absorption in the region of the infrared and UV-Vis indicate that the incorporation of lithium in tellurium based glass causes the formation of pyramids trigonais TeO_3 and also the trigonal bipyramids of symmetrical TeO_4 groups. However, in both ternary systems, $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ (*TLT*) e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ (*TLW*), occur a gradual change in the coordination of atoms of Te (TeO_3 to TeO_4) when oxides of TiO_2 and WO_3 replace the oxide Li_2O in the composition of the vitreous matrix. Such structural information is also correlated with the expression for the refractive index due to the Wemple's model: $n^2-1 = [E_d E_0]/[E_0^2 - E^2]$, where E_0 is the energy of optical absorption, E is the incidente wave energy and E_d is the "dispersion energy" determined by the equation: $E_d = \beta_c N_c Z_a N_e$, with $\beta_c = 0.39$ eV, N_c is the number of cation coordination, Z_a is the anion valence and N_e is the effective number of anion valence electrons. The values of E_d tend to increase with increasing concentration of TiO_2 . Meanwhile, the value of E_0 and E_d of the system TLW are greater than the values of the system TLT. As the electronics polarizability (α) is directly responsible for the behavior of the refractive index, and structural groups TeO_4 , due to their larger magnitudes of α , are responsible for high values of the refractive index of the tellurite glasses. Moreover, as the groups TeO_3 have lower electronics polarizability, its presence causes a decreasing of the refraction index values n .

Key-words: Tellurite glasses, optical absorption, refractive index.

Índice de tabelas

Tabela 1: Composições dos vidros teluretos dos sistemas ternários TLW e TLT.	23
Tabela 2: Modos vibracionais do αTeO_2	27
Tabela 3: Número de onda característico do espectro no infravermelho do sistema TLT.	28
Tabela 4: Número de onda característico do espectro no infravermelho do sistema TLW.	29
Tabela 5: Relação entre comprimento de onda de corte e energia associada para o sistema vítreo TLT.	34
Tabela 6: Comprimentos de onda e energias de corte do sistema TLW.	35
Tabela 7: Energias dos “gap” óptico e fundamental, cauda de Urbach e energia de corte para os vidros do sistema TLT.	38
Tabela 8: Energia do “gap” óptico, cauda de Urbach, energia do “gap” fundamental e energia de corte para os vidros do sistema TLW.	38
Tabela 9: Valores do índice de refração linear para as amostras vítreas TL, TLT-5, TLT-10 e TLT-15.	42
Tabela 10: Valores do índice de refração linear em função do comprimento de onda do sistema vítreo TLW.	43
Tabela 11: Valores da refratividade molar dos vidros do sistema TLT em função do comprimento de onda.	44
Tabela 12: Valores da polarizabilidade eletrônica dos vidros do sistema TLT.	45
Tabela 13: Valores da refratividade molar dos vidros do sistema TLW em função do comprimento de onda.	46
Tabela 14: Valores da polarizabilidade eletrônica dos vidros do sistema TLW.	46
Tabela 15: Parâmetros energéticos da fórmula de Wemple, E_0 , “gap” de Sellmeier e, E_d , energia de dispersão.	47
Tabela 16: Energia de dispersão, densidade e número de coordenação do sistema vítreo TLT.	52

Índice de figuras

Figura 1: Bipirâmide trigonal TeO_4 . Os dois círculos pequenos indicam o par de elétrons livres. A esfera escura indica o átomo de telúrio e as outras os átomos de oxigênio.	21
Figura 2: (a) bipirâmide trigonal TeO_4 (b) poliedro TeO_{3+1} (c) pirâmide trigonal TeO_3	21
Figura 3: (a) ilustração da região de estrutura ativa do modificador, (b) deformação e quebra das cadeias da estrutura αTeO_2 pela incorporação do tetraedro LiO_4 e (c) formação do tetraedro TeO_4	22
Figura 4: Representação do processo de fusão dos sistemas vítreos TLW e TLT.	24
Figura 5: Espectros de transmissão no infravermelho do sistema vítreo TLT.	29
Figura 6: Espectros de transmissão no infravermelho do sistema vítreo TLW.....	30
Figura 7: Espectro das fases vítrea (—) e cristalina (---) do telureto puro.	31
Figura 8: Espectros de absorção uv-vis para as amostras vítreas do sistema TLT.....	35
Figura 9: Espectros de absorbância no uv-vis para as amostras vítreas do sistema TLW.	36
Figura 10: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TLW-15.	37
Figura 11: Gráfico $\ln(\alpha) \times E$ para o vidro TLW-15.	37
Figura 12: O comportamento energético em função da concentração de óxido de titânio.	38
Figura 13: O comportamento energético em função da concentração de óxido de tungstênio.	39
Figura 14: Comportamento do índice de refração linear em função do comprimento de onda do sistema vítreo TLT.	42
Figura 15: Comportamento do índice de refração linear em função do comprimento de onda do sistema vítreo TLW.	43
Figura 16: Polarizabilidade eletrônica em função do comprimento de onda dos vidros do sistema TLT.....	45
Figura 17: Polarizabilidade eletrônica em função do comprimento de onda dos vidros do sistema TLW.	46
Figura 18: Relação do índice de refração linear com a composição de óxido de titânio para comprimentos de ondas diferentes.	48
Figura 19: Relação do índice de refração linear com a composição de óxido de tungstênio para comprimentos de ondas diferentes.	48
Figura 20: Comportamento da polarizabilidade eletrônica em função da concentração de óxido de titânio para vários comprimentos de onda.....	49

Figura 21: Comportamento da polarizabilidade eletrônica em função da concentração de óxi tungstênio para vários comprimentos de onda.	50
Figura 22: Energias de dispersão e do “gap” de Sellmeir em função da composição para os vidros TLW.	51
Figura 23: Energias de dispersão e do “gap” de Sellmeir em função da composição para os vidros TLT.....	51
Figura 24: Condutividade elétrica real em função da frequência do sistema vítreo TLT.	54
Figura 25: Condutividade elétrica real em função da frequência do sistema vítreo TLW.....	54

ÍNDICE

RESUMO	1
ÍNDICE DE TABELAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. JUSTIFICATIVA.....	10
1.2. OBJETIVO.....	11
2. PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES EM VIDROS	12
2.1. CONSTANTES ÓPTICAS, DEPENDENTES DA FREQUÊNCIA, DE UM SÓLIDO. RELAÇÕES GERAIS	12
2.3. APROXIMAÇÕES SIMPLIFICADAS RELACIONADAS COM O MODELO ANALÍTICO CLÁSSICO PARA A CONSTANTE DIELÉTRICA	16
2.3.1. Modelos simplificados para aproximação da dispersão do índice de refração na região de transparência.....	16
2.3.2. Índice de refração versus densidade, o conceito de refatividade	17
2.3.3. Aproximação Wemple-Didomenico	18
3. MODELO ESTRUTURAL PARA VIDROS À BASE DE DIÓXIDO DE TELÚRIO	20
3.1. ESTRUTURA DOS VIDROS TELURETOS	20
4. EXPERIMENTAL.....	23
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	23
4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS	25
5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	27
5.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	28
5.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	30
6. ABSORÇÃO ÓPTICA	33
6.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	34
6.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	39
7. ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR DOS VIDROS TELURETOS	41
7.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR COM RELAÇÃO AO COMPRIMENTO DE ONDA.....	41
7.2. RESULTADOS OBTIDOS DA POLARIZABILIDADE E REFRAATIVIDADE MOLAR DOS VIDROS TELURETOS.....	44
7.3. RESULTADOS OBTIDOS DOS PARÂMETROS ENERGÉTICOS DE WEMPLE	47
7.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
8. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	53
8.1. RESULTADOS	53
8.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	54
9. CONCLUSÃO	55
9.1. PLANO DE CONTINUIDADE DE TRABALHO	56
11. APÊNDICE.....	62
A. MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PELA INTERFEROMETRIA	62
B. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	64
B.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	64
B.2. Espectroscopia UV-Vis.....	67
B.3. Medida do índice de refração linear	68
B.4. Fundamentos de Espectroscopia de Impedância.....	69

1. INTRODUÇÃO

O crescimento na demanda dos serviços de telecomunicações trouxe grande congestionamento e saturação das faixas de frequências tradicionais¹ utilizadas, o qual logo originou a necessidade da avaliação do comportamento desses e de novos sistemas de telecomunicações. A avaliação do desempenho de um sistema de telecomunicação é realizada por dois parâmetros fundamentais: o fator de atenuação e a largura de faixa. O primeiro estabelece a distância máxima de transmissão sem a necessidade de repetidores, ou de sistemas capazes de recuperar o nível do sinal. A largura de faixa fixa a taxa máxima de transmissão sem a necessidade da restauração da forma dos pulsos².

As comunicações ópticas despertaram extraordinário interesse por superar o desempenho dos sistemas mais tradicionais, tanto no fator de atenuação quanto na largura de faixa. Consequentemente destinaram-se grandes investimentos no aperfeiçoamento e na criação de componentes, materiais e sistemas para o emprego da luz em comunicações que exigem alta taxa de transmissão de informações¹.

Um dos sistemas vítreos que exhibe comportamento promissor na preparação de novos dispositivos ópticos são os vidros teluretos^{3,4,5,6}. Os vidros teluretos são vidros que possuem o óxido TeO_2 como seu principal formador de rede, os quais são bons candidatos para muitas aplicações tecnológicas, pois têm baixo ponto de fusão ($800\text{ }^\circ\text{C}$), alta constante dielétrica, alta densidade e alto índice de refração, $n \geq 2$, quando comparados aos vidros silicatos^{4,5,7}.

Diferentemente dos formadores vítreos tradicionais, como SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 ¹⁰, vidros teluretos necessitam de óxidos modificadores para facilitar a vitrificação, revelando assim, que os modificadores de rede exibem um papel extremamente importante no processo de vitrificação^{8,9}. Quando óxidos alcalinos são introduzidos na rede dos vidros teluretos, diferentes unidades estruturais são formadas dependendo dos óxidos modificadores contidos. O modelo de recombinação estrutural de Neov e colaboradores⁸ revela que a unidade estrutural muda de bipirâmide trigonal TeO_4 para pirâmide trigonal TeO_3 através do poliedro TeO_{3+1} com o aumento dos óxidos alcalinos.

Devido a forte influência da composição vítrea no comportamento do índice de refração, vários trabalhos estudam a inter-relação entre a dispersão do índice de refração e a composição vítrea. Esses estudos podem ser divididos em dois grupos, o primeiro grupo possui um grande número de trabalhos direcionados a desenvolver métodos empíricos para obter valores numéricos dos índices de refração¹⁰. O segundo grupo trabalha em descobrir

correlações gerais entre a natureza dos componentes vítreos principais, e os valores numéricos de parâmetros em simples fórmulas de dispersão, como fórmulas do tipo Sellmeir^{10,11}.

O ponto de partida para todos os métodos empíricos desenvolvidos para calcular o índice de refração do vidro, e sua dispersão baseados na composição vítrea, está relacionado com a refratividade molar. Este fato possibilita aceitar que algumas funções apropriadas do índice de refração (como as de Drude, Lorentz-Lorentz ou Gladstone-Dale) podem ser apresentadas como a soma de contribuições relacionada com cada componente vítreo, os incrementos específicos podem ser assumidos ser constantes ou a magnitude de suas contribuições pode ser considerada proporcional à concentração dos componentes¹⁰.

As fórmulas de dispersão do tipo Sellmeir têm sido amplamente usadas como base de correlações gerais entre características ópticas dos vidros e suas composições químicas.

Usando a fórmula de Sellmeir, reescrita para energias, $n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}$, Wemple discute a variação de parâmetros desta fórmula com a composição vítrea. Estes parâmetros são: a energia do oscilador clássico E_0 e a chamada energia de dispersão E_d , a qual não tem significado físico bem estabelecido^{10,11}.

Até o momento, o comportamento do índice de refração linear, com relação à composição vítrea e ao comprimento de onda da radiação incidente, não foi profundamente estudado. Porém, é importante ser capaz de prever e alterar as respostas desses materiais quando os vidros são expostos à radiação eletromagnética. Mas isso só é possível quando se está familiarizado com as suas propriedades ópticas, e se compreende os mecanismos responsáveis por esse comportamento.

1.1. Justificativa

A busca por novos materiais com aplicações em tecnologia de telecomunicações é suportada pela grande demanda mundial no tráfego máximo de informações em menor tempo e sem perdas significativas. Portanto, pesquisas em novos campos englobando química, física e engenharia de materiais se iniciam a todo tempo e são extremamente importantes¹. O desenvolvimento e caracterização de novos sistemas que possam ser utilizados como fibras ópticas, que promovem a ampliação da luz, vêm crescendo juntamente com as necessidades

acima citadas. No entanto, para se obter esses novos dispositivos é necessário que se entenda melhor o processo estrutural destes materiais⁶.

A habilidade para avaliar as características ópticas dos vidros teluretos de composição conhecida, sem estudos experimentais detalhados é um assunto crítico. Isto requer conhecimento da estrutura desses vidros e a relação entre a estrutura e as propriedades ópticas⁵ e elétricas³.

Portanto, há um proeminente desafio que é correlacionar à estrutura dos vidros teluretos as propriedades ópticas e elétricas, e identificar os componentes estruturais responsáveis por características particulares dessas propriedades usando estudos experimentais e teóricos.

1.2. Objetivo

O presente trabalho procura estabelecer relações entre as mudanças na composição (e, consequentemente, as respectivas mudanças estruturais) e as propriedades ópticas lineares e elétricas do sistema vítreo telureto. Sendo assim, ao propor estudar os sistemas vítreos $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$, $x = 0; 5; 10; 15; 20$ % mol, e $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2$, $x = 0; 5; 10; 15$ % mol, espera-se obter informações para compreender as modificações, causadas aos sistemas vítreos, decorrentes das diferentes quantidades de óxido de lítio, de tungstênio e de titânio, principalmente através da análise do índice de refração linear com relação às características microscópicas do material.

2. PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES EM VIDROS

As constantes ópticas retratam a resposta de um material ao efeito de uma radiação eletromagnética incidente. Esta relação entre as propriedades macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos é feita por um modelo que é amplamente usado, o modelo clássico analítico para a constante dielétrica, cujo princípio é considerar os elétrons como osciladores harmônicos.

Uma das mais importantes constantes ópticas dos sólidos é o índice de refração. Na região de transparência o índice de refração pode ser relacionado com os parâmetros dos osciladores, com a densidade do material e também com parâmetros de energia.

Neste capítulo, o propósito é compreender o comportamento do índice de refração com relação ao modelo clássico analítico e suas aproximações simplificadas para o estudo da dispersão do índice de refração na região de transparência.

2.1. Constantes ópticas, dependentes da frequência, de um sólido. Relações Gerais

Os primeiros observadores do fenômeno da dispersão foram Marcus em 1648 e Grimaldi em 1665, mas, somente em 1666 estudos sistemáticos começaram quando Newton analisava a separação da luz branca em cores usando um prisma. Foi encontrado que a razão c/v (onde c é a velocidade da luz no vácuo e v sua velocidade no meio) é igual a uma constante n , chamada índice de refração, característica do meio, e uma função da frequência¹².

O índice de refração n , e o coeficiente de extinção κ , são conhecidos como *constantes ópticas*¹⁰. As constantes ópticas descrevem macroscopicamente as características da onda eletromagnética num meio e sua resposta ao efeito do campo eletromagnético^{10,13}.

A constante dielétrica e o índice de refração de um meio condensado são quantidades complexas como se segue:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) , \text{ e} \quad (1)$$

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) . \quad (2)$$

Os componentes da constante dielétrica complexa e do índice de refração complexo estão relacionados pelas seguintes igualdades: $\varepsilon' = n^2 - \kappa^2$ e $\varepsilon'' = 2n\kappa$, assim designa-se $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ também como constantes ópticas.

A constante dielétrica eletrônica de um material descreve a resposta do meio a incidência da radiação eletromagnética. O modelo que descreve a constante dielétrica eletrônica considera que o material é formado por elétrons que são descritos como osciladores harmônicos forçados¹³, conseqüentemente a constante dielétrica varia em função da freqüência de oscilação da radiação incidente, ou seja, a resposta de oscilação dos elétrons dependerá da freqüência do campo e, portanto interferindo na propagação da onda eletromagnética.

A resposta do meio ao efeito do campo eletromagnético se manifesta como o fenômeno de polarização. A magnitude da polarização P , é o momento de dipolos elétricos total por unidade de volume que é gerado pelo efeito do campo eletromagnético externo, é dada por:

$$P = N\hat{\alpha}E . \quad (3)$$

Aqui E é o campo elétrico externo, N é o número de partículas carregadas por unidade de volume, e $\hat{\alpha}$ é a chamada polarizabilidade das partículas^{10,12,13}.

A polarização está relacionada com o campo elétrico externo e com a constante dielétrica por meio da seguinte relação da teoria do campo eletrostático:

$$P = E \frac{\hat{\epsilon} - 1}{4\pi} . \quad (4)$$

Combinado as equações (3) e (4) encontra-se que a constante dielétrica está ligada à polarizabilidade pela seguinte relação:

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi N\hat{\alpha} . \quad (5)$$

Deste modo, uma interconecção entre as constantes ópticas e as micro-características do material é estabelecida por um modelo particular analítico assumido para a dependência da freqüência, ou freqüência de dispersão, da polarizabilidade $\hat{\alpha}(\omega)$ e da constante dielétrica complexa $\hat{\epsilon}(\omega)$.

