

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

FABRÍCIA ROBERTA LUNAS

NOVO SISTEMA VÍTREO ZINCO-BORO TELURETO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E POTENCIAL DE APLICAÇÕES

ILHA SOLTEIRA
2017

FABRÍCIA ROBERTA LUNAS

NOVO SISTEMA VÍTREO ZINCO-BORO TELURETO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E POTENCIAL DE APLICAÇÕES

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

Orientador: Professor Dr. Keizo Yukimitu

ILHA SOLTEIRA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

L961n Lunas, Fabrícia Roberta .
Novo sistema vítreo zinco-boro telureto: síntese, caracterização e potencial de aplicações / Fabrícia Roberta Lunas. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
100 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Vidros zinco-boro teluretos. 2. Vitrocerâmicas. 3. Aplicações tecnológicas.

FOLHA DE APROVAÇÃO

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

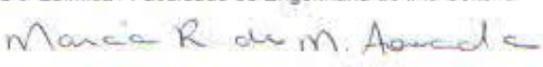
TITULO DA TESE: Síntese de novo sistema vítreo Zinco-Boro telúrio: caracterização e potencial aplicação

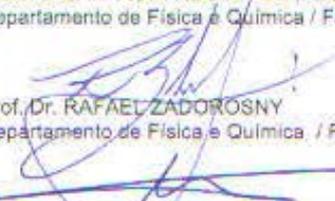
AUTORA: FABRICIA ROBERTA LUNAS

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

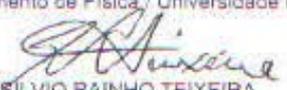
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. NÊLIO OLIVEIRA DANTAS
Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia


Prof. Dr. SÍLVIO RAINHO TEIXEIRA
Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Ilha Solteira, 28 de agosto de 2017

Dedico

Ao meu pai José, um grande guerreiro e amigo.

Ao meu esposo Carlos Alberto Lopes Filho.

A minha mãe Ivone.

A minha madrastra Cleuza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente.

À toda minha família que sempre esteve disposta a auxiliar no que fosse preciso.

Em especial ao meu pai José Alfredo Lunas, à minha mãe Ivone Freitas de Andrade e minha madrasta Cleuza de Souza, que sempre acreditaram em meus ideais, e colaboraram para realização dos mesmos.

Ao meu esposo e companheiro Carlos Alberto Lopes Filho, pelo apoio incondicional e pela compreensão de minha ausência no encerramento deste trabalho.

Ao meu orientador Professor Dr. Keizo Yukimitu pelas válidas contribuições.

Ao Professor Dr. Noélio de Oliveira Dantas que foi fundamental, ao abrir as portas do departamento de física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), para receber e contribuir com o desenvolvimento do meu trabalho. Professor e pesquisador de grande estima.

Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia pela parceria, e principalmente a Prof. Dra. Anielle Christine, ao Marlon Caetano e a Alessandra dos Santos Silva que colaboraram efetivamente no processo de caracterização das amostras. Agradeço a atenção e paciência.

Ao Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista (Campus de Presidente Pudente/SP), pela colaboração na caracterização das amostras. Em especial, ao Professor Dr. Sílvio Rainho, pela disponibilidade e atenção.

Aos professores do Departamento de Física e Química da FEIS, que de alguma forma contribuíram com seus ensinamentos.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos os amigos de longas datas que sempre apoiaram e torceram pelas minhas conquistas.

Aos amigos que conquistei ao longo do curso que pretendo levar para a vida toda. Dentre os poucos e bons, agradeço especialmente a Talita Cristina e Vanessa Santos que me receberam em suas casas, acolhendo não somente com o abrigo do lar, mas também, com palavras motivadoras neste difícil processo final.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

O novo sistema vítreo ZBT, 70 ZnO-30B₂O₃ (mol%) + xTe (wt%), sendo (x= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50) foi sintetizado por meio da técnica fusão resfriamento. As amostras foram tratadas termicamente numa temperatura de 450°C por um período de 3 h. Foi feito o estudo estrutural, térmico e óptico do sistema vítreo a partir das técnicas de Difractometria de Raios-X, Espectroscopias FT-IR e Raman, Análise Térmica Diferencial, Absorção óptica; Índice de refração e Determinação da densidade. O trabalho em questão tem como objetivo sintetizar uma matriz vítrea hospedeira que apresente boas características estruturais, térmicas e ópticas com potencial para aplicações tecnológicas. O índice de refração das amostras vítreas ZBT varia de acordo com a composição do material, a concentração com 0 Te (%wt) apresentou índice de refração de 1,48, enquanto que para concentração 50 Te Te (%wt) o índice de refração é de 1,84. Este aumento no índice de refração potencializa o material vítreo para aplicações ópticas. Tratamentos térmicos acima da T_g foram feitos a fim de estudar o comportamento térmico, em termos de estabilidade térmica e cristalização do vidro. Os vidros apresentaram boa estabilidade térmica, podendo ser aplicados em fibras ópticas. Espectroscopia Raman identificaram ligações O-Te-O; tetraedros ZnO; presença de anéis de boroxol com triângulos BO₃ e tetraedros BO₄, ligações Te-O e vibrações de estiramento Te=O em TeO₃₊₁ que indicam presença de oxigênios não ligantes (non-bridging NBO's). Espectros de FT-IR revelam bandas correspondentes a ZnO, TeO₃, TeO₆, BO₃, BO₄. Os espectros de absorção do sistema vítreo zinco-boro teluretos indicam que as amostras são transparentes nas faixas do visível ao infravermelho próximo. Os difratogramas de Raios-X informaram que nem todas as composições possuem estrutura amorfa. Na referida temperatura de tratamento térmico de 450°C por um tempo de 3h, as amostras com concentrações 10, 20 e 30 Te (wt%) apresentaram a fase cristalina ZnB₄O₇, caracterizando estas composições como vitrocerâmicas. A partir dos estudos analisados foi possível obter informações a respeito das propriedades do vidro, e suas características para potenciais aplicações.

Palavras-chave: Vidros Zinco-Boro Teluretos. Vitrocerâmicas. Aplicações tecnológicas.

ABSTRACT

The new glassy system ZBT, 70 ZnO-30B₂O₃ (mol%) + xTe (wt%), being (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50) was synthesized by melting quenching. The samples were thermally treated at temperature of 450° C for 3 h. Structural, thermal and optical analysis of the vitreous system were carried out by of X-ray Diffraction, FT-IR and Raman Spectroscopy, Differential Thermal Analysis, Optical Absorption, Index of refraction and Determination of density techniques. The work in question aims to synthesize a host glass matrix that presents good structural, thermal and optical characteristics with potential technological applications. The refractive index of the ZBT glass samples varies according to the composition of the material, the concentration with 0 Te (% wt) had a refractive index of 1.48, whereas for the concentration 50 Te Te (% wt) the refractive index is 1.84. This increase in the refractive index enhances the vitreous material for optical applications. Thermal treatments above the T_g were done in order to study the thermal behavior in terms of thermal stability and glass crystallization. The glasses presented good thermal stability and could be applied in optical fibers. Raman spectroscopy has identified O-Te-O bonds; ZnO tetrahedra; presence of boroxol rings with BO₃ triangles and BO₄ tetrahedra, Te-O- bonds and Te=O stretching vibrations in TeO₃₊₁ indicating the presence of non-bridging NBO's. FT-IR spectra reveal bands corresponding to ZnO, TeO₃, TeO₆, BO₃, BO₄. The absorption spectra of the vitreous-boron-boron telluride system indicate that the samples are transparent in the bands of visible to near infrared. X-ray diffractograms reported that not all compositions have amorphous structure. At the referred temperature of 450°C for a time of 3h, samples with concentrations 10, 20 and 30 Te (wt%) presented the crystalline phase ZnB₄O₇, characterizing these compositions as glass-ceramic. From the analyzed studies it was possible to obtain information about the properties of the glass, and its characteristics for potential applications.

Keywords: Zinc-Boron Glasses. Vitroceramics. Technological applications.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1: Definição de temperatura de transição vítrea T_g. Variação do volume específico V ($V =$ volume do material pela massa) (ou entalpia H) com a temperatura (1: líquido; 1.s: líquido super-resfriado; c: cristal; v: vidro). ^[13]</p> <p>Figura 2: Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição T_g ($U_1 < U_2 < U_3$), e o intervalo de transição $[T_g]$. ^[13]</p> <p>Figura 3: Estabilização em uma nova temperatura T_3 de vidros previamente estabilizados em T_1 e T_2 ^[3]</p> <p>Figura 4: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade ^[12]</p> <p>Figura 5: Diagrama da temperatura em função do tempo para um sistema vítreo $2SiO_2 \cdot Na_2O$, com diferentes pontos de fusão. T_E é a temperatura de equilíbrio ^[13]</p> <p>Figura 6: Relação entre T_g e (a) a temperatura de fusão T_f, (b) a temperatura do líquido T_l ^[13].</p> <p>Figura 7: Curva típica de Calorimetria Exploratória Diferencial para um vidro que forma várias fases cristalinas no reaquecimento ^[2]</p> <p>Figura 8: Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura (o aumento da temperatura é da direita para a esquerda) ^[13]</p> <p>Figura 9: Variação da energia livre para a formação de um núcleo como função do raio, r, do núcleo. As curvas tracejadas correspondem a diferentes calores da variação da temperatura reduzida ^[13]</p> <p>Figura 10: Ilustração de uma nucleação heterogênea ^[13]</p> <p>Figura 11: Mecanismo de crescimento controlado pela interface ^[13]</p> <p>Figura 12: Esquema de uma matriz ^[19]</p> <p>Figura 13: Estruturas cristalinas de ZnO. (a) Cúbica tipo NaCl; (b) Cúbica tipo blenda de zinco; (c) Hexagonal Wurtzita ^[23]</p> <p>Figura 14: Estrutura do anel boroxol no vidro B_2O_3 ^[2]</p> <p>Figura 15: Representação das estruturas dos vidros boratos e suas mudanças no número de coordenação onde O- representa oxigênios não ligantes ^[15]</p> <p>Figura 16: Ilustrações das coordenações das ligações TeO_4. (a) bipirâmide trigonal, TeO_4. (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3 ^[21]</p>	<p>21</p> <p>21</p> <p>22</p> <p>24</p> <p>29</p> <p>30</p> <p>32</p> <p>33</p> <p>37</p> <p>38</p> <p>40</p> <p>41</p> <p>44</p> <p>46</p> <p>47</p> <p>48</p>
--	---

Figura 17: Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes nas fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\beta\text{-TeO}_2$. A seta indica o par de elétrons livres, e O_{ax} e O_{eq} representam as posições axiais e equatoriais dos oxigênios, respectivamente ^[21]	48
Figura 18: Diagrama esquemático do processo de síntese do sistema vítreo ZBT.	53
Figura 19: Fotografia do sistema de polimento óptico das amostras, (a) politriz e (b) lixas para acabamento óptico. (c) fotografia das amostras variando as composições de telúrio.	54
Figura 20: Fotografia da peneira e do material pulverizado com tamanhos de partículas < 45 μm	55
Figura 21: Diagrama esquemático das técnicas de caracterização do sistema vítreo ZBT.	56
Figura 22: Esquema do aparato para determinação do índice de refração [¶]	58
Figura 23: Constante de absorção α e a borda de absorção ^[32]	61
Figura 24: Energia do gap para um vidro zinco-borato ^[34]	63
Figura 25: Gráfico das medidas de DTA das amostras vítreas 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h. Elaboração do próprio autor.	65
Figura 26: Gráfico das medidas de DTA das amostras vítreas 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h.	66
Figura 27: Forno utilizado para tratamento térmico.	69
Figura 28: Espectros Raman das amostras vítreas 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	70
Figura 29: Espectros de FT-IR das amostras vítreas com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	73
Figura 30: Difrátogramas de Raios-X das amostras vítreas 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h.	76
Figura 31: Difrátogramas de Raios-X das amostras vítreas com percentual de 10 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	77
Figura 32: Difrátogramas de Raios-X das amostras vítreas contendo 10, 20 e 30 (%wt) e a fase cristalina correspondente ZnB_4O_7 . As amostras foram tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	78
Figura 33: Difrátograma de Raios-X da fase cristalina ZnB_4O_7 . ^[43]	79
Figura 34: Espectros de absorção óptica do sistema vítreo ZBT com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	84
Figura 35: Energia do gap óptico do sistema vítreo ZBT com 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	87

Figura 36: Energia do gap óptico do sistema vítreo ZBT com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	87
Figura 37: Variação da ρ e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 5%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	91
Figura 38: Variação da ρ e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 50%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	91
Figura 39: Variação da E_g e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 5%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	93
Figura 40: Variação da E_g e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 50%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de óxidos pela regra de Zachariasen ^[13]	26
Tabela 2: Força de ligação dos óxidos pelo critério de Sun ^[13]	27
Tabela 3: Classificação dos óxidos pelo critério de Rawson ^[12]	28
Tabela 4: Cálculo da massa resultante referente à composição química na matriz vítrea dos compostos químicos.	51
Tabela 5: Identificação e composição das amostras vítreas.	52
Tabela 6: Valores das temperaturas de Transição vítrea.	66
Tabela 7: Modos vibracionais correspondentes às bandas de espectros Raman para o sistema vítreo ZBT.	70
Tabela 8: Bandas de espectro FT-IR para o sistema vítreo ZBT.....	73
Tabela 9: Amostras tratadas termicamente acima da T _g	81
Tabela 10: Parâmetros físicos dos vidros ZBT.....	82
Tabela 11: Valores do λ e Energia do gap das amostras vítreas.....	85
Tabela 12: Parâmetros ópticos dos vidros zinco-boro teluretos.	88

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
1 VIDROS E SUA FORMAÇÃO	19
1.1 VIDROS.....	19
1.2 Temperatura de Transição Vítreo (T _g)	20
1.3 Condições de Vitrificação.....	22
1.3.1 Teoria Estrutural.....	22
1.3.2 Força de ligação e a habilidade de vitrificar	26
1.3.3 Propriedades térmicas dos materiais e sua habilidade para vitrificar.....	29
1.3.4 Capacidade de Formação e Estabilidade do Vidro.....	30
1.4 Cristalização em Vidro: Teoria Cinética.....	32
1.4.1 Nucleação homogênea e heterôgenea	34
1.4.2 Cinética de crescimento de cristais	39
1.4.3 Vitrocerâmicas	42
2 SISTEMA VÍTREO: ZINCO- BORO TELURETOS.....	44
2.1 Propriedades dos componentes	44
2.1.1 Óxido de zinco	44
2.1.2 Óxido de boro e vidros boratos	45
2.1.3 Telúrio e vidros teluretos	47
2.2 Vidros zinco-boro teluretos e Aplicações.....	49
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	51
3.1 Síntese dos Vidros	51
3.2 Preparação das amostras: Polimento Óptico e Pulverização.	53
3.3 Caracterização das amostras: Técnicas e Métodos	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Análise Térmica Diferencial	64
4.1.1 Tratamento térmico	68
4.2 Espectroscopia Raman.....	69
4.3 Espectroscopia por Transformada de Fourier (FT-IR)	72
4.4 Difractometria de Raios-X.....	75
4.5 Absorção óptica	83
4.6 Energia do Gap Óptico	86
4.7 Polarizabilidade Molar e Refratividade Molar	89

4.8 Índice De Refração	89
5 CONCLUSÃO.....	95
REFERÊNCIAS	97

INTRODUÇÃO

O manuseio e técnicas de fabricação de vidros foram ampliados ao longo dos anos contribuindo significativamente por volta de 30 a.C onde artesãos sírios desenvolveram a técnica de assopragem (um tubo de ferro oco soprava o material ainda fundente), a partir disso alavancou a fabricação e comércio de artefatos, como jarros, espelhos, artigos de joalheria, etc. Em torno de 100 d.C os primeiros vidros coloridos foram fabricados introduzindo óxidos diferentes como manganês na composição, e melhorando o controle das altas temperaturas, os quais influenciaram positivamente na qualidade dos vidros permitindo uma melhor fusão dos elementos constituintes dos vidros ^[1]. Esta técnica chegou a Roma, nas proximidades de Veneza desencadeando um acentuado crescimento do número de indústrias vidreiras. A partir do século X esta cidade se tornou um grande centro comercial no mar Mediterrâneo e nesta época romanos começaram a usar vidros praticamente planos para confeccionar janelas.