As fórmulas (3) e (5), e também aquelas derivadas diretamente da anterior, são relatadas para o caso quando o campo elétrico interno do material é considerado o mesmo que o externo.

2.2. Modelo clássico analítico para constante dielétrica complexa

Um simples modelo para a constante dielétrica é um dos mais amplamente usados para tratar de dados experimentais. Este modelo foi derivado da teoria de dispersão clássica e é conhecido como modelo clássico analítico para a constante dielétrica complexa. Esta teoria foi derivada na maioria dos trabalhos de Drude, Voigt e Lorentz, e estes trabalhos podem ser encontrados nos livros de J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy (1982) e Efimov (1995).

A teoria de dispersão óptica clássica considera que todos os meios materiais são formados por elétrons negativos e núcleos positivos, onde esses elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e movendo-se com ele. Os elétrons são tratados como osciladores harmônicos – isto é, partículas presas a uma posição de equilíbrio por uma força restauradora linear. Para generalizar, é incluída uma força de amortecimento linear proporcional à velocidade, tornando-se assim um oscilador harmônico amortecido. Entretanto, se uma onda eletromagnética é incidida no meio, o campo elétrico desta onda exerce uma força externa no oscilador, portanto o comportamento dos elétrons fortemente ligados ao núcleo pode ser descrito como um oscilador harmônico amortecido forçado.

Quando os fótons que compõem a radiação eletromagnética incidem no material, eles podem ou não ser absorvidos pelos elétrons. Essa absorção depende da frequência da onda ser exatamente a frequência da energia necessária para que o elétron mude de seu estado fundamental para um estado excitado. Mas como, o elétron está fortemente ligado ao núcleo, no processo de desexcitação, parte dessa energia é emitida na rede cristalina em forma de fônons, assim, pode-se dizer que o elétron perde parte de sua energia de oscilação para a energia de vibração na rede. Lembrando que a energia de vibração na rede é quantizada e um quantum de energia de vibração da rede denomina-se fônon.

A equação diferencial Newtoniana para um oscilador harmônico amortecido forçado é dada por:

$$\frac{m d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + kx = eE_0 \exp(i\omega t), \quad (6)$$

nessa relação x é o deslocamento, m é a massa do elétron, e a carga do elétron, γ é o coeficiente de amortecimento do oscilador, e k é a constante de força determinada pela força restauradora. A solução particular da equação (6) fornece o deslocamento $\hat{x}(\omega)$ expresso pela seguinte relação:

$$\hat{x}(\omega) = \frac{eE_0}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (7)$$

Para um oscilador harmônico não amortecido, $\hat{x}(\omega)$ é real e a frequência de ressonância, ω_0 , é dada por $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.

A conexão entre o deslocamento mecânico x das partículas carregadas microscópicas que constituem o material e a resposta elétrica macroscópica do meio é obtida pelo cálculo da densidade de polarização P . O momento de dipolo devido à carga e deslocada é ex , então $P = Nex$. Levando isso em consideração, a combinação das equações (5) e (7) obtém-se para a constante dielétrica complexa do material contendo J tipos de osciladores:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2 f_j}{m} \cdot \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} . \quad (8)$$

Lembrando que, os diferentes tipos de osciladores representam os elétrons que estão em camadas eletrônicas diferentes, e a intensidade do oscilador f caracteriza a probabilidade ($0 \leq f \leq 1$) de transição, é introduzida com os parâmetros usados na equação (7).

Teoria de dispersão clássica em sua forma histórica, e modernas aplicações da equação (8) pressupõe se que a magnitude de J é limitada e os parâmetros de todo tipo de oscilador são constantes. Introduzindo as intensidades $S_j = 4\pi N_j e^2 f_j / m_j$, a equação (8) leva a uma forma mais compacta,

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} . \quad (9)$$

Conseqüentemente, neste modelo, todo tipo de oscilador está caracterizado por três parâmetros livres, ω_{0j} , S_j , e γ_j que são independentes da frequência. As partes real e imaginária da equação (9) são:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j (\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} , \quad (10)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} . \quad (11)$$

2.3. Aproximações simplificadas relacionadas com o modelo analítico clássico para a constante dielétrica

Existem algumas aproximações simplificadas para o tratamento de propriedades ópticas que podem ser relacionadas com o modelo analítico clássico para a constante dielétrica. Entre estas existe uma variedade de aproximações para a dispersão do índice de refração, o conceito de refratividade e a aproximação de Wemple e Didomenico.

2.3.1. Modelos simplificados para aproximação da dispersão do índice de refração na região de transparência

Estudos anteriores da dispersão do índice de refração lidam somente com a faixa de transparência envolvendo modelos clássicos simplificados para esta dispersão que se discutiu anteriormente. Negligenciando o simples modelo de Cauchy¹², o primeiro dos importantes modelos mencionados é dado pela expressão:

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j}^2}, \quad (12)$$

λ é o comprimento de onda atual, λ_{0j} é o comprimento de onda de ressonância do j-ésimo oscilador, e A_j é uma constante. Esta fórmula é referida como a *fórmula de dispersão de Sellmeir*^{14,15}.

Fórmula (12) foi inicialmente derivada em 1770¹⁰, baseada em conceitos que diferem substancialmente do ponto de vista moderno, é usada até agora para vários propósitos, como a aproximação da frequência de dispersão do índice de refração de materiais ópticos. De fato, a fórmula de Sellmeir é uma versão simplificada do modelo analítico clássico descrito anteriormente. Isto segue também da equação (6), quando assume que o termo de amortecimento é nulo, ou diretamente da equação (10), quando se leva em consideração que para a região de transparência, $\omega_{0j} \gg \omega$ ou $\omega \gg \omega_{0j}$. Em ambos os casos, $|\omega_{0j}^2 - \omega^2| \gg \gamma_j \omega$, conseqüentemente o amortecimento pode ser negligenciado e o denominador na equação (9) pode ser reduzido para $(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2$.

Quando o índice de absorção é pequena, a constante dielétrica real pode ser trocada pelo quadrado do índice de refração, chegando à fórmula:

$$n^2(\omega) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}. \quad (13)$$

Usando o comprimento de onda ao invés da frequência, a equação (13) pode se transformar na equação (12) com $A_j = S_j \lambda_{0j}^2 / 4\pi^2$. Conseqüentemente, a equação (13) é a fórmula de dispersão de Sellmeier reescrita para frequências. Esta fórmula, como todas as fórmulas tipo Sellmeier, é usada para alguns casos da dispersão do índice de refração de materiais ópticos.

2.3.2. *Índice de refração versus densidade, o conceito de refratividade*

A idéia de refração ou refratividade, como uma quantidade caracterizando o poder refrativo de uma substância foi inicialmente introduzida por Newton muito antes do desenvolvimento da teoria da dispersão clássica¹⁰. A refratividade específica, r , foi considerada ser aproximadamente uma constante que conecta o índice de refração na faixa de transparência com a densidade, ρ , e foi definida como:

$$r = \frac{1}{\rho}(n^2 - 1). \quad (14)$$

Mais tarde o interesse no conceito de refratividade surgiu porque sua magnitude poderia ser expressa como uma função linear da composição química das substâncias.

Estudos experimentais mostraram que r varia com a temperatura e com as mudanças no estado da substância. Isto estimula tentativas para modificar a forma analítica da refratividade para estabelecer sua magnitude. Como resultado, muitas fórmulas para a refratividade contendo o fator $1/\rho$ foram introduzidos.

Em adição a refratividade específica, a noção de refratividade molar, R_M , foi também introduzida. Por exemplo, refratividade molar de Lorentz-Lorentz¹⁶, R_M , é dada por:

$$R_M = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (15)$$

M é a massa molar do composto.

Portanto, o único valor $n(\omega)$ para uma frequência particular usada para calcular a refratividade é uma quantidade macroscópica que claramente integra as contribuições de vários osciladores de diferentes origens. Então, a refratividade pode ser correlacionada com algumas principais características físicas da partícula compondo um sólido mais do que algumas medidas diretas dessas características.

2.3.3. Aproximação Wemple-Didomenico

A aproximação de Wemple e DiDomenico^{11,17} é essencialmente mais um exemplo que envolve aproximadamente a dispersão do índice de refração na faixa de transparência com a simplificada fórmula de dispersão tipo Sellmeier. Em contraste com outras aproximações usando um ou dois termos das fórmulas tipo Sellmeier, esta aproximação revela uma interconexão entre os parâmetros efetivos como a fórmula de dispersão e as principais características das ligações químicas num material. A dispersão do índice de refração é provida da fórmula de Sellmeier, reescritas para as energias como:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (16)$$

E_0 é a energia do oscilador efetivo (conhecida como “gap” de Sellmeier), E é a energia do fóton, e E_d é chamada de energia de dispersão. Os valores de E_d e E_0 foram obtidos para um grande número de materiais baseado em dados experimentais para a dispersão do índice de refração.

Wemple e DiDomenico viram a fórmula (16) como uma relação com significado físico que possibilita derivar muitas conclusões das várias características da estrutura e das ligações químicas em sólidos. Em particular, eles assumem que o valor da energia de dispersão é dado por:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \text{ eV}, \quad (17)$$

N_c é o número de coordenação do cátion, Z_a é a valência química do anion, N_e é o número de elétrons de valência e β é assumido ser constante. Contudo o valor de β varia de acordo com o tipo de ligação química do material, em materiais covalentes $\beta = 0,37 \pm 0,04$ eV (como por exemplo: GaP e ZnS) e, $\beta = 0,26 \pm 0,03$ eV em materiais iônicos (como por exemplo: NaCl, Al₂O₃ e TlBr).

Entretanto, o comportamento das relações de Wemple e Didomenico para sólidos desordenados somente foi estudado em 1973¹¹. A consideração mais importante que foi feita é que o número de coordenação N_c do sólido, na fase cristalina, não é o mesmo do material na fase vítrea. Wemple¹¹ chegou a seguinte relação para sólidos desordenados:

$$E_d^a / E_d^x = \rho^a / \rho^x (N_c^a / N_c^x), \quad (18)$$

ρ é a densidade do meio, e os índices a e x referem-se às formas amorfas e cristalinas do sólido, respectivamente.

3. MODELO ESTRUTURAL PARA VIDROS À BASE DE DIÓXIDO DE TELÚRIO

Os vidros teluretos atualmente são objetos de intensas investigações devido as suas interessantes propriedades ópticas lineares e não lineares,^{6,18,19} e como essas propriedades estão diretamente relacionadas à estrutura vítrea é amplamente necessário o estudo das unidades estruturais nessa matriz. Vidros teluretos não possuem a facilidade de passar para o estado vítreo sem um modificador de rede sob condições normais^{8,20,21}. Isso mostra que o modificador tem um papel extremamente importante na transição vítrea dos vidros teluretos⁸ e, conseqüentemente, na estrutura desse material.

Diversos modelos estruturais foram elaborados para explicar as condições de vitrificação dos vidros em geral, e também o papel do modificador de rede na vitrificação dos teluretos. Zachariasen²², em 1932, propôs um importante conjunto de regras que causaram impacto substancial nas pesquisas vítreas. Esse conjunto de regras assume, principalmente, que as forças de ligação interatômicas dos vidros e cristais devem ser essencialmente iguais, e, como os cristais, os vidros consistem de uma estrutura tridimensional estendida, mas sem simetria e periodicidade. Todavia somente em 1979, Neov e colaboradores⁸ propuseram um modelo de recombinação estrutural baseado no trabalho de Zachariasen, que explica o papel fundamental dos óxidos modificadores no processo de vitrificação dos vidros teluretos.

Neste capítulo é apresentado o modelo de recombinação estrutural dos vidros teluretos de Neov e colaboradores⁸. Visto que o conhecimento da estrutura da matriz vítrea é amplamente necessário para o estudo do papel das unidades estruturais no comportamento das propriedades ópticas e elétricas dos vidros.

3.1. Estrutura dos vidros teluretos

No final da década de 80, Neov e colaboradores⁸ elaboraram um modelo estrutural que explica as principais características estruturais dos vidros teluretos. Neste modelo é sugerido que tais vidros são formados por uma rede tridimensional composta de bipirâmides trigonais TeO_4 ligadas pelos vértices, formando infinitas cadeias. Em uma unidade estrutural TeO_4 , o telúrio está no centro de uma bipirâmide trigonal, como ilustrado na figura 1 ele apresenta dois átomos de oxigênio axiais, dois átomos de oxigênio equatoriais, e uma terceira posição

equatorial é ocupada por um par de elétrons livres. A distância da ligação Te-O é maior na ligação axial, girando em torno de 2,08 Å, e a distância da ligação equatorial gira em torno de 1,90 Å.

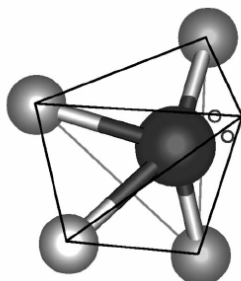


Figura 1: Bipirâmide trigonal TeO_4 . Os dois círculos pequenos indicam o par de elétrons livres. A esfera escura indica o átomo de telúrio e as outras os átomos de oxigênio¹⁵.

O mecanismo de recombinação estrutural proposto por Neov e colaboradores⁸ afirma que ocorre uma transformação estrutural que consiste na quebra de uma parte das bipirâmides trigonais. Ao adicionar um modificador, geralmente óxido alcalino ou alcalino terroso, na matriz vítrea à base de TeO_2 , algumas ligações $\text{Te}-_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te}$ das bipirâmides trigonais (figura 2-a) são estiradas e rompidas, dando origem a pirâmides trigonais TeO_3 (figura 2-c). Uma bipirâmide trigonal estirada é representada pelo poliedro TeO_{3+1} , no qual faz referência a um poliedro assimétrico com uma distância de ligação axial Te-O menor e outra mais alongada, sendo que este átomo de telúrio está ligado a três átomos de oxigênio e a um quarto a uma distância superior a 2,2 Å.

Entretanto, uma pirâmide trigonal TeO_3 surge quando a quarta distância Te-O torna-se superior a 2,58 Å, logo considera-se que o quarto oxigênio não está ligado, neste agrupamento TeO_3 o átomo de telúrio encontra-se no topo e a base contém os átomos de oxigênio, neste as ligações Te-O são mais curtas, apresentando uma distância em torno de 1,88 Å.

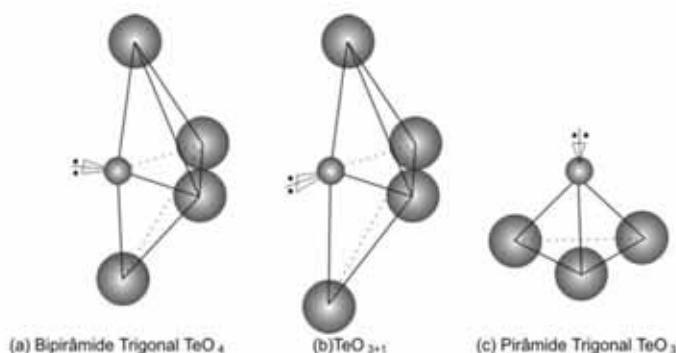


Figura 2: (a) bipirâmide trigonal TeO_4 (b) poliedro TeO_{3+1} (c) pirâmide trigonal TeO_3 .

Neste modelo, alguns íons de oxigênio do Li_2O penetram nas regiões com atividade estrutural ocupando a terceira posição equatorial para formar uma bipirâmide trigonal e completar a coordenação do poliedro. Entretanto, essa formação de uma nova ligação dá origem a uma mudança no ângulo $\text{Te}-\text{axO}_{\text{eq}}-\text{Te}$, e além disso, algumas das ligações separam-se conforme ilustra a figura 3; e novamente a coordenação dos átomos de telúrio é quatro, com três átomos na posição equatorial e um na posição axial. Nesta situação a nova unidade TeO_4 pode ser tratada como um tetraedro com quatro oxigênios nos vértices e nem todas as ligações axiais separam-se devido a pouca quantidade de Li_2O .

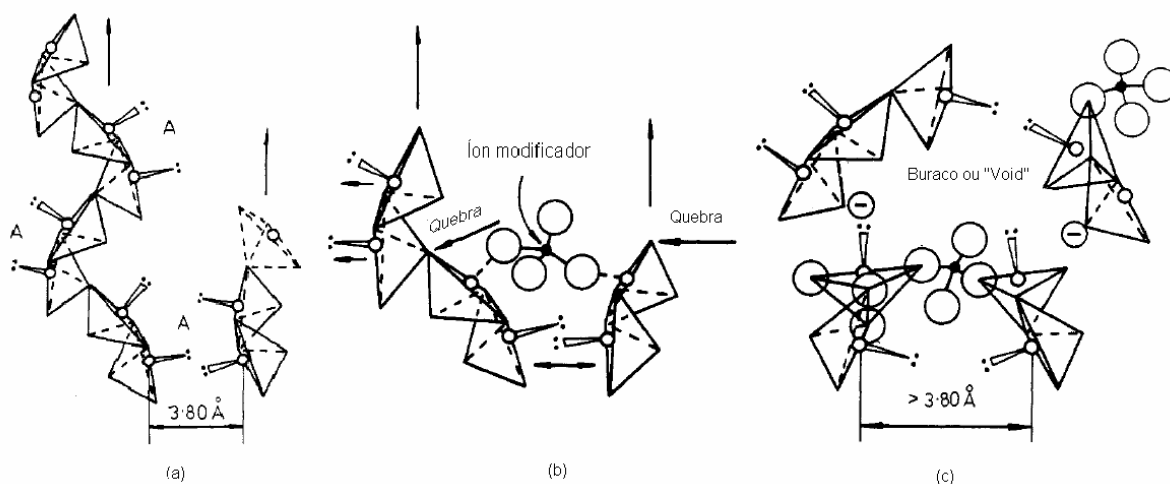


Figura 3: (a) ilustração da região de estrutura ativa do modificador, (b) deformação e quebra das cadeias da estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$ pela incorporação do tetraedro LiO_4 e (c) formação do tetraedro TeO_4 .⁸

Em geral, a ação do modificador de rede contribui as seguintes interações:

- Presença de buracos (ou “voids”) e defeitos entre duas camadas ou cadeias.
- Interação ativa dos átomos de oxigênio do Li_2O com o par de elétrons livres do átomo de telúrio, originando uma intensa ligação iônico-covalente do tipo $\text{Te}-\text{O}-\text{Li}$.
- Rompimento das cadeias, com uma intensa criação de defeitos na estrutura vítrea e uma deformação considerável das distâncias maiores que 3,5 Å.
- Forte influência sob o ângulo $\text{Te}-\text{axO}_{\text{eq}}-\text{Te}$ entre dois poliedros.

Assim o mecanismo sugerido da incorporação do modificador é capaz de explicar as principais mudanças estruturais numa ordem de curto alcance.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Preparação das amostras

Vidros do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$, denominado *sistema TLW*, e do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$, denominado *sistema TLT*, foram sintetizados pelo método de resfriamento rápido (melt quenching). Os reagentes analíticos utilizados foram os seguintes: óxido de telúrio, TeO_2 (Sigma-Aldrich, 99+%), carbonato de lítio, Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%); óxido de tungstênio e WO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%) para a formação do sistema vítreo TLW. Entretanto, para a formação do sistema TLT, foi utilizado carbonato de lítio, Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%), óxido de titânio, TiO_2 (Alfa Aesar, 99,80%) e óxido de telúrio, TeO_2 (Alfa Aesar, 99,95%)²³.

No total foram analisadas oito amostras de vidro conforme as proporções indicadas na tabela 1. A tabela indica que a concentração de TeO_2 é constante e as proporções de Li_2O sofreram diminuições conforme o incremento do WO_3 ou de TiO_2 .

Tabela 1: Composições dos vidros teluretos dos sistemas ternários TLW e TLT.

<i>Vidro</i>	<i>TeO₂ (mol %)</i>	<i>Li₂O (mol %)</i>	<i>TiO₂ (mol %)</i>	<i>WO₃ (mol %)</i>
TL	80	20	0	0
TLT-5	80	15	5	0
TLT-10	80	10	10	0
TLT-15	80	5	15	0
TLW-5	80	15	0	5
TLW-10	80	10	0	10
TLW-15	80	5	0	15
TW	80	0	0	20

Cada amostra vítrea tem massa de cinco gramas, as proporções de cada composto foram calculadas para cada amostra por cálculos estequiométricos. Os reagentes foram pesados em uma balança eletrônica da Shimadzu (modelo AY220) e misturados. A mistura foi homogeneizada por aproximadamente uma hora em almofariz de ágata, e em seguida, os

reagentes misturados foram colocados no cadinho de platina e levado ao forno de resistência elétrica da EDG-Equipamentos (modelo F-1800 3p) para fusão.

Iniciado o processo de fusão à taxa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ chegou-se, a partir temperatura ambiente, a 400°C , onde o material permanece nesta temperatura por uma hora. Esse procedimento é necessário para completar o processo de combustão do carbonato de lítio e que sejam vaporizados elementos orgânicos presentes nas amostras.

Como a fusão de ambos os sistemas ocorre por volta de 850°C , a temperatura do forno variou desde 400°C até esta temperatura sob a taxa de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Alcançada à temperatura 850°C as amostras permanecem nesse patamar por mais 30 minutos para que se complete o processo de fusão. Esse processo de fusão está ilustrado esquematicamente na figura 4.

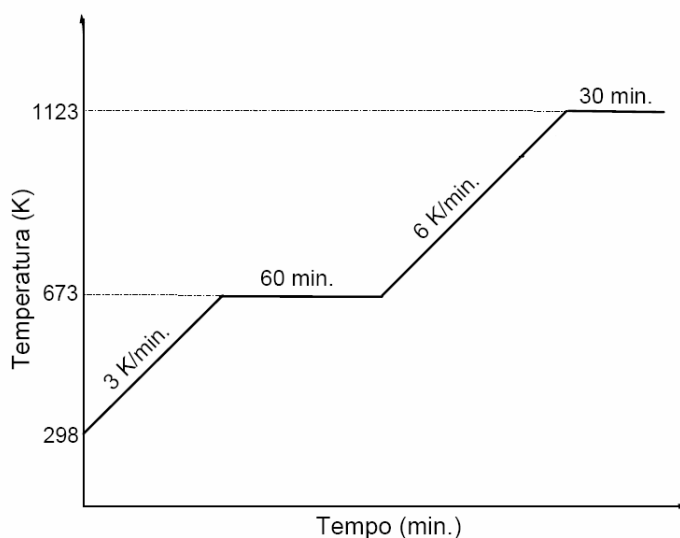


Figura 4: Representação do processo de fusão dos sistemas vítreos TLW e TLT.

Finalizado o processo de fusão, o líquido obtido é despejado num molde de latão previamente aquecido à temperatura do tratamento térmico (denominada como *temperatura de recozimento*). Depois o molde foi levado imediatamente a um segundo forno, da mesma marca daquele em que foi feita a fusão, onde as amostras ficaram por um período de duas horas.

Como o molde, este forno foi previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico, sendo que este esteve sempre próxima, mas abaixo, da temperatura de transição vítrea. Esse procedimento de recozimento é um processo de relaxação das tensões internas ocorridas durante o resfriamento do vidro, entretanto alterações estruturais no vidro deverão ocorrer apenas quando este é tratado em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea.

4.2. Métodos de caracterização dos vidros

A análise do comportamento das propriedades estruturais, ópticas e elétricas das matrizes vítreas dos sistemas ternários $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$, foi realizada, neste trabalho, com o auxílio das seguintes técnicas de caracterização:

- Espectrofotometria de transmissão na região do UV-Vis, de 250-1500 nm. Nesta técnica, realizada por um espectrofotômetro da marca Varian (modelo Cary) disponível em nosso departamento, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente em amostras na forma de lâminas. Esse procedimento experimental baseia-se em transições eletrônicas que permitem avaliar o que ocorre quando a luz interage com os elétrons dos átomos constituintes do vidro, assim, possibilitando estimar as energias dos “gap” óptico e fundamental, os quais são informações muito importantes para nossos estudos.
- Espectroscopia no infravermelho. Também é disponível em nosso departamento um espectrômetro de FT-IR da Nicolet Nexus 670, no qual, a medida foi realizada pelo método de transmissão na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Esta técnica permite a análise da estrutura estudada pela correlação do espectro vibracional com a estrutura vítrea, que é feita pela relação das bandas de absorção deste espectro com as vibrações de certas unidades estruturais microscópicas.
- Interferometria óptica. O índice de refração foi obtido através de um interferômetro de Michelson-Morley modificado pertencente à Universidade Estadual de Maringá. Nesta técnica um feixe laser é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes, em um dos braços do interferômetro o feixe passa pela amostra fixa em uma mesa giratória. O ângulo de incidência é variado de forma contínua provocando uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz no interior da amostra, sendo que isto irá refletir em um deslocamento nas franjas de interferência. Um fotodiodo acoplado a um contador de pulso, instalados no anteparo, é excitado pela passagem de pontos claros. Assim é possível obter o número de franjas de interferência segundo o ângulo de inclinação da amostra.

- Caracterização dielétrica. Nessa caracterização, realizada em nosso departamento, as amostras vítreas ficaram em um recipiente de cobre, conectado a um analisador de impedância (marca HP 4284A). A faixa de frequências variaram entre 100 Hz e 1 MHz com uma tensão de 500 mV. Estes resultados possibilitam o estudo do comportamento dos portadores de carga responsáveis pelos mecanismos de condução.

5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Vidros teluretos são estudados há muitos anos, conseqüentemente, uma grande quantidade de dados experimentais de suas propriedades ópticas e vibracionais está sendo acumulada²⁴, todavia, a utilização desses dados para aplicações particulares é complicada pois vidros teluretos tem uma ampla variedade de composições e a maioria de suas propriedades depende de sua composição⁶. Neste contexto, a possibilidade para compreender as características dos vidros teluretos sem detalhes de estudos experimentais é um assunto crítico, logo isto requer conhecimento da estrutura desses vidros e a relação entre sua estrutura e as propriedades ópticas.

As propriedades vibracionais estão diretamente relacionadas com a estrutura e com o efeito da incorporação do modificador de rede na matriz vítrea, logo, a estrutura vítrea pode ser interpretada pela espectroscopia no infravermelho, onde o espectro vibracional pode ser usado para identificar o efeito das unidades estruturais na matriz. A interpretação dos espectros no infravermelho dos vidros com alta concentração de óxido de telúrio é feita com referência às conclusões obtidas para suas fases cristalinas, uma vez que em muitos casos o espectro no infravermelho dos vidros é similar ao espectro de suas fases cristalinas, e esta similaridade é uma prova direta da semelhança entre as unidades estruturais e da ordem de curto alcance dos vidros e dos cristais^{25,26,27}.

Em 1983 de Dimitriev e colaboradores estudaram diversas composições de vidros teluretos e chegaram à conclusão de que as principais freqüências de absorção do espectro infravermelho dos grupos TeO_4 e TeO_3 estão na região de 800 a 400 cm^{-1} sendo designadas como vibração de estiramento (“*stretching*”) da ligação Te-O dos teluretos cristalino. A fase cristalina αTeO_2 constituída de grupos TeO_4 apresentam quatro bandas de absorção com freqüências de estiramento (“*stretching*”), designadas ao αTeO_2 como indica a tabela 2.

Tabela 2: Modos vibracionais do αTeO_2 ²⁶.

<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	<i>Modo vibracional</i>
780	$\nu_s(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$
714	$\nu_{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$
675	$\nu_{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$
635	$\nu_s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$

Contudo, as vibrações do Te-O dos teluretos cristalinos, construídos por grupos TeO_3 , são caracterizadas por duas bandas de absorção⁹:

$$\nu_s(\text{TeO}_3) \equiv 750 - 780 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{as}(\text{TeO}_3) \equiv 680 - 640 \text{ cm}^{-1}$$

Por conseguinte, neste capítulo as propriedades vibracionais dos vidros ternários TLT e TLW são estudadas a partir dos dados experimentais obtidos pela técnica de espectroscopia no infravermelho na região de 400 a 1200 cm^{-1} . Visto que desta forma é possível correlacionar à estrutura e propriedades ópticas dos vidros teluretos com sua composição e identificar os componentes estruturais responsáveis por características particulares de sua propriedade ópticas.

5.1. Resultados experimentais

Os espectros no infravermelho das amostras do sistema TLT²³ apresentam uma banda de absorção na região entre 610 e 640 cm^{-1} e um ombro, aproximadamente, entre 760 e 780 cm^{-1} . O espectro de absorção para o vidro TLT-15 indica duas absorções, uma banda está localizada em aproximadamente 640 cm^{-1} e um ombro aproximadamente em 770 cm^{-1} . Para o espectro do vidro TLT-10 ocorreram absorções em 630 cm^{-1} e 770 cm^{-1} , já para o vidro TLT-5 ocorreram absorções em 780 cm^{-1} e 620 cm^{-1} . E finalmente para o vidro TL as absorções estão em torno de 780 cm^{-1} e 610 cm^{-1} . As bandas descritas anteriormente estão indicadas na tabela 3.

Tabela 3: Número de onda característico do espectro no infravermelho do sistema TLT²³.

<i>TL</i>	<i>TLT-5</i>	<i>TLT-10</i>	<i>TLT-15</i>
610	620	630	640
780	780	770	770

O espectro de transmissão no infravermelho obtido para as amostra do sistema vítreo TLT é ilustrado na figura 5.

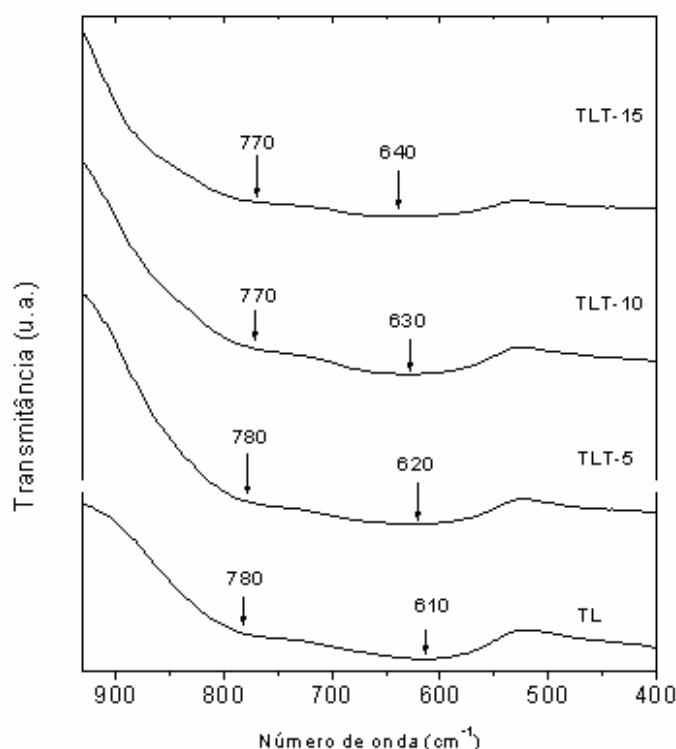


Figura 5: Espectros de transmissão no infravermelho do sistema vítreo TLT²³.

O espectro de transmissão no infravermelho do sistema TLW apresenta mais bandas de absorção do que o sistema TLT. O sistema TL apresenta uma banda larga de absorção em torno de 610 cm^{-1} , entretanto nos espectros dos vidros TLW-5, TLW-10, TLW-15 e TW ocorre um deslocamento progressivo dessa banda para 645 cm^{-1} . Um ombro em torno de 780 cm^{-1} aparece em todos os espectro do sistema TLW.

Diferentemente do espectro do vidro TL, todos os outros apresentam mais duas bandas de absorção, uma aproximadamente em 860 cm^{-1} e outra banda na qual varia, de 920 a 935 cm^{-1} , com o aumento da concentração de tungstênio. As frequências dos picos das bandas de absorção e o espectro de transmissão no infravermelho do sistema vítreo TLW são apresentados na tabela 4 e na figura 6.

Tabela 4: Número de onda característico do espectro no infravermelho do sistema TLW.

<i>TL</i>	<i>TLW-5</i>	<i>TLW-10</i>	<i>TLW-15</i>	<i>TW</i>
610	620	625	630	645
780	780	780	780	780
-	860	860	860	860
-	920	925	930	935

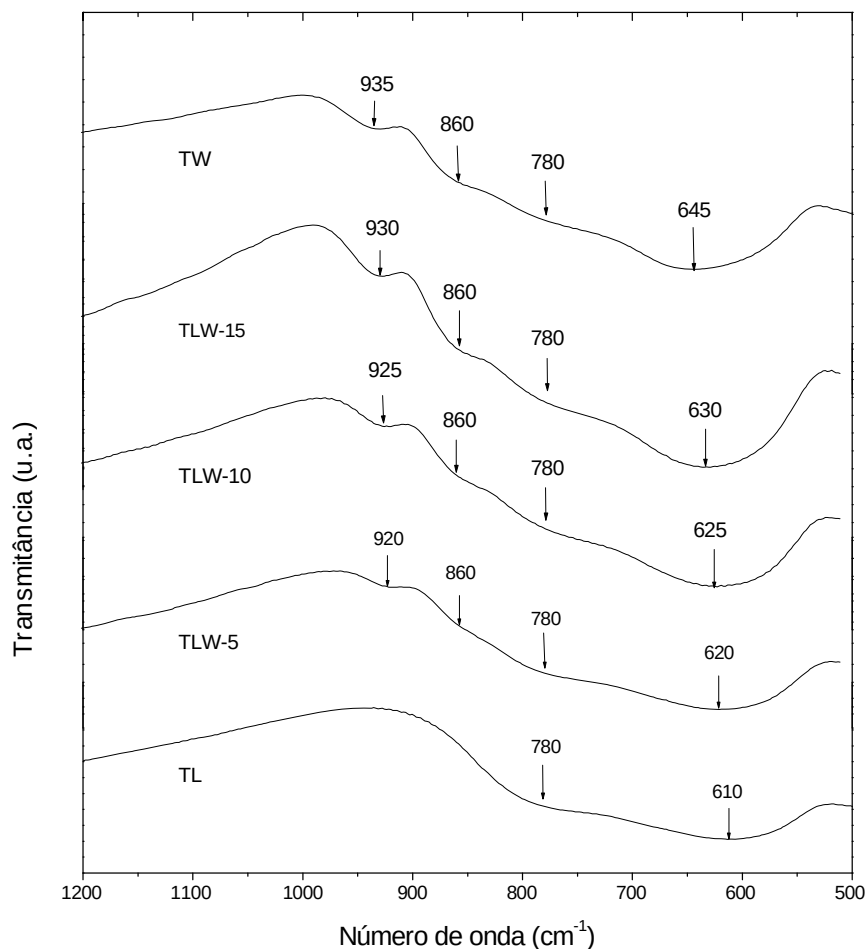


Figura 6: Espectros de transmissão no infravermelho do sistema vítreo TLW.