Com a melhor compreensão de vários processos químicos, foi possível produzir matéria-prima mais pura para a indústria vidreira e a introdução de processos mecânicos nas indústrias ao final do século XIX aumentou ainda mais a produção de artefatos de vidro.

Os estudos sobre vidros em função da evolução tecnológica cresceram muito após a segunda guerra mundial, e em torno de 1930 iniciou-se uma busca pela compreensão da formação da estrutura do vidro com Zachariasen e Warren. Após esse período, houve uma dedicação quanto ao estudo científico em termos de estrutura e composição, já que existe uma variedade de composições ^[1]. Em 1960 foram propostos modelos para a formação de vidros baseados no controle da cristalização por meio da taxa de resfriamento, e em 1970 a primeira fibra óptica de sílica é fabricada pela Corning Glass ^[2].

Ao aprofundar estudos sobre vidros, técnicas de fabricação e aplicações ampliaram-se gradativamente. Em geral, materiais vítreos estão constantemente inseridos nas atividades da sociedade, e cada vez mais se tornam necessários no auxílio de fabricação de novos materiais. O advento da era da tecnologia criou novas possibilidades para aplicação de vidros, a eletrônica moderna tornou-se uma realidade com a invenção de tubos de vidro a vácuo, que evoluíram para os televisores e monitores dos computadores ^[1,2]. Recentemente, fibras ópticas revolucionaram o setor de telecomunicações substituindo fios de cobre expandindo a capacidade de transmitir dados ^[2].

Vidros podem apresentar propriedades que os tornam candidatos promissores para aplicações tecnológicas como meio ativo para lasers, filtros ópticos, fibras ópticas, blindagem mecânica, entre outros. A produção, desenvolvimento e aplicação de diferentes materiais

vítreos estão ligados a um estudo aprofundado dos aspectos científicos e tecnológicos, resultando numa série de trabalhos dedicados a tecnologia de vidros óxidos, polímeros vítreos e vidros metálicos ^[3].

Vidros óxidos são bons materiais hospedeiros para elementos de terras-raras devido à ampla região de transparência, variedade de composição e facilidade de produção ^[4]. Propriedades ópticas como índice de refração e absorção óptica estão relacionadas com a composição da matriz vítrea. De acordo com a composição, alterações destas propriedades podem ser obtidas. Por exemplo, maiores valores de índice de refração são encontrados para vidros teluretos (em torno de 2) do que para vidros silicatos (em torno de 1,5) ^[5].

Características como transparência, estabilidade química, estabilidade térmica e estabilidade quanto à vitrificação podem ser observadas em materiais vítreos tornando-os atraentes do ponto de vista científico e tecnológico. Propriedades físico-químicas podem ser analisadas em diferentes composições de vidros, e estão diretamente relacionadas com os elementos constituintes da matriz vítrea. Algumas aplicações requerem uma combinação de diversas características, motivando estudos a cerca da síntese de matrizes vítreas que apresentem estas qualificações.

A matriz proposta é constituída por óxidos de zinco e boro tendo como agente formador o ZnO. Telúrio na forma metálica foi inserido na matriz vítrea constituindo o sistema vítreo Zinco-Boro Telureto.

O ZnO é conhecido por ser de baixo custo e não tóxico. Quando utilizado em vidros, produz baixas taxas de cristalização contribuindo para a habilidade de formação do vidro, e contribui para a estabilidade química do mesmo ^[6]. Vidros contendo a maior quantidade de óxido de zinco tem sido utilizados em materiais vitrocerâmicos devido a capacidade de formação de nanocristais de zincita (ZnO) e willemite (Zn₂SiO₄) permitindo a aplicação desses vidros como materiais cintilantes em vários dispositivos ópticos ^[7].

O óxido de boro classificado como um óxido formador de vidros é muito utilizado na produção de vidros, sendo responsável também por estabilizar sua formação. Vidros boratos contribuem para solubilidade de terras-raras, são de fácil preparação e apresentam baixo custo de obtenção na forma vítrea, tornando-os adequados para dispositivos ópticos ^[8]. Vidros zinco boratos são transparentes na região visível e infravermelho, se tornando materiais atraentes quanto à incorporação de elementos de terras-raras com aplicações em optoeletrônica e fibras ópticas ^[9].

Vidros TeO_2 são interessantes científica e tecnologicamente devido às suas propriedades como, transparência na região do visível e infravermelho, alta constante dielétrica, alto índice de refração (em torno de 2) quando comparados aos silicatos e baixa temperatura de fusão. A adição de TeO_2 dentro de uma matriz como a rede vítrea dos boratos, aumenta o índice de refração, a transmitância no IR, e a durabilidade em relação a umidade e [6].

Vidros contendo telúrio promovem ampla solubilidade de terra-rara, tem sido utilizados em amplificadores, e também em vários dispositivos fotônicos como precursores para janelas e fibras ópticas na região do infravermelho [10], além de aplicações em potencial na área da optoeletrônica [8,11].

Deste modo, o objetivo do trabalho é sintetizar uma matriz vítrea visando aplicações ópticas. Para isto é interessante que a mesma seja transparente em ampla faixa do espectro eletromagnético, quimicamente estável, homogênea, que apresente valores de índice de refração relativamente altos (≈ 2) e que apresente características de uma matriz hospedeira com potencial para receber elementos dopantes como íons metálicos, terra-raras, íons modificadores e cristais semicondutores, já que as aplicações da matriz estão relacionadas com a composição do material.

Considerando as características gerais dos elementos constituintes do material proposto, e visando aplicações ópticas, propõe-se um novo sistema vítreo $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Te}$ (ZBT). O estudo de propriedades estruturais, térmicas e ópticas dos vidros, é fundamental para identificação e compreensão das características do sistema, uma vez que as possibilidades de aplicações dependem destas características. Uma análise prévia destas informações torna-se necessária para estudos posteriores quanto às aplicações do material.

A organização do trabalho é dividida em 5 capítulos. O capítulo 1 apresenta uma sucinta revisão bibliográfica, explicitando as informações necessárias para o entendimento das principais características de vidros, em termos das condições de vitrificação e teoria de cristalização. É feita também uma definição de vitrocerâmicas e suas aplicações. O capítulo 2 se refere às características estruturais dos elementos precursores do material vítreo, bem como suas propriedades e aplicações em vidros. Ambos os capítulos servirá como base para a discussão dos resultados. No capítulo 3 estão descritas a metodologia para as amostras e os detalhes experimentais adotados nas principais técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados referentes à influência da adição de telúrio sobre as propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras. Também são

discutidos os resultados obtidos da cristalização das amostras ZBT contendo 10%, 20% e 30% (% wt) de Telúrio, induzida pela presença de Te na superfície do vidro, em temperaturas inferiores à de transição vítrea. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, abordando as principais contribuições obtidas dentro dos objetivos propostos.