5.2. Discussão dos resultados

No trabalho de Dimitriev (1983) é realizada uma comparação do espectro no infravermelho do TeO_2 puro nas fases vítrea e cristalina que será utilizada para facilitar a análise do efeito da incorporação do modificador de rede na matriz vítrea. O espectro no infravermelho do vidro TeO_2 puro diferencia-se do $\alpha\text{-TeO}_2$ cristalino, ilustrados na figura 13, não só pelo alargamento típico das bandas de absorção após a transição vítrea, mas também na redistribuição de suas intensidades.

Na fase vítrea, a intensidade da banda em 635 cm^{-1} apresenta-se consideravelmente marcada e chega a ser a banda predominante, sendo que isso ocorre devido à diminuição da simetria do poliedro TeO_4 no processo de formação vítrea²⁶.

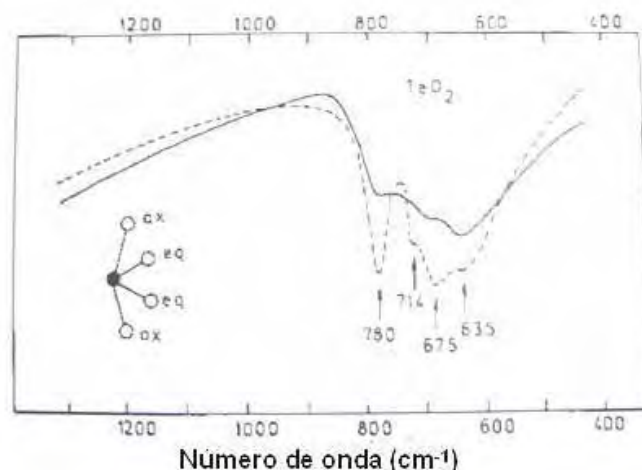


Figura 7: Espectro das fases vítrea (—) e cristalina (---) do telureto puro²⁶.

Os espectros dos vidros de telúrio puro e do TL mostram o deslocamento da banda de 635 cm^{-1} para 610 cm^{-1} com a adição de lítio na matriz, porém, o deslocamento dessa banda de absorção é invertido tanto com a adição de óxido de titânio quanto com a de óxido de tungstênio. Os máximos intensos na região de $645\text{--}635\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de grupos TeO_4 deformados e a modificação dessa banda para 610 cm^{-1} indica que a estrutura poliédrica TeO_4 seria mais simétrica²⁶. Sendo assim, o aumento na concentração de óxido de lítio seria responsável pelo aumento da simetria das bipirâmides trigonais TeO_4 .

Todos os espectros dos vidros estudados apresentam uma banda em torno de 780 cm^{-1} . Em todos os espectros ocorreu o decréscimo da intensidade da banda em 780 cm^{-1} , tanto com o aumento da concentração de TiO_2 como de WO_3 . Isso indica que a coordenação dos átomos de Te volta a ser novamente quatro com o aumento das concentrações de TiO_2 e WO_3 ⁴.

A ausência de bandas relacionadas com o dióxido de titânio puro na estrutura implica na existência de dois tipos de ligações nesses vidros: ligações Te-O-Te e Te-O-Ti . Assim o aumento da concentração de titânio resulta no desaparecimento de algumas ligações Te-O-Te , nas quais são substituídas por ligações Te-O-Ti . A ocorrência dessa transformação é indiretamente confirmada pelo fato da temperatura de transição vítrea, T_g , crescer com o aumento da concentração de TiO_2 ²⁸, consequentemente indicando a substituição de ligação Te-O-Te do TeO_2 puro por ligações Te-O-Ti quimicamente fortes⁵.

Apesar das ligações Te-O-W não terem sido detectadas pelo espectro vibracional, a formação dessas ligações também é esperada porque ambos os átomos Te e W possuem

eletronegatividades comparáveis e, assim, podem ocorrer substituições entre eles com átomos de oxigênio²⁹. Segunda a literatura³⁰, também como no sistema TLT, ocorre o aumento da T_g com o aumento da concentração de WO_3 , ressaltando assim a possibilidade da ocorrência da formação de ligações Te-O-W.

No espectro de transmissão do sistema TLW aparecem duas absorções, características dos vidros teluretos – tungstatos, uma em 860 cm^{-1} e outra na região de 930 cm^{-1} . A absorção em 860 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento assimétricas W-O das ligações W-O-W entre átomos de tungstênio com coordenação seis. Contudo, as bandas próximas de 930 cm^{-1} são predominantemente devido ao estiramento W-O no octaedro WO_6 ^{6,18}.

6. ABSORÇÃO ÓPTICA

A região espectral de transparência ou janela óptica dos vidros teluretos – no qual pode incluir infravermelho próximo, visível e ultravioleta próximo – encontra-se entre duas regiões de fortes absorções. Uma forte absorção ocorre devido às excitações vibracionais e está localizada na região do infravermelho médio. Porém, as transições eletrônicas estão localizadas na região do ultravioleta ao visível e são responsáveis pela segunda forte absorção³¹.

O modelo da constante dielétrica complexa, que representa o comportamento do índice de refração linear na região de transparência, mostra que quando $\omega_0 = \omega$ ocorre a ressonância, e o meio dielétrico absorverá energia e será opaco à radiação eletromagnética. Essa forte absorção da radiação eletromagnética incidente no material dielétrico é conhecida como “dispersão anômala”.

A dispersão anômala, ou absorção óptica, em materiais origina-se de diferentes mecanismos. Para o caso das transições ópticas, pode-se dividi-las em duas classes principais. A primeira delas, chamada transição direta, não envolve no processo o espalhamento de fônon. A segunda classe, denominada transição indireta, envolve a excitação de fônon³¹.

Em ambas transições ópticas envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron da rede causando a transição da banda de valência para a banda de condução através do “gap” fundamental, também conhecido como banda proibida.

Os coeficientes de absorção, $\alpha(\omega)$, da absorção óptica próximo da borda da banda mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton e obedece a relação empírica de Urbach^{31,32,33}:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E}\right), \quad (19)$$

α_0 é uma constante, ΔE é a largura da cauda dos estados localizados no “gap” de energia, ω é a frequência angular da radiação.

Para altos valores de absorção, ou seja, para a absorção próxima a frequência de corte nos materiais, a relação proposta por Mott e Davis^{31,32,33} permite descrever corretamente os dados experimentais e ainda permitem obter a energia do “gap” óptico, E_{opt} :

$$\alpha(E) = \frac{B}{E} (E - E_{opt})^2, \quad (20)$$

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

Os limites da janela óptica são variáveis, eles mudam com a modificação da composição vítrea. Assim, o estudo da relação entre os diferentes modificadores de rede e a absorção óptica é importante para estabelecer a influência das unidades estruturais nesse ‘corte’.

Neste capítulo, é estudado o comportamento das transições opticamente induzidas que é feito pela análise dos espectros na região do ultravioleta-visível, da absorção óptica e particularmente da borda de absorção, as quais também possibilitam a obtenção de informações sobre a estrutura da banda e do “gap” de energias dos sistemas vítreos TLT e TLW.

6.1. Resultados Experimentais

Nos espectros de transmitância, na região do ultravioleta – visível, obtidos para as amostras do sistema TLT, os comprimentos de onda de corte aumentam de 350 nm para 410 nm com o aumento da concentração de titânio no material, entretanto as energia necessárias para essas absorções, são inversamente proporcionais a concentração de titânio, variando de 3,54 eV para o TL até 3,03 eV para o TLT-15. Os dados e comportamentos dos espectros desses vidros estão ilustrados respectivamente na tabela 5 e no figura 8.

Tabela 5: Relação entre comprimento de onda de corte e energia associada para o sistema vítreo TLT²³.

<i>Vidro</i>	<i>Comprimento de corte (nm)</i>	<i>Energia (eV)</i>
TL	350	3,54
TLT-5	400	3,10
TLT-10	406	3,06
TLT-15	410	3,03

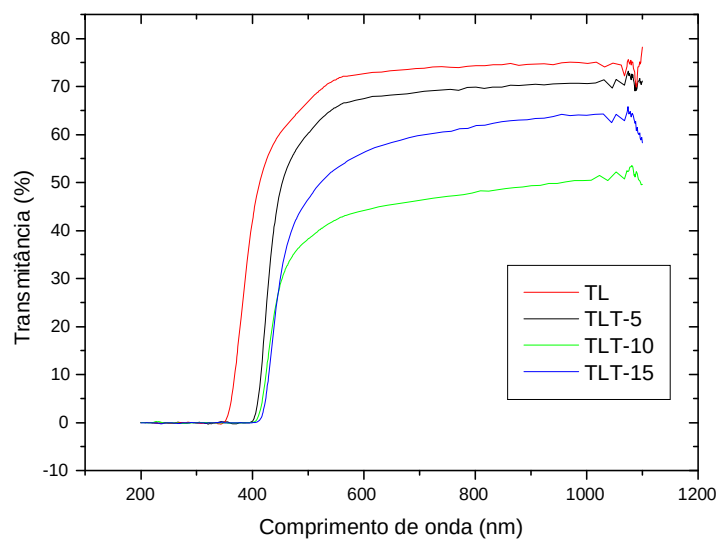


Figura 8: Espectros de absorção uv-vis para as amostras vítreas do sistema TLT²³.

Os espectros de absorbância do sistema vítreo TLW apresentam um aumento progressivo no valor do comprimento de onda de corte com o aumento da concentração de tungstênio, esses valores variam de 369 nm para o TL até 443 nm para o TW. Diferentemente dos valores das energias necessárias para essas absorções, as quais são inversamente proporcionais ao aumento da concentração de tungstênio, que variam de 3,36 eV para o TL até 2,80 eV para o TW. Esses dados e espectros citados anteriormente, estão ilustrados na tabela 6 e na figura 9.

Tabela 6: Comprimentos de onda e energias de corte do sistema TLW.

<i>Vidro</i>	<i>Comprimento de corte (nm)</i>	<i>Energia (eV)</i>
TL	369	3,36
TLW-5	396	3,13
TLW-10	410	3,03
TLW-15	426	2,91
TW	443	2,80

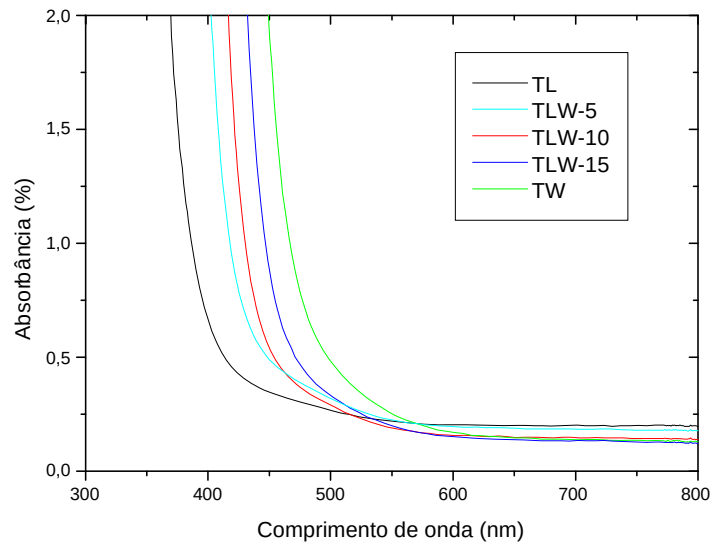


Figura 9: Espectros de absorvância no uv-vis para as amostras vítreas do sistema TLW.

O gráfico ilustrado na figura 8 apresenta os dados da transmitância na região do ultravioleta – visível para os vidros do sistema TLT. Entretanto para o cálculo do coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ nesta região, é necessária a transformação dos dados referentes à transmissão para a absorção, assim, o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ foi calculado para diferentes energias de fótons da borda de absorção utilizando a equação:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{1}{T}\right), \quad (21)$$

x é a espessura da amostra e T é a transmitância.

Os dados do coeficiente de absorção, obtidos para os vidros dos sistemas TLT e TLW, tornam possível encontrar os valores de E_{opt} e de ΔE . Os valores do “gap” óptico de energia, E_{opt} , dos vidros teluretos estudados foram obtidos pela intersecção do gráfico $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E , o qual permite obter o valor de E_{opt} extrapolando a região linear dessa reta para o valor de $(\alpha E)^{1/2} = 0$.

Por outro lado, os valores da largura da cauda de Urbach dos estados localizados, ΔE , são determinados a partir da inclinação da região linear nas curvas $\ln(\alpha)$ vs. E . Os dois gráficos ilustrados nas figuras 10 e 11 para o vidro TLW-15 ilustram o procedimento descrito anteriormente.

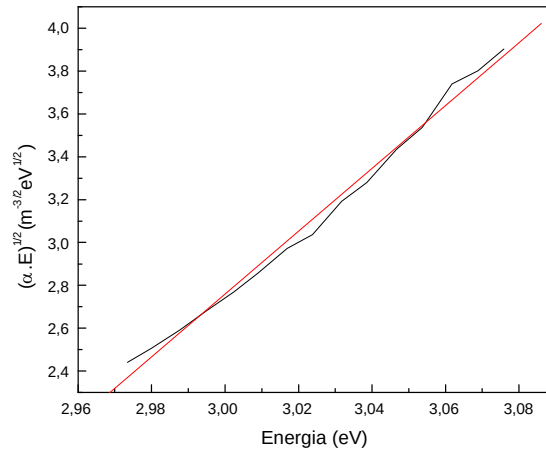


Figura 10: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TLW-15.

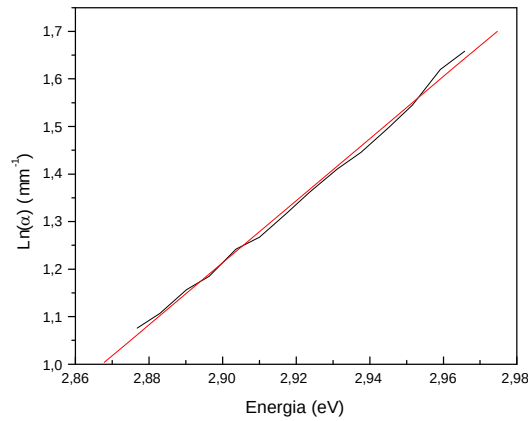


Figura 11: Gráfico $\ln(\alpha) \times E$ para o vidro TLW-15.

A incorporação dos óxidos de titânio e de tungstênio provoca a diminuição progressiva das energias de “gap” óptico e fundamental, e da energia de corte. Todos os valores das energias e suas respectivas composições estão ilustradas nas tabelas 7 e 8 nas figuras 12 e 13.

O aumento da concentração de titânio causa a diminuição dos valores das energias do “gap” óptico, os quais variam de 3,12 eV a 2,63 eV, e também a diminuição dos valores das energias do “gap” fundamental e das energias de corte que variam, respectivamente, de 3,39 eV a 2,78 eV e de 3,54 eV a 3,03 eV.

Com comportamento similar ao sistema TLT, o aumento da concentração de óxido de tungstênio provoca a diminuição das magnitudes das energias de “gap” óptico, que variam de 2,82 eV a 2,29 eV, e também a diminuição dos valores das energias do “gap” fundamental e de corte que variam, respectivamente, de 3,11 eV a 2,51 eV e de 3,36 eV a 2,80 eV.

Entretanto, a cauda de Urbach não apresenta uma diminuição progressiva com o aumento dos óxidos modificadores, tanto o titânio quanto o tungstênio. Com a variação da concentração de titânio a cauda de Urbach varia entre 0,27 eV e 0,12 eV, mas para diferentes concentrações de tungstênio a cauda de Urbach varia entre 0,29 eV e 0,14 eV.

Tabela 7: Energias dos “gap” óptico e fundamental, cauda de Urbach e energia de corte para os vidros do sistema TLT.