1 VIDROS E SUA FORMAÇÃO

Neste capítulo foi feita uma breve revisão bibliográfica, no intuito de abordar conceitos importantes utilizados no decorrer do texto, iniciando pela definição de vidros, temperatura de transição vítrea e condições de vitrificação. Uma descrição do processo de cristalização e crescimento de cristais em vidros é feita baseando-se em trabalhos reportados na literatura, bem como uma breve definição de Vitrocerâmicas e suas aplicações.

1.1 VIDROS

Materiais sólidos diferem sua estrutura como amorfa e cristalina. Um sólido é caracterizado como amorfo se a estrutura tem ausência de ordem de longo alcance ^[12], já o sólido cristalino é obtido a partir da repetição (periodicidade) em todas as dimensões da célula unitária garantindo uma ordem de longo alcance. Há várias definições para vidros que se completam, e de acordo com Shelby: Vidro é um sólido não cristalino com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, apresentando uma região de transição vítrea ^[2].

Desta forma vidros são admitidos como sólidos não cristalinos provenientes de um líquido resfriado, que não apresente o processo de cristalização. Outras substâncias são capazes de solidificar desta forma, porém o congelamento de um líquido não é o único método de se obter um sólido não-cristalino. Em um líquido fundido, a grande maioria dos elementos e componentes minerais formam líquidos com viscosidade relativamente baixa. No processo de resfriamento estes líquidos cristalizam-se rapidamente em torno do ponto de fusão mesmo a altas taxas. Deste modo, gotículas super-resfriadas destes líquidos são obtidas, não sendo possível manter este estado, e assim é inevitável que a cristalização ocorra no processo de resfriamento ^[1,13].

Se o resfriamento é mantido, o início do processo se dá a partir de uma temperatura bem acima da temperatura de fusão, fazendo com que estes líquidos cristalizem ou não dependendo da taxa de resfriamento. Uma taxa de resfriamento lenta dá condições ao líquido de cristalizar-se parcialmente, porém, se a taxa de resfriamento é suficientemente rápida a cristalização pode ser totalmente evitada. É perceptível que a diminuição da temperatura aumenta progressivamente a viscosidade do líquido, tornando-se alta o suficiente que proporciona ao produto final as características de um sólido. Quando um líquido se solidifica sem cristalização, ele é atualmente chamado forma vítrea, ou seja, vitrificou-se, ou passou para o estado vítreo ^[2, 13,14].

Um dos métodos para obtenção de vidros é a técnica de fusão de materiais, seguidos de resfriamento rápido. Nesta técnica o líquido fundido pode ser derramado em moldes ou prensado entre placas metálicas, de modo que a taxa de resfriamento evite a cristalização dando origem ao vidro. Esta foi a técnica utilizada para produção do sistema vítreo deste trabalho.

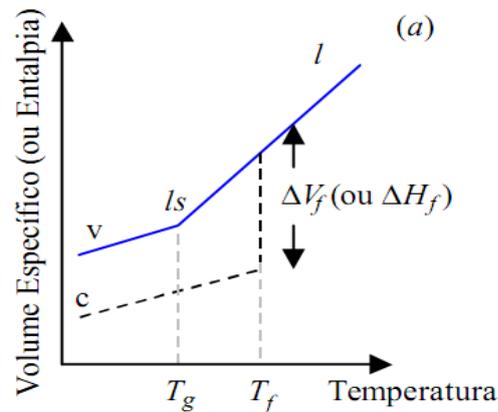
1.2 Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

Vidros se formam a partir do resfriamento rápido do líquido, e à medida que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade resulta em um congelamento progressivo do líquido até sua solidificação final. As taxas de resfriamento devem ser rápidas o suficiente para que não haja nucleação e crescimento de cristais. Este processo pode ser entendido a partir do estudo da evolução de uma variável termodinâmica ^[12]. O volume específico, V, em função da temperatura, T, é capaz de representar esta variável, mostrada na figura 1.

Quando um líquido tem inicialmente uma temperatura elevada, sua diminuição causa primeiramente uma contração em seu volume. Quando o ponto de solidificação (congelamento) é atingido, podem ocorrer dois fenômenos: O líquido se cristaliza ocasionando uma descontinuidade ΔV_f (geralmente uma contração), ou o líquido passa para um estado super-resfriado, se for evitada a cristalização.

No segundo caso, a mobilidade atômica do líquido procedente do resfriamento rápido evita a organização de longo alcance levando a uma matriz não cristalina. A taxa de resfriamento influencia fortemente no processo, se esta for lenta ocorrerá cristalização a partir da temperatura de fusão (T_f) que leva à diminuição do volume do material ocorrendo uma transição denominada líquido/cristal. Ao se formar o vidro o resfriamento rápido leva a um estado vítreo definindo então, uma temperatura de transição vítreia (T_g), que ocorre com o aumento contínuo da viscosidade. Abaixo da T_g a possibilidade de rearranjo atômico é perdida, permanecendo as características de um sólido não cristalino ^[13,15].

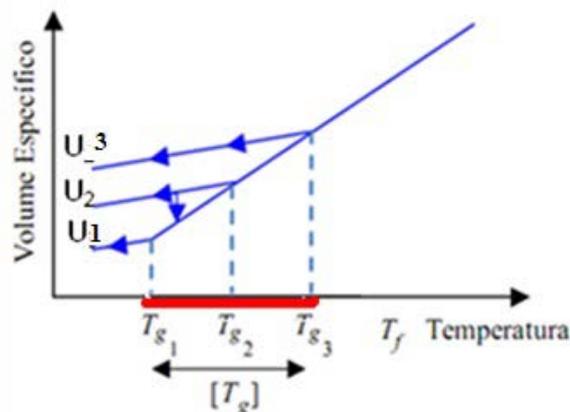
Figura 1: Definição de temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico V (V = volume do material pela massa) (ou entalpia H) com a temperatura (1: líquido; ls: líquido super-resfriado; c:cristal; v: vidro).^[13]



Fonte: ZARZYCKI, 1991 (adaptada)^[13].

A posição do ponto de transição vítrea, T_g , não é mais fixa como é em T_f quando a pressão é constante, mas varia com a taxa de resfriamento do líquido. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, e o contrário acontece quando se resfria lentamente. Por este motivo, é viável substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou por um intervalo de transformação vítrea, no qual os limites inferiores e superiores são definidos respectivamente pelas taxas de resfriamento mais baixa e mais alta^[13, 15] como ilustra a figura 2.

Figura 2: Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição T_g ($U_1 < U_2 < U_3$), e o intervalo de transição $[T_g]$.^[13]



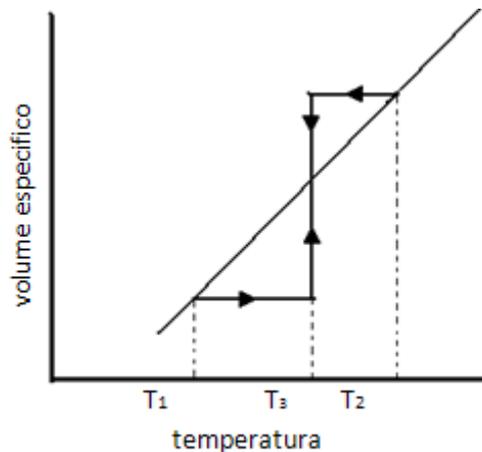
Fonte: ZARZYCKI, 1991 (adaptada)^[13].

Um vidro formado com a taxa de resfriamento U_2 quando submetido a um tratamento isotérmico com determinada temperatura T' , tem sua relaxação para um estado metaestável de

equilíbrio antes de ocorrer a transição para o estado cristalino estável. Desta forma, os vidros se contraem para um ponto em uma curva representada por uma extrapolação do líquido super-resfriado. A relaxação isotérmica de um vidro num correspondente meta-estado, líquido super-resfriado, é chamada de estabilização ^[3].

Se considerar duas amostras do mesmo vidro, estabilizadas em temperaturas T_1 e T_2 (temperaturas de transição vítrea com taxas de resfriamento diferentes), com $T_1 < T_2$, e levadas a uma temperatura intermediária T_3 , como mostra a figura 3. O vidro estabilizado em T_2 se contrai, ao passo que o outro vidro, estabilizado em T_1 , se expande e ambos se aproximam de um valor limite comum mais estável, correspondendo a T_3 , que pode ser atingido tanto por valores maiores como por valores menores ^[3].

Figura 3: Estabilização em uma nova temperatura T_3 de vidros previamente estabilizados em T_1 e T_2 ^[3].



Fonte: GUTZOW, 1995^[3].

Os fatores que ocasionam um processo de cristalização no material são a composição química do vidro, condições térmicas como resfriamento e temperatura de tratamento térmico.

1.3 Condições de Vitrificação

1.3.1 Teoria Estrutural

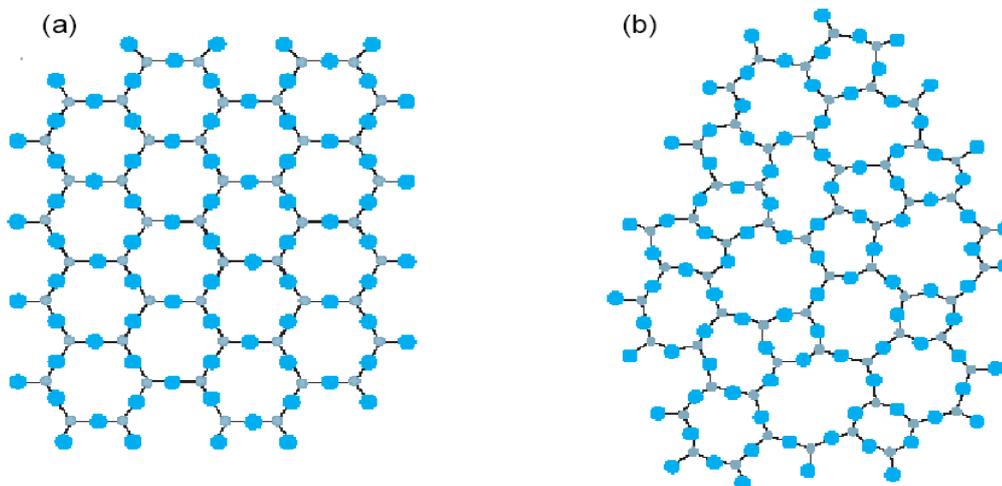
A formação ou não de sólidos não cristalinos, pode ser classificada a partir das considerações estruturais e cinéticas. As considerações estruturais se referem à geometria dos elementos constituintes que formam vidros, força de ligação, entre outros e estão relacionados com as condições de vitrificação destes materiais.

Como há inúmeras substâncias capazes de formar vidro, é viável encontrar critérios que descrevam essa vitrificação. Em 1932 Zachariasen propôs uma classificação para os materiais como formadores e não formadores vítreos. Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, estabeleceu um conjunto de regras que influenciaram substancialmente na pesquisa de vidros. Sua análise foi baseada nas seguintes considerações: (1) As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, assim como as propriedades mecânicas também devem ser similares nos dois tipos de sólidos. (2) Os vidros consistem em uma estrutura tridimensional como a dos cristais, porém sua estrutura não é simétrica e periódica como ocorre nos cristais (ou seja, não existe ordem a longo alcance) ^[12].

A forma estrutural de um vidro pode ser comparada a uma única molécula ou a uma célula unitária gigante, em que a desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação. As rupturas recorrentes nestas ligações, com o aquecimento gradual explicam o decréscimo da viscosidade ^[13].

Em seus trabalhos sobre estudos de vidros constituídos por óxidos, Zachariasen buscou uma forma na qual os poliedros pudessem ser ligados em uma estrutura desordenada e que estivesse associada à sua correspondente fase cristalina. A figura 4, é uma ilustração esquemática de uma estrutura de um óxido hipotético. A_2O_3 construído a partir de unidades triangulares AO_3 . Esta estrutura de rede bidimensional permite a introdução de alguma desordem dos cátions, sem que ocorra aproximação entre eles, já que isto levaria a um grande aumento na energia interna da estrutura desordenada do vidro. Se uma estrutura cristalina fosse formada a partir das mesmas unidades AO_3 , unidas por suas arestas (caso de um óxido de estequiometria AO) o aumento na desordem seria maior que na estrutura desordenada, e levaria a um aumento excessivo da energia interna ^[2,12,13].

Figura 4: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade ^[13].



Fonte: ZACHARIASEN, 1932 ^[12].

Prosseguindo nestes estudos Zachariasen propôs uma teoria estrutural para um óxido formador de vidros: (a) O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno; (b) Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A; (c) O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces; (d) Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados ^[12,15].

O compartilhamento de vértices e ânions são satisfeitos para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 quando os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Zachariasen calculou que somente arranjos triangulares e tetraedros satisfazem a condição (a), e especifica que o número de oxigênios em torno de A deve ser 3 ou 4. Em seus estudos examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e concluiu que somente B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 eram capazes de formar vidros. De todos estes que satisfazem as regras, a estrutura do SiO_2 e do GeO_2 sendo baseadas em tetraedros (AO_4), B_2O_3 e As_2O_3 em triângulos (AO_3) ^[2,12,15].

Posteriormente Zachariasen direcionou o problema à formação de óxidos vítreos mais complexos, adicionando vários outros óxidos, metais alcalinos (grupo de elementos I), alcalinos terrosos (grupo de elementos II), entre outros, para os tipos de óxidos descritos anteriormente acima. Para isto modificou levemente as regras de óxidos simples

estabelecendo que: (a) a amostra deve ter uma porcentagem suficiente de cátions cercados por tetraedros ou triângulos de oxigênio; (b) os tetraedros ou triângulos devem ter apenas vértices em comum; (c) os átomos de oxigênio que fazem ligações com dois cátions, que compõe o óxido formador, não formam novas ligações com os outros cátions ^[15,12].

Isto significa que vidros óxidos devem conter uma proporção apreciável de cátions, denominados formadores, capazes de formar vidros óxidos por eles mesmos com os outros cátions, sendo capazes de substituí-los de uma maneira isomórfica ^[12,14,15]. O termo formador estrutural foi adotado para um óxido que pertence a uma estrutura vítrea

Alguns óxidos classificados como modificadores possuem capacidade de influenciar na alteração de parâmetros como temperatura de fusão, viscosidade e outros. A adição de um óxido não formador de vidros como o Na₂O ao óxido SiO₂, por exemplo, promovem oxigênios adicionais participantes na estrutura que provocam ruptura de um número específico de ligações. Uma ligação Si–O–Si é quebrada quando o oxigênio adicionado satura a ligação pendente de um Si e dois Si–O⁻ são formados, gerando oxigênios ponteantes (*bridging oxygen BOs*) e não-ponteantes (*non-bridging oxygen NBOs*). As duas cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença de um par de cátions Na¹⁺ nas vizinhanças, que asseguram a neutralidade eletrostática do material. No processo da fusão que leva à formação de um vidro, a estrutura inicial de SiO₂ é progressivamente rompida e os cátions de metais alcalinos alojam-se nas vizinhanças das ligações rompidas que induz uma estrutura relaxada com dois tipos de oxigênios: um oxigênio ligado a 2 Si (BO) e um oxigênio ligado a apenas 1 Si (NBO). Os óxidos com essa característica são denominados de óxidos modificadores ^[13].