<i>AMOSTRA</i>	E_{opt} (eV)	ΔE (eV)	E_g (eV)	E_{corte} (eV)
TL	3,12	0,27	3,39	3,54
TLT-5	2,81	0,12	2,93	3,10
TLT-10	2,73	0,15	2,88	3,06
TLT-15	2,63	0,15	2,78	3,03

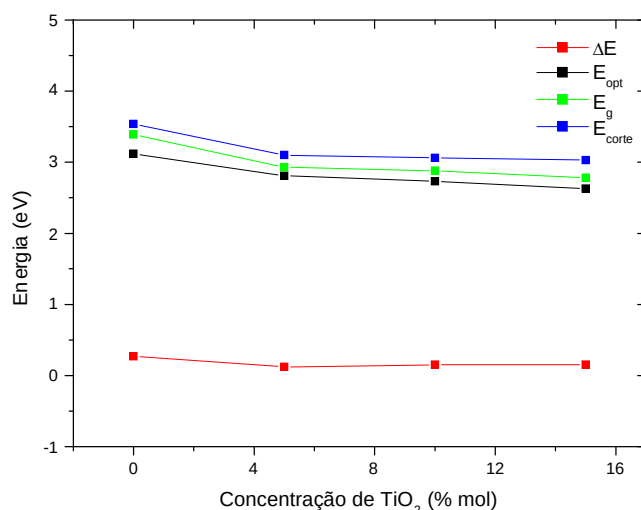


Figura 12: O comportamento energético em função da concentração de óxido de titânio.

Tabela 8: Energia do “gap” óptico, cauda de Urbach, energia do “gap” fundamental e energia de corte para os vidros do sistema TLW.

<i>AMOSTRA</i>	E_{opt} (eV)	ΔE (eV)	E_g (eV)	E_{corte} (eV)
TL	2,82	0,29	3,11	3,36
TLW-5	2,73	0,23	2,96	3,13
TLW-10	2,64	0,18	2,82	3,03
TLW-15	2,51	0,14	2,65	2,91
TW	2,29	0,19	2,52	2,80

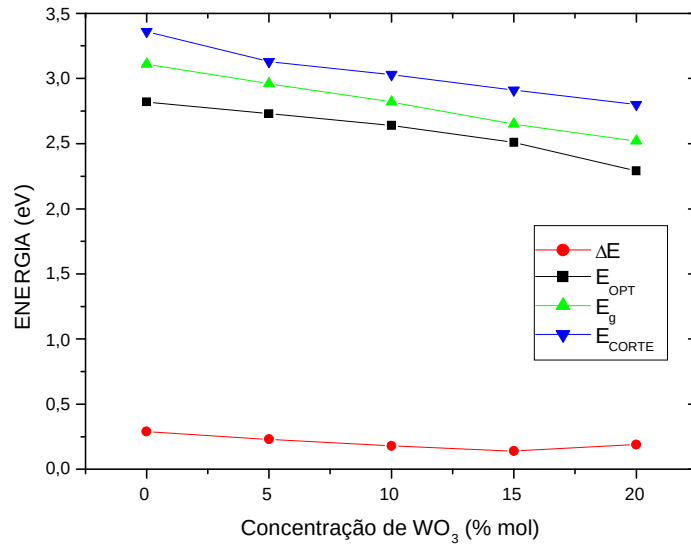


Figura 13: O comportamento energético em função da concentração de óxido de tungstênio.

6.2. Discussão dos resultados

Antes das propriedades ópticas dos vidros serem discutidas, note que na região espectral do ultravioleta – visível a radiação eletromagnética é geralmente referida em comprimento de onda (λ) em nanômetros e a energia é usada em eV .

Na região do ultravioleta – visível, os espectros de todos os vidros dos sistemas TLT e TLW apresentaram aumento no comprimento de onda de corte e diminuição na energia de corte com o aumento da concentração de titânio e de tungstênio. Pelos dados obtidos dos espectros de transmitância no infravermelho, pode-se considerar que tal tendência está associada à formação de bipirâmides trigonais TeO_4 , pois o aumento de titânio e de tungstênio provoca a formação desses grupos no vidro.

Isso pode ser confirmado devido ao fato do vidro telureto puro³⁴ possuir apenas grupos TeO_4 e seu comprimento de onda de corte estar em torno de 500 nm. A incorporação de óxido de lítio nos vidros teluretos provoca a formação de grupos TeO_3 ⁸, e a diminuição do valor do comprimento de onda de corte com relação ao vidro TeO_2 puro. Assim, como o incremento de TiO_2 e WO_3 provoca o aumento do λ_{corte} , o qual tende novamente ao valor encontrado para o TeO_2 puro, acredita-se que a formação dos grupos TeO_4 sejam as unidades estruturais responsáveis pelo aumento do comprimento de onda de corte.

Os dados dos valores das energias de “gap”, óptico e fundamental, e das energias de corte, para os vidros de ambos os sistemas TLT e TLW apresentam comportamentos semelhantes. O decréscimo das energias dos “gap” óptico e fundamental com o aumento da concentração de TiO_2 e WO_3 indica que as mudanças estruturais causadas pelo incremento de TiO_2 e WO_3 provocam a diminuição da intensidade dessas energias.

Isso também pode ser confirmado pelo semelhante comportamento da energia de corte. Sendo assim as causas das variações dos valores das energias dos “gap” óptico e fundamental estão associadas às mesmas causas do decréscimo da energia de corte.

Kader³¹ sugere que a variação da banda de absorção para energias menores corresponde à transição de oxigênios não – ligantes para oxigênios ligantes. Isso é confirmado pelos dados obtidos dos espectros no infravermelho de todos os vidros estudados, devido ao fato que o aumento da concentração de TiO_2 e WO_3 nas matrizes vítreas causa a diminuição dos grupos estruturais TeO_3 e a criação de grupos TeO_4 distorcidos. Assim, como os grupos TeO_3 possuem oxigênios não – ligantes, a diminuição desses grupos implica na diminuição de oxigênio não – ligante, os quais se transformam em oxigênios ligantes.

Entretanto, os resultados dos valores das energias da cauda de Urbach para ambos os sistemas vítreos estudados não apresentam um comportamento linear com o incremento dos óxidos TiO_2 e WO_3 . Não foi encontrada uma explicação para este comportamento.

7. ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR DOS VIDROS TELURETOS

O índice de refração é uma das mais importantes constantes ópticas dos vidros. Teoricamente, o estudo do índice de refração numa região de comprimentos de onda da luz incidente é importante para compreender efeitos não lineares^{15,37,38}. Praticamente, o índice de refração tem papel significativo em aplicações de fibras ópticas e sistemas ópticos em geral³⁷.

A teoria dielétrica clássica promove um número de relações entre o índice de refração e a densidade dos sólidos. Isso ocorre entre o índice de refração e densidade de muitos vidros os quais podem variar de composição. Para uma dada composição vítrea, as relações matemáticas entre índice de refração e a refratividade que descrevem essas mudanças são importantes devido a sua associação com a estrutura, elas também são necessárias para elucidar o efeito das interações atômicas¹⁶.

Neste capítulo, os índices de refração linear, dos vidros teluretos dos sistemas TLT e TLW, são estudados com relação aos discretos comprimentos de onda da radiação incidente. A influência da concentração dos óxidos modificadores, e das mudanças estruturais, no comportamento do índice de refração linear é estudada através da conduta da polarizabilidade eletrônica e dos parâmetros energéticos obtidos da relação de Wemple e DiDomenico.

7.1. Resultados experimentais obtidos do índice de refração linear com relação ao comprimento de onda

O comportamento do índice de refração linear em função do comprimento de onda dos vidros TL, TLT-5, TLT-10 e TLT-15 estão ilustrados na figura 20 e seus valores apresentados na tabela 10. Em todas as composições vítreas, os valores dos índices de refração apresentam grande flutuação e uma tendência geral à diminuição com o aumento do comprimento de onda. No vidro TL o índice de refração reduz de 2,13, em 457,9 nm, para 2,04, em 632,8 nm, entretanto, os valores de n , para o TLT-5, apresentam aumento entre os comprimentos de onda de 454,5 nm e 457,9 nm de 2,18 para 2,19 respectivamente. Mas, como no vidro TL, na amostra do TLT-5 também ocorre o decréscimo dos valores de n , entre 476,5 nm e 632,8 nm, 2,18 a 2,11 respectivamente.

Ambos os vidros TLT-10 e TLT-15 apresentam comportamento diferente dos vidros TL e TLT-5. Os valores máximos dos índices de refração para o TLT-10 são de 2,23 em 514,5 nm e 2,24 em 472,7 nm. Porém, o TLT-15 apresenta máximos valores em 514,5 nm e 488,0 nm onde n é 2,26 e 2,29 respectivamente.

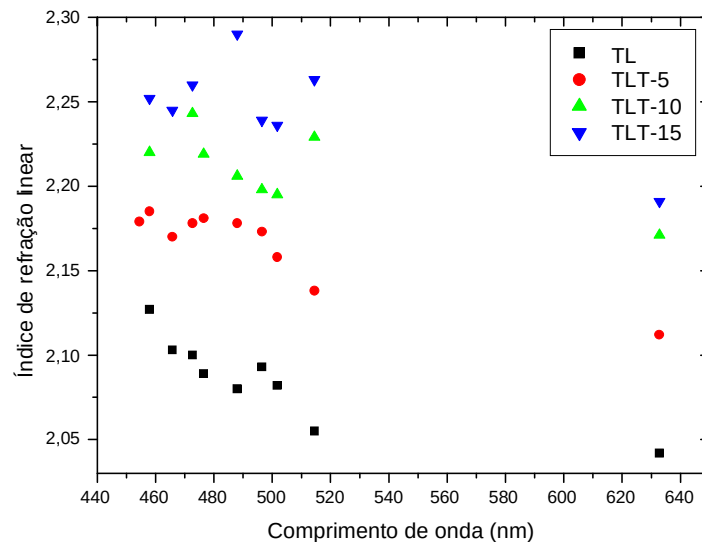


Figura 14: Comportamento do índice de refração linear em função do comprimento de onda do sistema vítreo TLT

Tabela 9: Valores do índice de refração linear para as amostras vítreas TL, TLT-5, TLT-10 e TLT-15.

<i>Comprimento de onda (nm)</i>	<i>TL</i> ($\pm 0,05$)	<i>TLT-5</i> ($\pm 0,05$)	<i>TLT-10</i> ($\pm 0,05$)	<i>TLT-15</i> ($\pm 0,05$)
632,8	2,04	2,11	2,17	2,19
514,5	2,06	2,14	2,23	2,26
501,7	2,08	2,16	2,20	2,24
496,5	2,09	2,17	2,20	2,24
488,0	2,08	2,18	2,21	2,29
476,5	2,09	2,18	2,22	--
472,7	2,10	2,18	2,24	2,26
465,8	2,10	2,17	--	2,24
457,9	2,13	2,19	2,22	2,25
454,5	--	2,18	--	--

O comportamento do índice de refração linear do sistema vítreo TLW em função do comprimento de onda está ilustrado na figura 15, e a tabela 11 apresenta os valores de n . Para o vidro TL os valores variam entre 2,088, em 532,0 nm, e 2,154, em 488,0 nm, para o vidro TLT-15 n varia de 2,388, em 496,5 nm, até 2,230 em 632,8 nm. Entretanto, para o TW os valores de n são maiores do que os que possuem óxido de lítio variam entre 2,246 e 2,337, em 532,0 nm e 488,0 nm respectivamente.

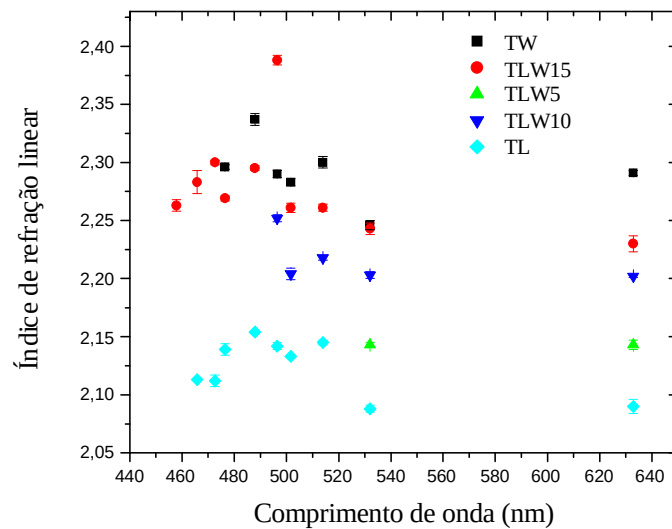


Figura 15: Comportamento do índice de refração linear em função do comprimento de onda do sistema vítreo TLW.

Tabela 10: Valores do índice de refração linear em função do comprimento de onda do sistema vítreo TLW.

<i>Comprimento de onda (nm)</i>	<i>TL</i> ($\pm 0,003$)	<i>TLW-5</i> ($\pm 0,003$)	<i>TLW-10</i> ($\pm 0,003$)	<i>TLW-15</i> ($\pm 0,004$)	<i>TW</i> ($\pm 0,004$)
632,8	2,090	2,143	2,202	2,230	2,291
532,0	2,088	2,143	2,203	2,243	2,246
514,0	2,145	--	2,218	2,261	2,300
501,7	2,133	--	2,204	2,261	2,283
496,5	2,142	--	2,252	2,388	2,290
488,0	2,154	--	--	2,295	2,337
476,5	2,139	--	--	2,269	2,296
472,7	2,112	--	--	2,300	--
465,8	2,113	--	--	2,283	--
457,9	--	--	--	2,263	--

7.2. Resultados obtidos da polarizabilidade e refratividade molar dos vidros teluretos

Os dados obtidos da refratividade molar dos vidros teluretos dos sistemas TLT e TLW são apresentados nas tabelas 11 e 13. Tanto os valores da refratividade molar quanto da polarizabilidade eletrônica indicam uma grande flutuação de seus valores com o aumento do comprimento de onda.

Tabela 11: Valores da refratividade molar dos vidros do sistema TLT em função do comprimento de onda.

λ (nm)	TL	TLT-5	TLT-10	TLT-15
632,8	13,60	14,05	14,61	14,88
514,5	13,71	14,26	15,04	15,41
501,7	13,93	14,41	14,79	15,22
496,5	14,02	14,53	14,81	15,24
488	13,92	14,56	14,87	15,60
476,5	13,99	14,59	14,97	--
472,5	14,08	14,56	15,14	15,39
465,8	14,10	14,50	--	15,28
457,9	14,29	14,62	14,98	15,34
454,5		14,57		

A polarizabilidade eletrônica do vidro TL decresce de $5,66 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, em 457,9 nm, para $5,39 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, em 632,8 nm. Também com tendência ao decréscimo dos valores de α em função de λ , o vidro TLT-5 apresenta diminuição de α entre 457,8 nm e 632,8 nm, esses valores variam de $5,79 \times 10^{-24}$ a $5,56 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Diferentemente dos espectros obtidos para os vidros TL e TLT-5, os vidros TLT-10 e TLT-15 apresentam maior flutuação dos valores de α . A amostra TLT-10 apresenta máximos valores de α em 476,5 nm e 457,9 nm, onde α é $5,78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $5,79 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, respectivamente. Em 488,0 nm e 514,5 nm aparecem dois máximos valores da polarizabilidade do vidro TLT-15, os quais são $6,18 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $6,10 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

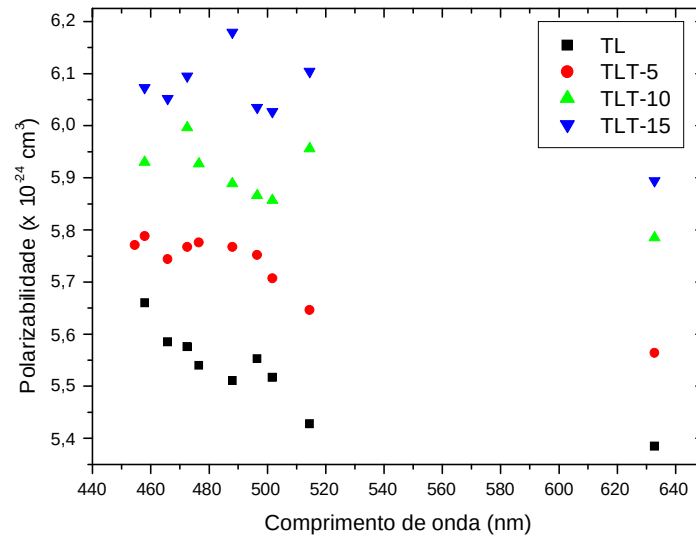


Figura 16: Polarizabilidade eletrônica em função do comprimento de onda dos vidros do sistema TLT.

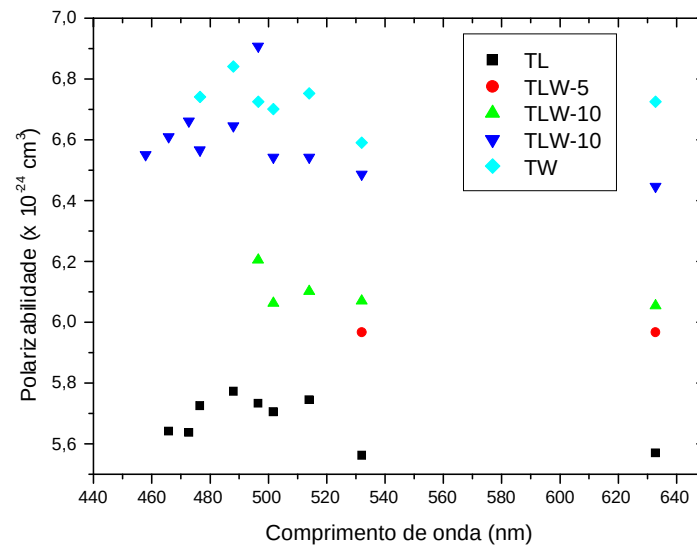
Tabela 12: Valores da polarizabilidade eletrônica dos vidros do sistema TLT.

λ (nm)	TL	TLT-5	TLT-10	TLT-15
632,8	5,39	5,56	5,79	5,89
514,5	5,43	5,65	5,96	6,10
501,7	5,52	5,71	5,86	6,03
496,5	5,55	5,75	5,87	6,04
488	5,51	5,77	5,89	6,18
476,5	5,54	5,78	5,93	--
472,5	5,58	5,78	5,99	6,10
465,8	5,59	5,74	--	6,05
457,9	5,66	5,79	5,93	6,07
454,5		5,77		

As polarizabilidades eletrônicas dos vidros do sistema TLW estão ilustradas na figura 17 e na tabela 14. Os dados dos valores de α dos vidros TLW apresentam maior flutuação e menor quantidade do que os vidros do sistema TLT. A amostra TLW-5 apresenta valores iguais de α para os comprimentos de onda 632,8 nm e 532,0 nm, o qual é $5,97 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Já o vidro TLW-15 apresenta valores de α entre $6,91 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ a $6,45 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Tabela 13: Valores da refratividade molar dos vidros do sistema TLW em função do comprimento de onda.

λ (nm)	TL	TLW-5	TLW-10	TLW-15	TW
632,8	14,03	15,03	15,25	16,24	16,94
532	14,01	15,03	15,29	16,34	16,60
514	14,47	--	15,37	16,48	17,01
501,7	14,37	--	15,27	16,48	16,88
496,5	14,44	--	15,63	17,40	16,94
488	14,54	--	--	16,74	17,23
476,5	14,42	--	--	16,54	16,98
472,7	14,20	--	--	16,78	--
465,8	14,21	--	--	16,65	--

**Figura 17:** Polarizabilidade eletrônica em função do comprimento de onda dos vidros do sistema TLW.**Tabela 14:** Valores da polarizabilidade eletrônica dos vidros do sistema TLW.

λ (nm)	TL	TLW-5	TLW-10	TLW-15	TW
632,8	5,57	5,97	6,05	6,45	6,72
532	5,57	5,97	6,07	6,49	6,59
514	5,74	--	6,10	6,54	6,75
501,7	5,70	--	6,06	6,54	6,70
496,5	5,73	--	6,20	6,91	6,72
488	5,77	--	--	6,64	6,84

Tabela 15 (Continuação): Valores da polarizabilidade eletrônica dos vidros do sistema TLW.

476,5	5,72	--	--	6,57	6,74
472,7	5,64	--	--	6,66	--
465,8	5,64	--	--	6,61	--

7.3. Resultados obtidos dos parâmetros energéticos de Wemple

Pelo modelo de Wemple, os valores das energias de dispersão, E_d , e as energias do “gap” de Sellmeier, E_0 , forma obtidas para os sistemas vítreos TLT e TLW, esses valores são apresentados na tabela 15.

Tabela 16: Parâmetros energéticos da fórmula de Wemple, E_0 , “gap” de Sellmeier e, E_d , energia de dispersão.

<i>Vidro</i>	E_0 (eV)	E_d (eV)
TL	$6,5 \pm 2,5$	$18,6 \pm 2,6$
TLT-5	$6,8 \pm 1,5$	$21,6 \pm 1,5$
TLT-10	$7,2 \pm 2,6$	$24,3 \pm 2,6$
TLT-15	$7,4 \pm 2,7$	$26,4 \pm 2,7$
TLW-10	$9,1 \pm 2,4$	$33,1 \pm 2,4$
TLW-15	$7,7 \pm 2,5$	$29,0 \pm 2,5$
TW	$10,7 \pm 2,4$	$43,1 \pm 2,4$

Assim, os valores de E_d tendem a aumentar com o aumento da concentração de TiO_2 . A amostra do vidro TL, possui menores valores das energias E_d e E_0 , as quais são, respectivamente, $6,5 \pm 2,5$ eV e $18,6 \pm 2,6$ eV. Contudo, as maiores energias do sistema TLT são as obtidas para o vidro TLT-15, que são $E_0 = 7,4 \pm 2,7$ eV e $E_d = 26,4 \pm 2,7$ eV.

Entretanto, os valores de E_0 e E_d do sistema TLW são maiores do que os valores do sistema TLT. As energias não aumentam com o aumento da concentração de WO_3 , o vidro TW possui os maiores valores de E_0 e E_d dos vidros estudados e em seguida está o vidro TLW-10.

7.4. Discussão dos Resultados

A influência da concentração de TiO_2 e WO_3 na magnitude do índice de refração é clara. Como o TiO_2 , o WO_3 apresenta aumento dos valores n com o aumento da concentração de óxido de tungstênio, até 15 % mol de tungstênio, em todos os comprimentos de onda estudados. Porém, em 20 % mol de WO_3 ocorre à tendência a saturação do crescimento dos valores dos índices de refração.

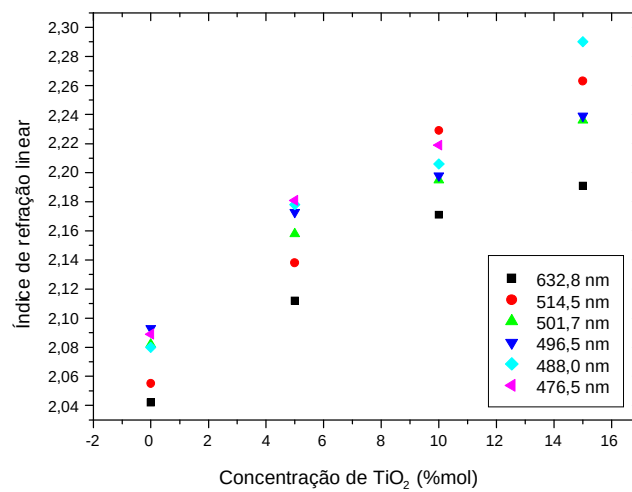


Figura 18: Relação do índice de refração linear com a composição de óxido de titânio para comprimentos de ondas diferentes.

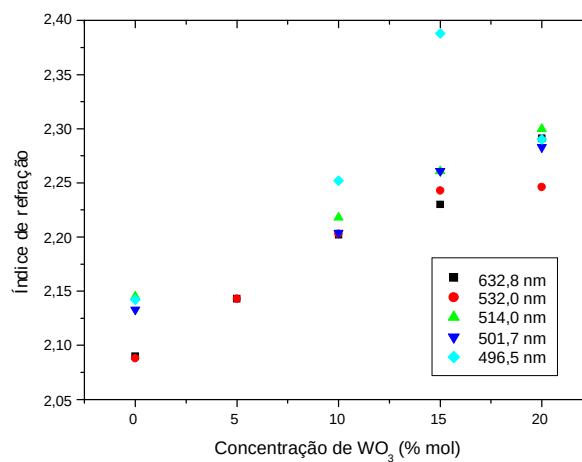


Figura 19: Relação do índice de refração linear com a composição de óxido de tungstênio para comprimentos de ondas diferentes.

A equação de Lorentz - Lorentz (15) descreve como a refratividade molar, R_M , e o índice de refração, n , dependem da polarizabilidade, α , do material. A refratividade molar é proporcional a polarizabilidade, a qual é dada pela seguinte relação: $R_M = 4\pi N_A \alpha / 3$, N_A é o número de Avogrado.

A refratividade molar possibilita a obtenção da polarizabilidade eletrônica através dos valores do índice de refração linear, e conecta as mudanças dos valores de n à polarização eletrônica dos vidros teluretos.

A polarizabilidade eletrônica em função do aumento da concentração de TiO_2 é ilustrada na figura 20. O comportamento de α com relação à concentração de TiO_2 é semelhante para todos os comprimentos de onda apresentados, os valores de α aumentam com o aumento da concentração de TiO_2 .

A influência da composição nos valores da polarizabilidade eletrônica é evidente. O aumento de α , com o aumento da concentração dos óxidos modificadores TiO_2 e WO_3 , indica que a formação das bipirâmides trigonais TeO_4 distorcidas possuem maior momento de dipolo do que os grupos TeO_3 simétricos. Logo, a formação das bipirâmides trigonais TeO_4 distorcidas provocam o aumento da magnitude dos índices de refração lineares.

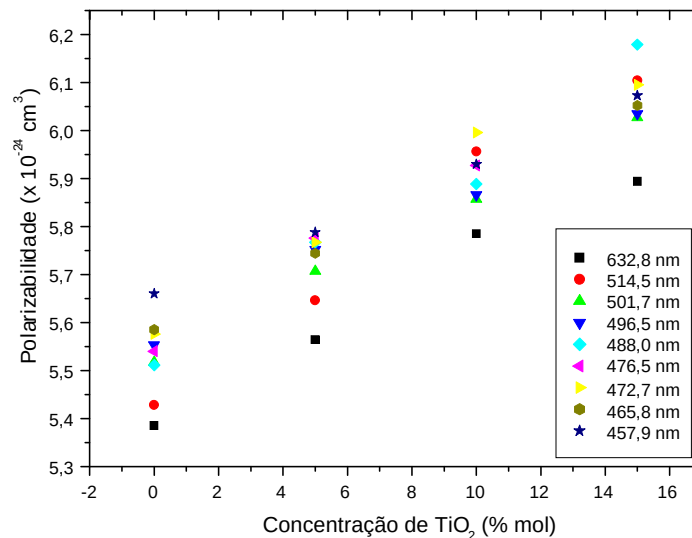


Figura 20: Comportamento da polarizabilidade eletrônica em função da concentração de óxido titânio para vários comprimentos de onda.

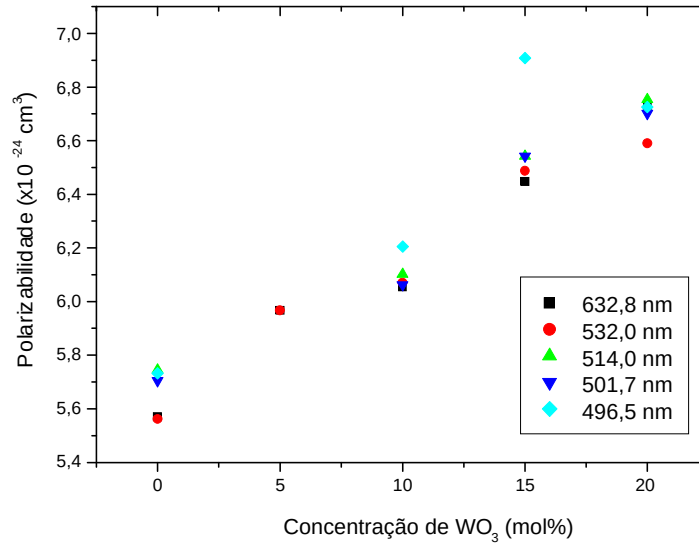


Figura 21: Comportamento da polarizabilidade eletrônica em função da concentração de óxido tungstênio para vários comprimentos de onda.

A obtenção dos parâmetros da dispersão a partir dos dados obtidos com a medição do índice de refração é feito levando-se em conta um gráfico na seguinte forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_0 E_d}. \text{ Desta forma, o gráfico } \frac{1}{n^2 - 1} \text{ vs } E^2 \text{ será linear. Os parâmetros } E_0 \text{ e } E_d$$

são obtidos através dos dados referentes à inclinação e intersecção da referida reta.

A influência da composição nos valores das energias de dispersão e do “gap” de Sellmeier podem ser mais bem visualizadas pelas figuras 22 e 23, para os sistemas vítreos TLT e TLW, onde se pode notar a tendência do aumento da energia de dispersão com o aumento da concentração de TiO₂ e WO₃. E também o comportamento de E_0 que se mantém próximo a 7,0 eV, para os vidros TLT. Porém os vidros teluretos do sistema TLW, não apresentam comportamento linear com a variação da composição.

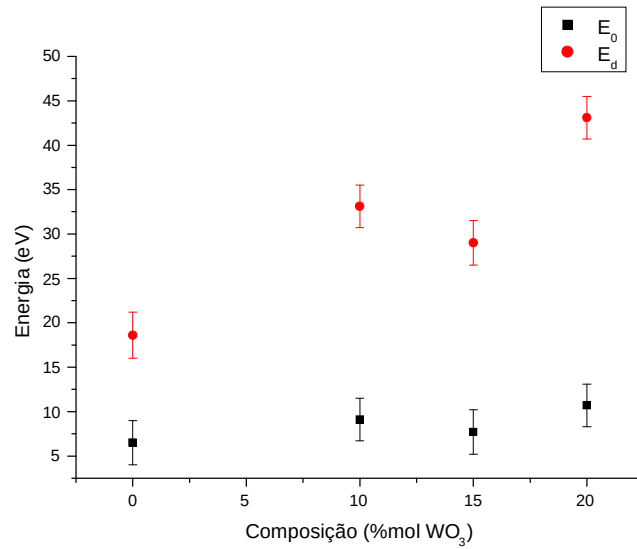


Figura 22: Energias de dispersão e do “gap” de Sellmeir em função da composição para os vidros TLW.

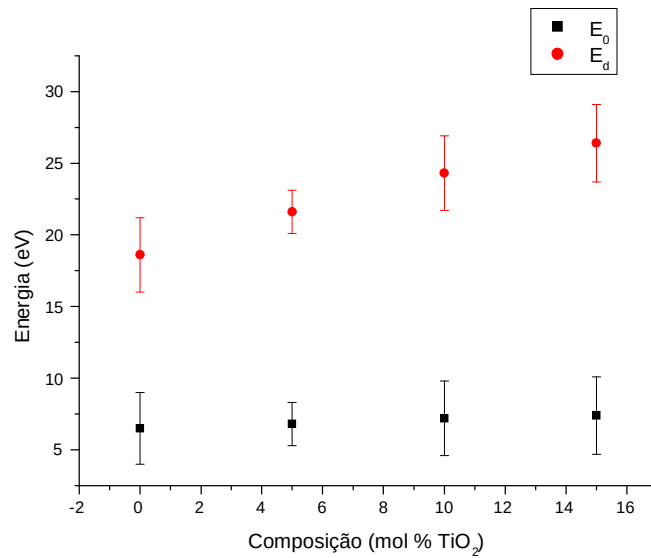


Figura 23: Energias de dispersão e do “gap” de Sellmeir em função da composição para os vidros TLT.

A equação (17), que representa a energia de dispersão para sólidos vítreos, pode ser usada para compreender as variações observadas nos valores da energia de dispersão. Entretanto, essa análise será realizada somente para os vidros do sistema TLT, devido ao fato de valor da energia de dispersão na fase cristalina do óxido de tungstênio não ter sido encontrada na literatura. Os valores de E_d , ρ e N_c estão sumarizados na tabela 16.

Tabela 17: Energia de dispersão, densidade e número de coordenação do sistema vítreo TLT²³.

<i>Material</i>	<i>E_d (eV)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>N_c</i>
TeO ₂ (cristal) ¹⁷	24,4	5,90	6
Li ₂ O(cristal) ²³	16,7	2,01	4
TiO ₂ (cristal) ¹⁷	29,3	4,23	6
TL(cristal)	22,8	5,12	5,6
TLT-5(cristal)	23,5	5,23	5,7
TLT-10(cristal)	24,1	5,34	5,8
TLT-15(cristal)	24,2	5,46	5,9
TL(vidro)	19,1 ($\pm 1,2$)	5,05 ($\pm 0,05$)	4,7 ($\pm 0,3$)
TLT-5(vidro)	21,6 ($\pm 1,5$)	5,19 ($\pm 0,05$)	5,2 ($\pm 0,4$)
TLT-10(vidro)	24,7 ($\pm 2,7$)	5,25 ($\pm 0,05$)	6,0 ($\pm 0,7$)
TLT-15(vidro)	26,2 ($\pm 2,7$)	5,30 ($\pm 0,05$)	6,6 ($\pm 0,7$)

Os valores encontrados do número de coordenação mostram aumento de sua magnitude com o aumento da concentração do TiO₂ na matriz vítrea. Isso pode ser confirmado com os dados obtidos do espectro no infravermelho que indicam a transformação das pirâmides trigonais TeO₃ em bipirâmides trigonais TeO₄ com o aumento da concentração de TiO₂.

8. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A compreensão do comportamento elétrico de um material é um tema de estudo que constantemente vem a despertar o interesse de muitos pesquisadores^{3,39}. Uma peculiar propriedade da condução destaca-se em sólidos desordenados, que é a intensa dispersão na condutividade⁴⁰. Em baixas frequências a condutividade é constante, enquanto para altas frequências a condutividade começa a ser fortemente dependente da frequência, variando aproximadamente como uma lei de potência.

Todos os materiais se compõem de moléculas que, por sua vez, se constituem de entidades carregadas (núcleos atômicos e elétrons). Estas partículas carregadas são afetadas pela presença de um campo elétrico, devido à interação com a força elétrica que é produzida por este campo¹³.