O termo modificador estrutural para um óxido indica que este não participa diretamente da estrutura, sendo justificado pela maneira com que os óxidos se comportam na estrutura ^[12,15].

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição a que estão envolvidos. Estes são chamados de óxidos intermediários ^[13,15].

A Tabela 1 classifica os principais óxidos de importância prática de acordo com Zachariasen.

Tabela 1: Classificação de óxidos pela regra de Zachariasen ^[13].

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Fonte: ZARZYCKI, 1991^[13].

De acordo com a regra de Zachariasen, neste trabalho o óxido de zinco participa como um agente formador na rede vítrea, já que é classificado como intermediário podendo atuar como formador e modificador. O B₂O₃ também atua como formador na rede vítrea.

1.3.2 Força de ligação e a habilidade de vitrificar

Alguns critérios são estabelecidos a fim de relacionar a força de ligação com a habilidade de vitrificação. São abordados aqui os critérios de Sun e Rawson ^[13], para melhor compreensão desta relação.

Sun estabeleceu que rearranjos atômicos no curso da cristalização que envolve rupturas das ligações, estabelecem uma correlação entre a força nestas ligações e a habilidade do óxido de vitrificar. Para um óxido MO_x calculou-se a força da ligação M-O pela divisão da energia (E_d) pelo número de oxigênios ao redor do átomo M no cristal. E_d é a energia necessária para dissociação do óxido cristalino em seus elementos no estado gasoso, ou em seu correspondente estado vítreo pelo seu número de coordenação Z. Medidas espectroscópicas podem informar valores desta energia.

A tabela 2 informa valores obtidos para força de ligação. Nota-se que os vidros óxidos formadores possuem força de ligação maior que 90 kcal.mol⁻¹ e óxidos modificadores possuem força menor que 60 kcal.mol⁻¹. Já os intermediários apresentam força de ligação com valores que variam entre 60 e 73 kcal.mol⁻¹ ^[13,2].

Tabela 2: Força de ligação dos óxidos pelo critério de Sun ^[13].

M no MO_x Vidros	Valência	Energia E_d de dissociação para o MO_x unidade (kcal.mol⁻¹.)	Número de coordenação	Força de ligação B_{M-O} = E_d/Z (kcal.mol⁻¹.)
Formadores				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Al	3	402-317	4	101-79
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
V	5	449	4	90-112
As	5	349	4	70-87
Sb	5	339	4	68-85
Zr	4	485	6	81
Intermediários				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	2	72
Pb	2	145	2	73
Al	3	317-402	6	53-67
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	2	60
Modificadores				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Pb	4	232	6	39
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Pb	2	145	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11
Cs	1	114	12	10

Fonte: ZARZYCKI, 1991^[13].

Este critério sugere que todas as ligações sejam do mesmo tipo. Aplicando o critério, por exemplo, para o CO₂, embora a força de ligação C-O, seja 120 kcal.mol⁻¹, moléculas de CO₂ não formam vidro. A força de ligação de C-O não é compensada pela força fraca intermolecular, de van der Waals ^[13].

O critério de Rawson visou aprimorar o critério de Sun, que além de relacionar a facilidade de vitrificar com a quebra de ligações, também relaciona à temperatura de fusão. Afinal, além de incluir considerações sobre a força de ligação é interessante considerar a energia térmica disponível para a quebra da ligação. Esta energia está relacionada à temperatura de fusão (ou temperatura do líquido). O critério propõe que o parâmetro obtido pela divisão da energia de ligação pela temperatura de fusão é um critério para a formação de vidros. Estas informações são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3: Classificação dos óxidos pelo critério de Rawson ^[12].

Óxido	Força de ligação B_{M-O} (kcal.mol⁻¹)	Ponto de fusão T_m(K)	Parametro de Rawson B_{M-O}/ T_m
B ₂ O ₃	119 ou 89	723	0,164 ou 0,122
SiO ₂	106	1993	0,053
GeO ₂	108	1388	0,078
P ₂ O ₃	88-111	843	0,104-0,131
V ₂ O ₃	90-112	943	0,095-0,119
TiO ₂	73	2123	0,034
ZrO ₂	81	2923	0,023
MoO ₃	92	1068	0,086
W ₂ O ₃	103	1748	0,059
TeO ₂	68	1006	0,067
MgO	37	2913	0,013
CaO	32	2773	0,011
BaO	33	2193	0,015

Fonte: ZACHARIASEN, 1932^[12].

Essa nova classificação determina uma separação mais apurada para os vidros formadores óxidos, tais como SiO₂, em que a força de ligação de acordo com Sun, é de 106 kcal.mol⁻¹ e para ZrO₂ é de 81 kcal.mol⁻¹, mas que devido o alto ponto de fusão, tem um menor parâmetro de Rawson e, desta forma ZrO₂ não se vitrifica. Note que, em particular o alto valor do parâmetro de Rawson para B₂O₃ é muito difícil para se cristalizar. Assim como o critério de Sun, o critério de Rawson possui numerosas exceções ^[13,2].

Estruturas de vidros estão ligadas ao número e arranjo de oxigênios ponteantes e não ponteantes responsáveis pela ligação do composto ao seu vizinho, ou seja, responsáveis pela

conectividade na rede. Alguns modelos de redes vítreas considera a conectividade somente como a concentração e distribuição de oxigênios não ponteantes (NBO's), ou seja, oxigênios que não ligam os poliedros da rede. Porém, não é apropriado que esta conectividade de rede, seja considerada apenas em termos de concentrações de NBOs, pois, a coordenação dos cátions na rede é também um fator importante nesta conectividade das estruturas vítreas ^[2].

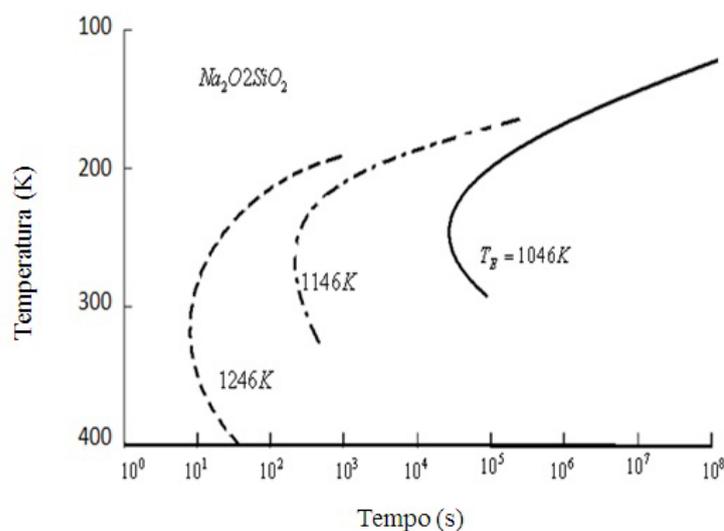
Por exemplo, o caso dos vidros boratos alcalino, em que se acredita que a adição de pequenas concentrações de óxido alcalino a estes vidros converte a coordenação de íons de boro de 3 a 4 vezes, sem que ocorra a formação de NBOs. Neste caso os poliedros da rede são convertidos de triângulos em tetraedros, aumentando o número de ligações que conectam cada um desses poliedros convertidos na rede ^[2].

1.3.3 Propriedades térmicas dos materiais e sua habilidade para vitrificar

Propriedades como a alta viscosidade no ponto de fusão e um rápido aumento na viscosidade à medida que a temperatura diminui, são parâmetros relevantes na capacidade de vitrificação. Relações entre a temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão se tornam convenientes.