O campo elétrico aplicado a um sólido real pode produzir dois efeitos: *polarização* e *condução*. A polarização é o alinhamento de momentos de dipolos atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos. Todavia, a condução elétrica resulta da translação de partículas eletricamente carregadas em resposta a forças que atuam sobre elas a partir de um campo elétrico que é aplicado externamente, essas partículas de carga podem ser elétrons, íons, vacâncias e outros⁴¹.

Neste capítulo, é estudado o comportamento da condutividade elétrica dos sistemas vítreos TLT e TLW numa região de frequências que variam entre 100 Hz a 1MHz. Visto que medidas de condução ac possibilitam a obtenção de informações adicionais sobre a influência da composição nos mecanismos de condução.

8.1. Resultados

O comportamento da condutividade elétrica em função da frequência aplicada é ilustrado nas figuras 26 e 27. Todos os vidros estudados apresentam comportamentos semelhantes. Em baixas frequências, a condutividade é independente da frequência aplicada, entretanto para altas frequências a condutividade elétrica apresenta comportamento dispersivo. Entretanto, em ambos os sistemas vítreos estudados, em altas frequências ocorrem a separação das curvas em função das composições.

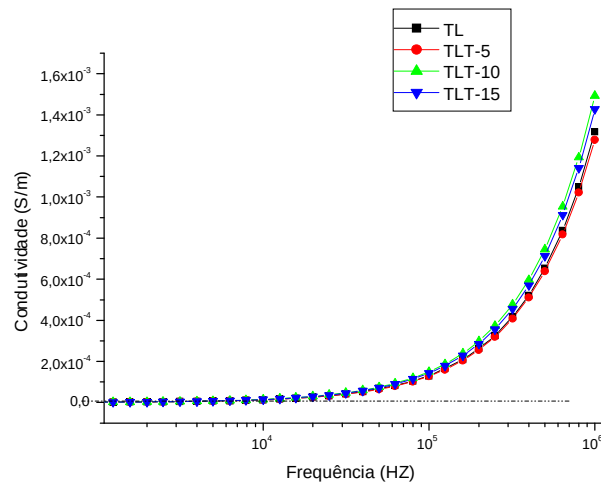


Figura 24: Condutividade elétrica real em função da frequência do sistema vítreo TLT.

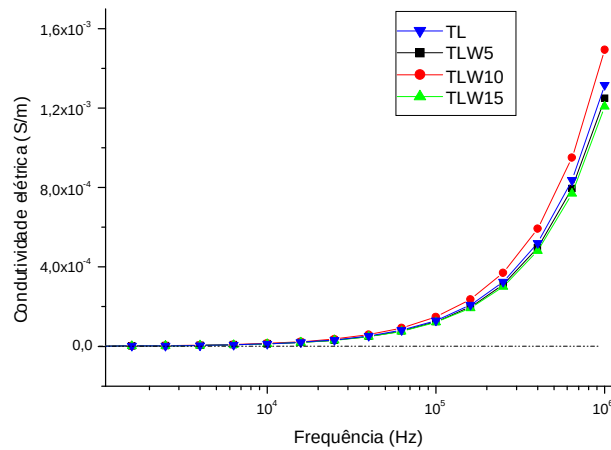


Figura 25: Condutividade elétrica real em função da frequência do sistema vítreo TLW.

8.2. Discussão dos resultados

A condutividade elétrica foi obtida para confirmar o comportamento obtido para a polarizabilidade eletrônica, pois ambas estão intimamente relacionadas. Assim, esse comportamento obtido para todos os sistemas vítreos estudados indica que os átomos de Te são os responsáveis pelo processo de condução nos vidros teluretos. Pois a variação da composição não provoca mudanças na condutividade elétrica.

9. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ foram preparados pelo método de resfriamento rápido (*melt quenching*) para as composições $x = 0; 5; 10; 15; 20$ % mol. Foram investigadas algumas propriedades ópticas e elétricas dos sistemas vítreos $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$, e $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$, para $x = 0; 5; 10; 15$ % mol. A análise do comportamento das propriedades estruturais, ópticas e elétricas das matrizes vítreas dos sistemas ternários $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$, foi realizada com o auxílio das seguintes técnicas de caracterização: espectrofotometria de transmissão na região do UV-Vis, espectroscopia no infravermelho, interferometria óptica, e caracterização dielétrica.

Os espectros de transmissão no infravermelho indicam que a incorporação do lítio no vidro de telúrio provoca a formação de pirâmides trigonais TeO_3 e também a obtenção de bipirâmides trigonais dos grupos TeO_4 simétricas. Porém em ambos os sistemas ternários, TLT e TLW, ocorrem uma progressiva mudança na coordenação dos átomos de Te (três para quatro) quando os óxidos de TiO_2 e WO_3 são incorporados no lugar do óxido de Li_2O .

De certa forma, acredita-se que os óxidos modificadores TiO_2 e WO_3 fazem ligações Te-O-Ti e Te-O-W com os átomos de Te dos grupos TeO_3 , formando assim grupos TeO_4 distorcidos e consequentemente reduzindo a quantidade de grupos TeO_3 .

Na região do ultravioleta – visível, os espectros de todos os vidros dos sistemas TLT e TLW indicam que os grupos TeO_3 provocam a diminuição do comprimento de onda de corte, e os grupos TeO_4 são as unidades estruturais responsáveis pelo aumento dos valores de λ_{corte} .

Como a polarizabilidade eletrônica é diretamente responsável pelo comportamento do índice de refração, assim os grupos estruturais TeO_4 , por possuírem maiores magnitudes de α , são os responsáveis pelos altos valores do índice de refração dos vidros teluretos. Entretanto, como os grupos TeO_3 têm menor polarizabilidade eletrônica, a sua presença provoca a diminuição dos valores de n . O óxido telúrio é o responsável pela condução eletrônica dos sistemas vítreos estudados confirmando também o comportamento obtido pela polarizabilidade eletrônica, o qual o agente responsável pela sua conduta é os grupos estruturais do telúrio.

O número de coordenação do cátion, N_c , também indica que ocorre a mudança da coordenação dos átomos de telúrio com o aumento da concentração de titânio, sendo que

grupos TeO_3 se transformam em grupos TeO_4 e consequentemente são os responsáveis pelo aumento dos valores do índice de refração.

A incorporação do óxido de lítio provoca a diminuição do índice de refração no material, mas sua presença facilita o processo de vitrificação dos vidros teluretos. Entretanto, é possível a vitrificação dos vidros teluretos sem óxido de lítio, apenas com óxido de tungstênio. Assim, como o índice de refração do vidro TW é maior do que os vidros que possuem lítio em sua composição é mais interessante a utilização dos vidros TW em aplicações que necessitam de alto índice de refração. Entretanto, a presença do WO_3 provoca o aumento do comprimento de onda de corte e consequentemente a diminuição da largura da região espectral de transparência.

9.1. Plano de continuidade de trabalho

É necessário o estudo dos mecanismos de condução mais aprofundado. Poucos pesquisadores modelaram o comportamento da condutividade elétrica de sólidos de modo simples e prático, que relaciona a resposta macroscópica com as características microscópicas do meio sólido. Contudo, Dyre desenvolveu um modelo que descreve o comportamento macroscópico da condutividade com relação ao movimento dos portadores de cargas iônicos e eletrônicos, em 1988. Onde, os portadores de cargas iônicos deslocam-se por saltos entre os sítios e, os eletrônicos por tunelamento entre estados localizados.

Dyre utiliza da representação do modelo de barreiras aleatórias de energia livre – Random Free Energy Barrier Model (RFEB). Esta representação tem como essência a consideração de que os portadores de carga permanecem no ponto de mínima energia do potencial e, consequentemente, o portador pode receber energia térmica sendo possível, assim, saltar para um mínimo vizinho. Em baixas temperaturas o portador de carga escolhe a menor barreira, implicando que depois de um salto o próximo salto mais provável é o que leva a posição inicial.

Assim é necessária a realização de medidas de condutividade dc e medidas de condutividade ac em baixas frequências, menores do que 100Hz, para a obtenção dos parâmetros $\gamma_{\min}$ e σ_0 os quais são necessários para a modelagem teórica desenvolvida por Dyre.

A realização de medidas do índice de refração feitas pelo Elipsometro possibilitam a obtenção de dados com menor margem de erro e assim a análise das energias de dispersão seriam mais precisas. Para a análise da energia de dispersão e do número de coordenação dos vidros teluretos, que possuem óxido de tungstênio, é necessário os valores de E_d e N_c nas fases cristalinas, assim encontrar esses valores é muito importante para o estudo do comportamento do índice de refração.

10. REFÊRENCIAS

- [1] RIBEIRO, J. **Comunicações ópticas**. São Paulo: Érica, 2003.
- [2] SHADIKU, M. N. **Elementos de eletromagnetismo**. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- [3] GHOSH, S.; GHOSH, A. Electrical conductivity and relaxation in mixed alkali tellurite glasses. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v.126, n.18, p. 1-5, 2007.
- [4] SABADEL, J. C. et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.132, p.411-419, 1997.
- [5] UDOVIC, M. et al. Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$ system. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.179, n.10, p. 3252-3259, 2006.
- [6] SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; DIANOV, E. M.. Structure of $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ Glasses. **Inorganic Materials**, New York, v.43, n.2, p. 236-256, 2007.
- [7] SHALTOUT, I. et al. FTIR Spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v.57, n.9, p.1223-1230, 1995.
- [8] NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal of Physics C: Solids State Physics**, London, v.12, p. 2475-2485, 1979.
- [9] ARNAUDOV, M.; DIMITRIEV, Y. Study on the structural transition in binary tellurite glasses by means of reduced infrared spectra. **Physics and Chemistry of Glasses, Sheffield**, v.42, n.2, p. 99-102, 2001.
- [10] EFIMOV, A. **Optical constants of inorganic glasses**. New York: Laser Science & Technology Series, 1995.
- [11] WEMPLE, S. H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glasses. **Physical Review B**, New York, v.7, p. 3767-3777, 1973.

- [12] KORFF, S. A.; BREIT, G. Optical dispersion. **Reviews of Modern Physics**, Minneapolis, v.4, p. 471-503, 1932.
- [13] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. Rio de Janeiro: Campus, 1982.
- [14] FUJINO, S.; TAKEBE, H.; MORINAGA, K. Measurements of refractive indexes and factors affecting dispersion in oxide glasses. **Journal of The American Ceramic Society**, Westerville, v.78, p. 1179-1184, 1994.
- [15] GHOSH, G. Sellmeier coefficients and chromatic dispersion for some tellurite glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v.78, n.10, p. 2828-2830, 1995.
- [16] EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 5, n. 72, p.1774-1777, 1992.
- [17] WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M.. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. **Physical Review B**, New York, v.3, n.4, p. 1338-1351, 1971.
- [18] SOKOLOV, V. O. et al. On the structure of tungstate–tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.352, n.52/54, p. 5618-5632, 2006.
- [19] LIM, J. W. et al. Structure of alkali tungsten tellurite glasses by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.349, p. 60-65, 2004.
- [20] MUNEMURA, H. et al. Network structure of $M_2O\text{-}TeO_2$ ($M = Li, Na, Li_{0.62}Na_{0.38}$) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.293/295, p. 700-704, 2001.
- [21] NARAYANAN, R. A. Physical origin of chemical trends in glass formation in alkali tellurites: reconciliation of constraint theory with experiments. **Physical Review B**, New York, v.64, p. 1-5, 2001.
- [22] ZACHARIAZEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.54, p. 3841-3851, 1932.
- [23] CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 156 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

- [24] EL-MALLAWANY, R. Tellurite glasses: Part 1. Elastic properties. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v.53, n.2, p. 93-120, 1997.
- [25] EFIMOV, A. Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.253, p.95-118, 1999.
- [26] DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M. IR spectra and structure of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, Norwell, v.18, n.5, p.1353-1358, 1983.
- [27] NOGUERA, O. et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.330, n.1, p. 50-60, 2003.
- [28] OLIVEIRA, R. C. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$** . 2005. 67 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- [29] CHARTON, P.; GENGEMBRE, L.; ARMAND, P. $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glasses: infrared, XPS and XANES: structural characterizations. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.168, n.1, p. 175-183, 2002.
- [30] SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$** . 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- [31] ABDEL-KADER, A.; HIGAZY, A. A.; ELKHOLY, M. M. Optical absorption studies for $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, London, v.2, n.1, p. 204-208. 21 Mar. 1991.
- [32] YOUSEF, El Sayed et al. Optical and acoustic properties of TeO_2/WO_3 glasses with a small amount of additive ZrO_2 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v.67, n.8, p. 1649-1655. 20, 2006.
- [33] BAHGAT, A. A.; EL-SAMANOUDY, M. M.; SABRY, A. I. Optical and electric properties of binary $\text{WO}_3\text{-Pb}_3\text{O}_4$ glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v.60, n.12, p. 1921-1931, 1999.
- [34] EL-MALLAWANY, R. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. Boca Raton: CRC, 2002.

- [37] TAN, C. Z. Determination of refractive index of silica glass for infrared wavelengths by IR spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.223, n.1, p. 158-163, 1998.
- [38] TAKEBE, H.; FUJINO, S.; MORINAGA, K. Refractive-index dispersion of tellurite glasses in the region from 0.40 to 1.71 μm . **Journal of The American Ceramic Society**, Westerville, v.77, n.9, p. 2455-2457, 1994.
- [39] KRINS, N. et al. Structural and electrical properties of tellurovanadate glasses containing Li_2O . **Solid State Ionics**, Amsterdam, v.177, n.35/36, p. 3147-3150, 2006.
- [40] DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, New York, v.64, n.5, p. 2456-2468, 1988.
- [41] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2000.

11. APÊNDICE

A. Medida do índice de refração pela interferometria

O caminho óptico s é definido segundo a seguinte expressão:

$$s = \int_0^L n(l)dl, \quad \text{A.1}$$

onde $n(l)$ é o índice de refração dependente da posição, l é posição no guia de onda. A integral é feita ao longo do comprimento do guia de onda e L é o comprimento total do guia de onda. Considerando n uniforme ao longo do guia de onda, o caminho óptico é dado por:

$$s = nL. \quad \text{A.1}$$

Para medir o índice de refração podem-se usar os conceitos de interferometria. Será calculada a diferença de caminho óptico percorrido por um feixe passando através de uma amostra de comprimento l inclinada de um ângulo θ , segundo a figura 37, onde t é o espaço percorrido pelo feixe no interior da amostra e t_0 é o espaço correspondente supondo a ausência da amostra. Sendo θ e θ' os ângulos de incidência e refração respectivamente, temos:

$$t = \frac{l}{\cos \theta'}, \text{ e} \quad \text{A.2}$$

$$t_0 = t \cos(\theta - \theta') = \frac{l \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'}. \quad \text{A.3}$$

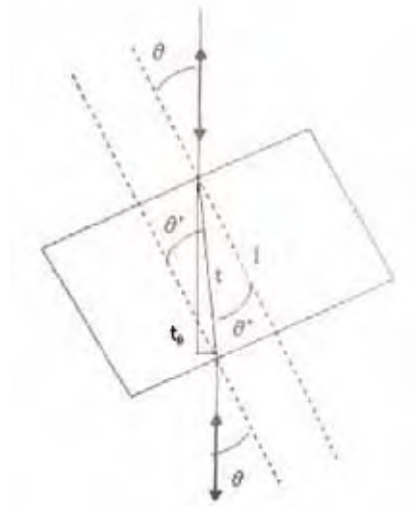


Figura A.1: Caminho óptico percorrido com a presença da amostra (t) e sem a presença da amostra (t_0)

Considerando $n_{ar}=1$ podemos escrever a diferença de caminho óptico como:

$$\Delta s = \frac{2l}{\cos \theta'} (n - \cos(\theta - \theta')) \quad \text{A. 4}$$

Nomeando Δs_0 como a diferença de caminho óptico quando $\theta = 0$ e Δs_θ a diferença de caminho óptico para um ângulo de inclinação qualquer, dois feixes sofrendo diferenças de caminho óptico Δs_0 e Δs_θ irão interferir construtivamente se:

$$\Delta s_\theta - \Delta s_0 = \frac{2l}{\cos \theta'} [n - \cos(\theta - \theta')] - 2l(n - 1) = N\lambda, \quad \text{A. 5}$$

onde N é um número inteiro. Rearranjando a expressão tem-se:

$$N = \frac{2l}{\lambda} \left(\frac{n - \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} - n + 1 \right). \quad \text{A. 6}$$

Usando as relações trigonométricas $(\cos(\theta - \theta')) = \cos \theta' \cos \theta + \sin \theta \sin \theta'$ e também $\cos \theta' = \sqrt{\sin^2 \theta'}$ e ainda a *Lei de Snell* com $n_{ar}=1$ ($n \sin \theta' = \sin \theta$), temos:

$$\begin{aligned} N(\theta) &= \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n + \frac{n - (\cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta')}{\cos \theta'} \right] = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \frac{n - (\sin \theta \sin \theta')}{\cos \theta'} \right] = \\ &= \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \frac{n - \left(\frac{\sin^2 \theta}{n} \right)}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2}}} \right] = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \frac{\frac{1}{n}(n^2 - \sin^2 \theta)}{\frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \right] \end{aligned}$$

E finalmente:

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \right]. \quad \text{A. 7}$$

Com os valores de N para cada ângulo θ , a determinação do índice de refração é feita variando-se o ângulo de incidência e deixando-se n como parâmetro ajustável.