Um baixo ponto de fusão favorece a vitrificação de materiais que possuem curvas de viscosidade similares que corresponde a altas razões T_g/T_f , que ocorre, por exemplo, em materiais do tipo $2SiO_2 \cdot NaO_2$ com diferentes pontos de fusão (figura 5) ^[13].

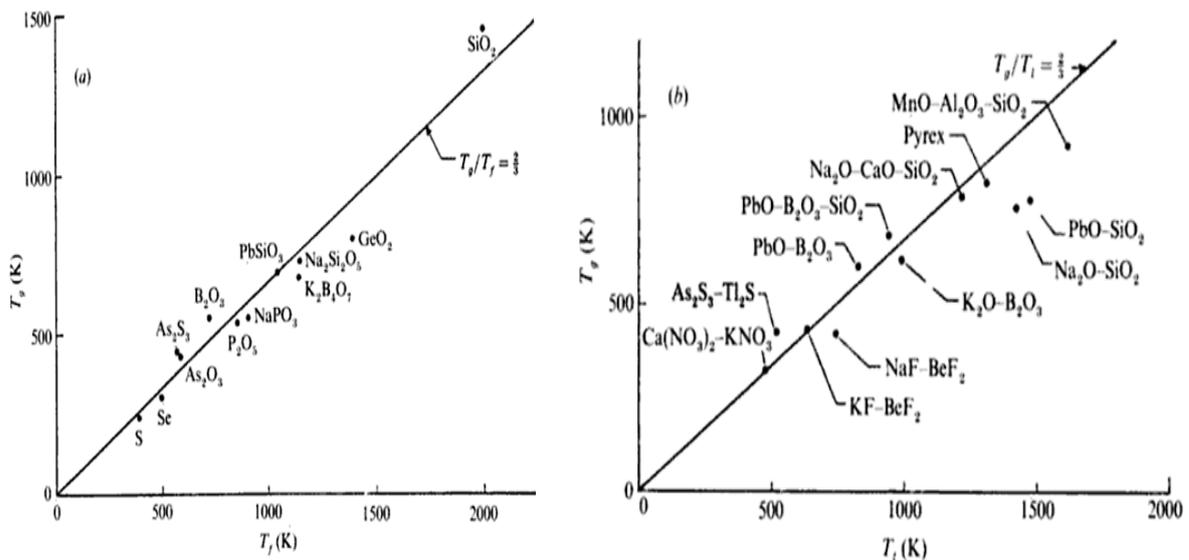
Figura 5: Diagrama da temperatura em função do tempo para um sistema vítreo $2SiO_2 \cdot NaO_2$, com diferentes pontos de fusão. T_E é a temperatura de equilíbrio ^[13].



Fonte: ZARZYCKI, 1991 ^[13].

Foi observado que para uma gama de líquidos formadores de vidros a razão $T_g/T_f \approx 2/3$ é uma aproximação útil para grande parte de líquidos orgânicos e óxidos fundidos (figura 6). Entretanto, esta relação não considera que o ponto de fusão depende das propriedades do líquido e do cristal, enquanto que a dependência principal da T_g refere-se às propriedades do líquido. Além disto, foi notado por Turnbull, $T_g/T_f \ll 2/3$ para líquidos que não formam vidros, submetidos a taxas de resfriamentos normais. De fato o valor de T_g/T_1 (T_1 é a temperatura do líquido) é próxima de 0,46 – 0,56 para ligas metálicas formadoras de vidros. Porém, na ausência de uma simples correlação, a habilidade de vitrificar é esperada com o aumento da razão T_g/T_f [13,16].

Figura 6: Relação entre T_g e (a) a temperatura de fusão T_f , (b) a temperatura do líquido T_l [13].



Fonte: ZARZYCKI, 1991 [13].

1.3.4 Capacidade de Formação e Estabilidade do Vidro

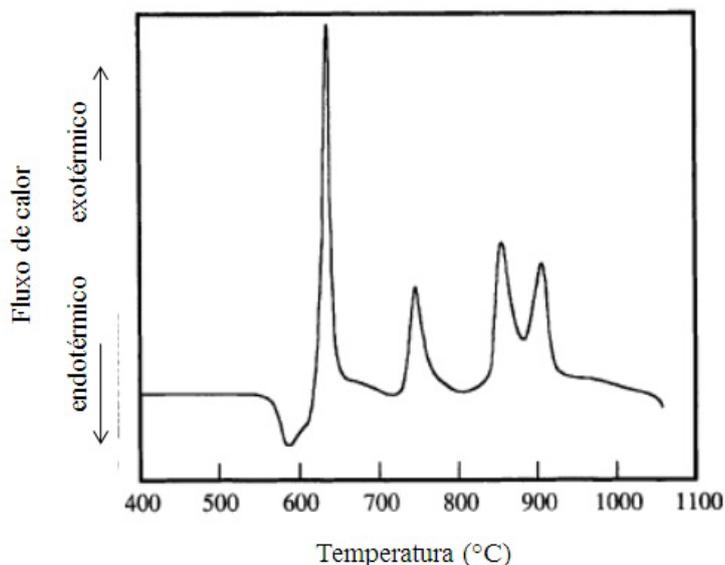
A capacidade de formação do vidro é definida em termos da resistência a cristalização da massa fundida durante o resfriamento. Já, a estabilidade do vidro é definida em termos da resistência à cristalização do vidro durante o aquecimento. Quanto à capacidade de formação vítrea os processos requeridos estão relacionados a síntese de um vidro inicial, enquanto a estabilidade do vidro é mais importante durante processos envolvendo a melhora de um vidro existente [2].

Embora estas duas propriedades não sejam idênticas, são frequentemente confundidas. É frequentemente assumido que uma má capacidade de formação de vidro conduz automaticamente a uma má estabilidade do vidro, e vice-versa. Entretanto, isso não é necessariamente verdade. Os vidros de aluminato de cálcio, por exemplo, apresentam má habilidade de formação vítrea, mas, uma vez formados exibem estabilidade vítrea razoável. Muitas outras composições exibem um comportamento semelhante ^[2].

A estabilidade do vidro é frequentemente caracterizada pela diferença de temperatura entre o início da região de transição vítrea (T_g) e a ocorrência de cristalização (T_x), para uma amostra aquecida a uma taxa linear específica. Estas medições são rotineiramente realizadas utilizando técnicas de termometria. Algumas optam por definir T_x , como a temperatura do primeiro máximo no espectro térmico, enquanto outras definem T_x , como a temperatura de início extrapolada para a cristalização, primeiro pico exotérmico. Outra maneira é a normalização da diferença $T_x - T_g$, por T_g , T_x , ou T_m (temperatura do líquido fundido) da fase cristalina. Isto permite comparar o comportamento de vidros que cristalizam em diferentes faixas de temperatura. Contudo, desde que as amostras sejam comparadas utilizando critérios idênticos, a maioria dos estudos produzirá resultados semelhantes ^[2].

Medida de termometria como a ilustrada na figura 7, são muito usuais no estudo da estabilidade térmica de materiais. Essas curvas podem conter um ou mais picos exotérmicos devido à cristalização de diferentes fases, mas apenas o pico de temperatura menor é considerado na discussão da estabilidade do vidro. Uma vez que um número significativo de cristais é formado, eventos subsequentes em temperaturas mais elevadas não são considerados importantes nas discussões de estabilidade ^[2].

Figura 7: Curva típica de Calorimetria Exploratória Diferencial para um vidro que forma várias fases cristalinas no aquecimento ^[2].



Fonte: SHELBY, 2005 (adaptada) ^[2].

Para vidros relativamente estáveis, incluindo quase todas as composições comerciais, à cristalização ocorre tão lentamente que não exibem picos de cristalização exotérmica, durante o aquecimento em temperaturas de 10 ou 20 K min⁻¹. Nestes casos, o termograma não identifica precisamente uma temperatura de estabilidade, uma série de tratamentos térmicos torna-se necessária, a fim de determinar as condições sobre as quais os vidros estáveis cristalizam até uma faixa definida de temperatura ^[2].