B. Técnicas de caracterização

B.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A atual compreensão da estrutura da matéria é produto de diversos estudos espectroscópicos. A espectroscopia fornece informações sobre a estrutura molecular e atômica obtidos pelos espectros, de emissão e absorção, resultantes das interações da radiação com as moléculas e átomos do material.

A radiação eletromagnética pode ser decomposta em seus diferentes comprimentos de onda, sendo estes distribuídos no que se designa espectro da luz. O espectro da radiação eletromagnética se estende num amplo intervalo de frequências, ou de comprimentos de onda, desde as ondas de rádio-frequência, com comprimentos de onda que vão de alguns km até 0,3 m, até os raios gama, cujo comprimento de onda vai aproximadamente desde 10^{-10} m até muito abaixo de 10^{-14} m. Este espectro também inclui regiões com comprimentos de onda intermediários, como microondas (de 0,3 m a 10^{-3} m), e os raios ultravioletas (de 380 nm a 0,6 nm). Uma representação do espectro eletromagnético é ilustrada na figura abaixo:

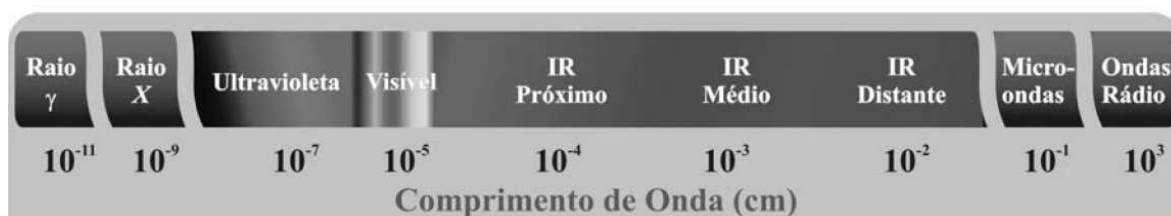


Figura B.1.1. : Representação do espectro eletromagnético

O espectro infravermelho abrange os comprimentos de onda de 10^{-3} m até $7,8 \times 10^{-7}$ m. Esta região do espectro é subdividida em três outras regiões: o infravermelho distante (de 10^{-3} m a 3×10^{-5} m), o infravermelho médio (de 3×10^{-5} m a 3×10^{-6} m) e o infravermelho próximo que se estende até $7,8 \times 10^{-7}$ m.

As interações da radiação infravermelha com a matéria podem ser compreendidas em termos das mudanças nos dipolos moleculares associados com vibrações e rotações. Considera-se que as vibrações moleculares se comportam como osciladores harmônicos simples, assim as frequências nas quais as moléculas vibram são denominadas frequências

normais de vibração e correspondem às frequências na qual ocorre a absorção pelas moléculas. Uma absorção no infravermelho é classificada como ativa, se as frequências normais de vibração estiverem associadas à mudança do momento de dipolo, ou inativa, se essas frequências provocarem mudanças na distribuição de cargas.

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis, o movimento é contínuo devido a inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações moleculares, qualquer destes movimentos atômicos em uma dimensão é conhecido como grau de liberdade, estes graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração em uma molécula. Se em um sistema há N átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se estes átomos estão combinados formando uma molécula, continuarão existindo $3N$ graus de liberdade sendo destes, três graus para a translação do centro de massa da molécula. Numa molécula não linear haverá três graus de liberdade para a sua rotação em torno de três eixos perpendiculares, logo, restariam $(3N - 6)$ graus de liberdade para as vibrações. Todavia, em moléculas lineares não há rotação em torno do eixo inter-nuclear e, em consequência, restam $(3N - 5)$ graus de liberdade para as vibrações. Os graus de liberdade de uma molécula estão sumarizados na tabela B1.1.

Tabela B.1.1: Graus de liberdade para moléculas poliatômicas.

<i>Graus de liberdade</i>	<i>Linear</i>	<i>Não linear</i>
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3N-5$	$3N-6$
Total	$3N$	$3N$

As vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: *vibração de deformação axial* (“*stretching*”) e *vibração de deformação angular* (“*bending*”). As deformações axiais (ou de estiramento) são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, essas ligações podem esticar em fase (“*stretching*” simétrico) ou fora de fase (“*stretching*” assimétrico). As deformações angulares estão relacionadas às mudanças nos ângulos entre as ligações, o movimento pode ocorrer na mesma direção ou na direção oposta a este plano da página. Os modos vibracionais moleculares estão ilustrados na figura B.1.2.

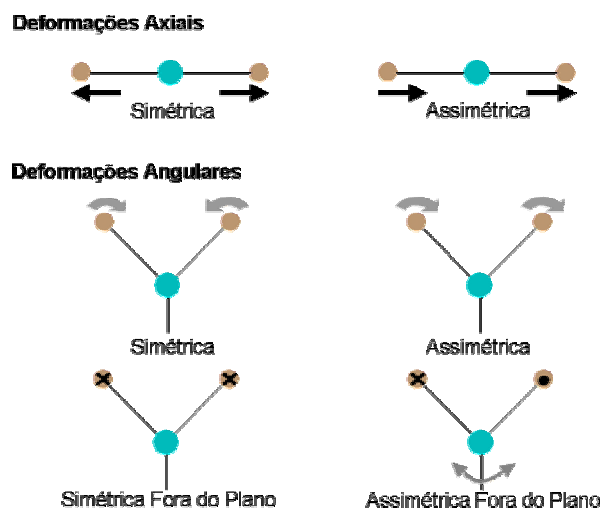


Figura B.1.2. : Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam os movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

Espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos das moléculas. Um espectro infravermelho é obtido pela passagem de radiação através de uma amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida numa determinada frequência.

O interferômetro de Michelson é o principal componente óptico de um espectrômetro FT-IR, neste interferômetro a luz de uma fonte é dividida em dois feixes por um espelho parcialmente prateado (beam splitter). Os dois feixes de luz deslocam-se em direções perpendiculares e, quando retornam ao divisor de feixe combinam-se novamente em um só feixe. Assim, quando estes dois feixes se recombinaem ocorre o processo de interferência. O resultado desta interferência dependerá da diferença entre os caminhos ópticos percorridos por cada feixe. O procedimento de medida do espectro infravermelho de um material está ilustrado pela figura B.1.3..

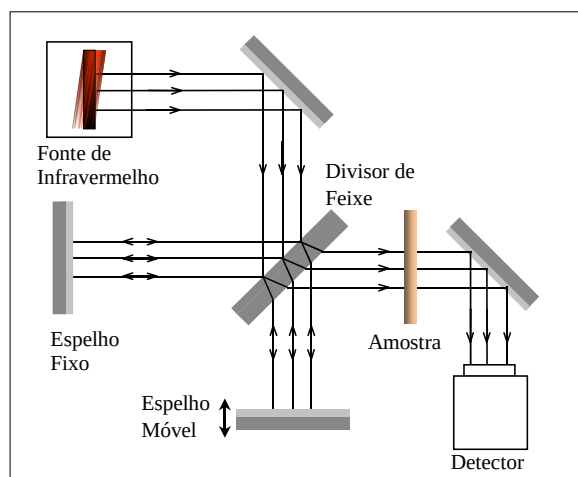


Figura B.1.3.: Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho (Young, 1998).

A correlação do espectro vibracional com a estrutura vítrea é feita pela relação das bandas de absorção deste espectro com as vibrações de certos fragmentos estruturais microscópicos. Assim, uma rede pode ser separada em diferentes tipos de fragmentos, como tipos particulares de poliedros, ligações R-X-R (R sendo Si, P, etc. e X sendo O, F, S, etc.), grupos terminais $(RX_m)^{n-}$. Portanto, a estrutura vítrea pode ser interpretada pela espectroscopia no infravermelho, onde o espectro vibracional pode ser usado para identificar as distâncias das ligações e o efeito das unidades estruturais.

B.2. Espectroscopia UV-Vis

A espectrofotometria na região entre o ultravioleta - visível do espectro eletromagnético permite analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida. Como as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e infravermelho próximo, as medidas a partir desta técnica permitem avaliar o que acontece entre a interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes.

O espectrofotômetro é o aparelho usado para tais medidas, assim, na figura 8 são ilustrados os componentes básicos de um espectrofotômetro Varian (modelo CARY). O espectrofotômetro opera na faixa de 190 nm até aproximadamente 1100 nm, constituindo-se dos seguintes componentes, um colimador é um dispositivo construído a partir de um material que absorve radiação (Ex. Chumbo). O colimador é usado para direcionar e suavizar feixes de radiação. O monocromador de rede de difração é um instrumento óptico usado para separar luz branca (que consiste em mais de uma cor ou comprimento de onda) em seus componentes de luz monocromática (luz de uma única cor).

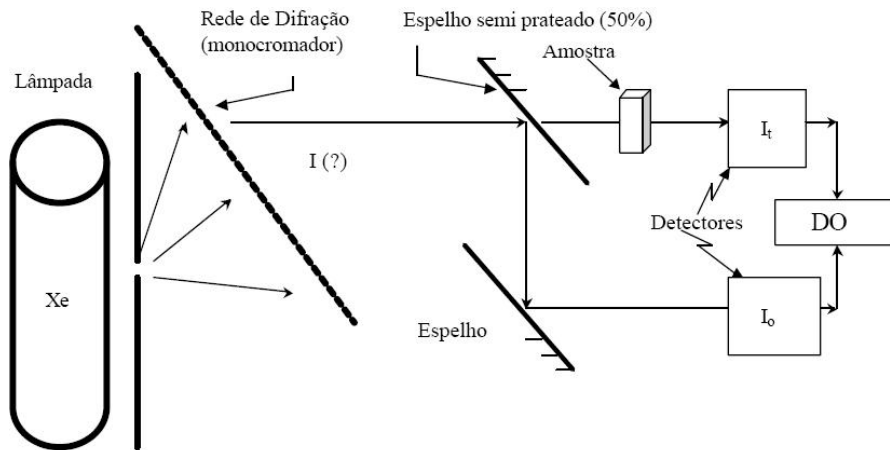


Figura B.2.1.: Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50, com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 - 1100 nm .

B.3. Medida do índice de refração linear

Um interferômetro de Michelson-Morley modificado, ilustrado na figura, foi utilizado para medir o índice de refração das amostras vítreas dos sistemas TLT e TLW. No interferômetro, o feixe do laser é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes, sendo que, em um dos “braços” do interferômetro o feixe passa através da amostra fixa sobre uma mesa giratória. O ângulo de incidência é variado de forma contínua, provocando uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz no interior da amostra.

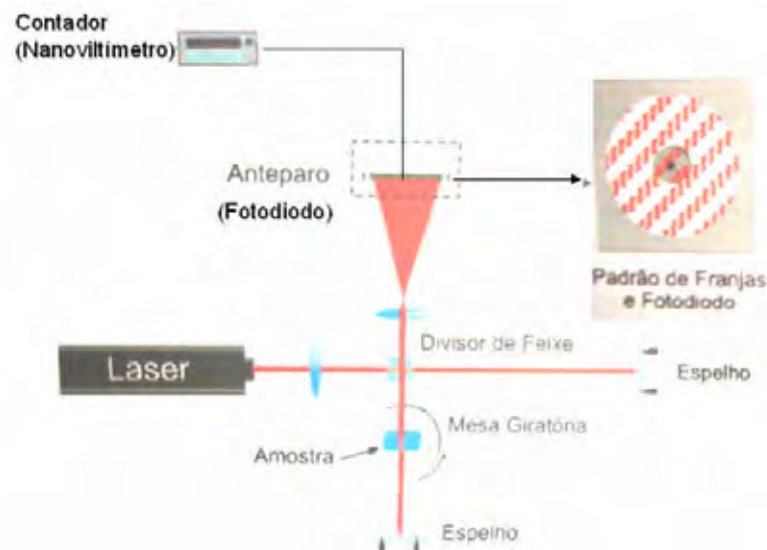


Figura B.3.1.: Interferômetro de Michelson-Morley modificado utilizado para medida do índice de refração linear.

Tal mudança pode ser analisada pela mudança do padrão de interferência observado. A inclinação da amostra (e, portanto o aumento do caminho óptico percorrido) causa o aparecimento de um maior número de franjas, então esse número de franjas N é obtido segundo o ângulo de inclinação, obtendo-se um gráfico como ilustrado na figura B.3.2. A contagem desse número de franjas é realizada por um fotodiodo instalado no anteparo, o qual é excitado pela passagem de um ponto de claro.

O cálculo do índice de refração linear é então efetuado usando-se a equação (A.8) conhecendo-se o comprimento de onda e a espessura da amostra. Existe, entretanto, para este tipo de experimento e para a montagem efetuada, uma significativa margem de erro com relação à definição do “ângulo zero” entre o vetor normal à superfície da amostra e o feixe de laser no início do experimento. Este erro pode ser minimizado por meio de um termo de correção constante, que somado (ou subtraído) de todos os ângulos faz com que o número de franjas obtido girando-se a amostra para ambos os lados sejam o mesmo.

Assim, a equação (A.8) torna-se:

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos(\theta - \theta') + \sqrt{n^2 - \sin^2(\theta - \theta')} \right] \quad (\text{B.3.1.})$$

θ' é o parâmetro de ajuste.

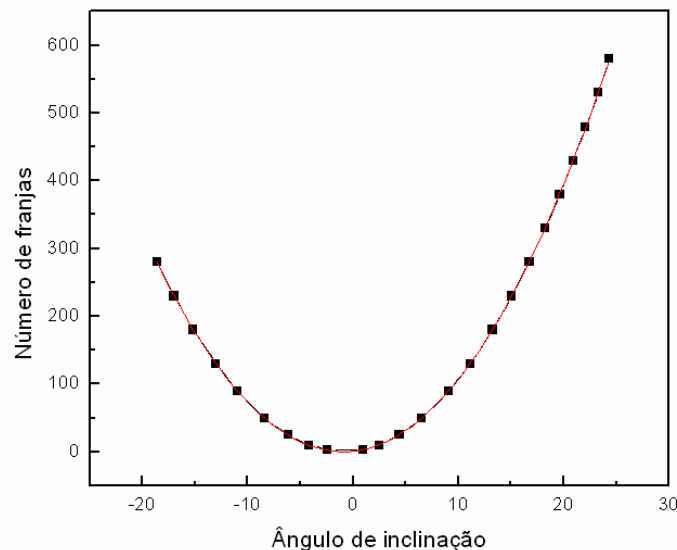


Figura B.3.2.: Gráfico do número de franjas em função do ângulo de inclinação para a amostra TLW-10 e para o comprimento de onda de 501 nm. (pontos: dados experimentais; linha cheia: ajuste teórico).

B.4. Fundamentos de Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância consiste em submeter à amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado com frequência variável $\omega = 2\pi f$, e de pequena amplitude $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$. O material responde a este sinal com uma corrente elétrica $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \phi)]$, onde Φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância, $Z^*(\omega)$, sendo uma generalização da Lei de Ohm, $R = V/I$, pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \phi)]} = |Z| \exp(i\phi). \quad (\text{B.4.1})$$

$Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z^*|$ e a fase Φ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + i \text{Im}[Z^*] = Z' + iZ'', \quad (\text{B.4.2})$$

e $\text{Re}[Z^*]$ é a parte real da impedância e $\text{Im}[Z^*]$ a parte imaginária.

Assim,

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \phi \text{ e}, \quad (\text{B.4.3})$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin \phi. \quad (\text{B.4.4})$$

Com o ângulo de fase: $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$, e o módulo $|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$.

Convencionalmente a espectroscopia de impedância consiste em medidas de Z^* em função de f (frequência do sinal) ou $\omega = 2\pi f$ (frequência angular), sobre um amplo intervalo de frequência.

Há ainda diversas outras quantidades derivadas relacionadas à impedância às quais freqüentemente possuem importante função na espectroscopia de impedância. A primeira é a admitância, definida como o inverso da impedância: $Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY''$, onde Y' é denominado de condutância e está relacionado diretamente com a condutividade da seguinte forma:

$$\sigma'(\omega) = \frac{l}{A} Y' = \frac{l}{A} \cdot \frac{Z'}{|Z^*|^2} \text{ e}, \quad (\text{B.4.5})$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{l}{A} Y'' = \frac{l}{A} \cdot \frac{Z''}{|Z^*|^2} \quad (\text{B.4.6})$$

O módulo elétrico M^* é relacionado com a impedância através da relação: $M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM''$, onde $C_0 = \varepsilon_0 \cdot A/l$, C_0 é a capacitância da célula de medida vazia com área de eletrodo A e distância de separação l .

Por fim, é possível relacionar a permissividade, ε^* , e a impedância, Z^* , definido ε^* como o inverso do módulo elétrico complexo M^* :

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{l}{\omega \varepsilon_0 A} \left[\frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] \quad (\text{B.4.7})$$