Em outros casos, a determinação das taxas de crescimento de cristais em vidros relacionam-se como uma função da temperatura, podendo ser utilizada para analisar a estabilidade de vidros que são altamente resistentes à cristalização ^[2].

Estudos de cristalização em vidros por meio de tratamentos térmicos podem ser fundamentados a partir da Teoria cinética de cristalização.

1.4 Cristalização em Vidro: Teoria Cinética

De acordo com a formação de vidros, sabe-se que um líquido super-resfriado pode formar um vidro desde que a cristalização seja evitada. Sendo assim, dependendo da taxa de resfriamento do líquido aquecido o processo de cristalização pode ocorrer. A cristalização ocorre por meio de dois processos: nucleação e crescimento do cristal. Primeiramente, tem-se

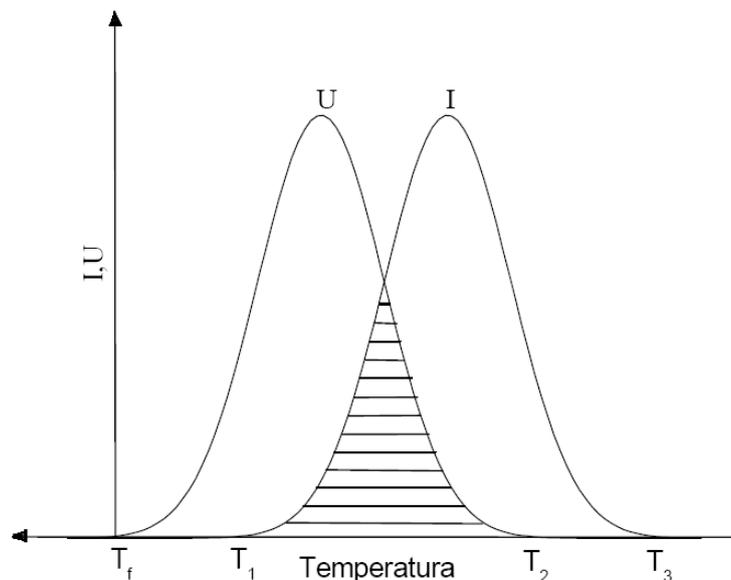
a presença de núcleos (nucleação) onde o cristal crescerá subsequentemente (crescimento do cristal) ^[2].

A nucleação consiste na formação de uma nova fase dentro de outra, já existente, porém separadas por uma superfície bem definida. As aglomerações podem servir como ponto de partida para o desenvolvimento e a formação de regiões ordenadas. Estas aglomerações ou embriões se formam e desaparecem de acordo com as flutuações estruturais, que são produzidas por agitação térmica, tendo constantemente flutuações no tamanho. Tais embriões devem atingir certos tamanhos críticos de forma a servir como ponto de partida para o desenvolvimento de uma (nova) fase cristalina - ou seja, constituir um núcleo ^[2,13].

No processo de crescimento de cristais a nova fase formada tende a receber átomos e moléculas da matriz vítrea. Um embrião que forma um núcleo, resulta de um crescimento por adições sucessivas de átomos, a partir da fase líquida. Isto leva à formação de uma partícula cristalina que cresce a certa taxa na dependência da fase que a cerca.

A taxa de nucleação (I) está associada ao número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a velocidade com que estas partículas crescem chama-se taxa de crescimento (U). Ambas dependem da temperatura como mostrado esquematicamente na figura 8.

Figura 8: Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura (o aumento da temperatura é da direita para a esquerda) ^[13].



Fonte: ZARZYCKI, 1991 ^[13].

Para um líquido formar um vidro, este deve ser resfriado rapidamente para evitar a cristalização. Acima da temperatura de fusão, T_f , o líquido está numa fase estável. Quando o líquido é super-resfriado abaixo de T_f , o crescimento do cristal é teoricamente possível entre T_f e T_2 . Entretanto, antes deste processo, é necessário que ocorra a formação dos núcleos, no intervalo de temperatura T_1 e T_3 .

A região entre $T_1 - T_2$, I ou U, ou ambas é crítica. Se forem muito pequenas, nenhuma cristalização perceptível irá ocorrer e o sistema passará para o estado vítreo. Se ambas as taxas I e U forem altas (e houver uma sobreposição substancial das curvas), a cristalização total não será evitada. Se no intervalo $T_1 - T_2$ I for baixa e U for alta, a cristalização irá levar a um pequeno número de cristais distribuídos em uma rede vítrea. Entretanto, se I for alta e U for baixa, o resultado será um metal parcialmente cristalino com grãos muito finos ^[13].

A nucleação ocorre de duas formas, homogênea e heterogeneamente e são distinguidas em seguida.

1.4.1 Nucleação homogênea e heterôgenea

Este processo ocorre de forma totalmente aleatória através de todo material. A condição necessária é que todos os elementos de volume da fase inicial devem ser estruturalmente, quimicamente e energeticamente idênticos. Isto só é possível se todo o volume da fase for quimicamente homogêneo e sem imperfeições estruturais ^[2]. Os núcleos são muito pequenos e no caso de nucleação homogênea não são detectados diretamente. A taxa de nucleação I é determinada dividindo-se a concentração de núcleos pelo tempo total do tratamento isotérmico à temperatura de nucleação.

Existem duas barreiras de energia para a formação de um núcleo, (1) a barreira termodinâmica que envolve a mudança na energia livre de um sistema quando o núcleo é formado. (2) a barreira cinética, que é necessária para rearranjar a quantidade de massa fundida no espaço permitindo o crescimento de uma partícula ordenada (cristal) a partir da desordem do líquido ^[2,17].

O processo geral é descrito pela expressão:

$$I = A \exp[-(W^* + \Delta G_D)/KT]. \quad (1)$$

Onde A é uma constante sobre a faixa de temperatura de nucleação medida. Uma boa aproximação pode ser expressa por:

$$\mathbf{A} = \mathbf{n}_v(\mathbf{kT}/\mathbf{h}). \quad (2)$$

Sendo n_v o número da fase componente da cristalização por unidade de volume da massa fundida. K é a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta (K) e h a constante de Plank. ΔG_D é a barreira cinética, e W^* a barreira termodinâmica.

Como a formação de núcleos envolve mudança na energia do sistema (barreira termodinâmica), primeiramente a formação do arranjo cristalino irá diminuir o volume de energia livre a partir do estado cristalino que tem uma energia menor que a do fundido. Esta diminuição da energia é contrabalanceada por um aumento na energia da superfície devido à formação de uma nova interface entre regiões de estruturas diferentes. A mudança na energia, W , para uma esfera de raio r é dada pela soma dos termos ^[2]:

$$\mathbf{W} = \frac{4}{3}\pi\mathbf{r}^3\Delta\mathbf{G}_v + 4\pi\mathbf{r}^2\gamma. \quad (3)$$

Sendo γ a energia livre interfacial do cristal-fundido por unidade de área

O primeiro termo representa a mudança na energia livre de volume (ΔG_v , é a mudança na energia livre por unidade de volume) e o segundo termo representa a mudança na energia da superfície. ΔG_v é negativa para temperaturas abaixo da temperatura de fusão (T_m) do cristal, os termos têm sinais opostos. Uma vez que os núcleos são pequenos, o termo da energia de superfície influenciará para valores muito baixos de r , W aumentará com o aumento de r , e o núcleo será instável. Se, os núcleos podem sobreviver ao crescimento para um tamanho grande o suficiente, o primeiro termo se tornará maior que o segundo, W começará a diminuir com o aumento do tamanho do núcleo, e os núcleos se tornarão estáveis ^[2].

O valor de r , conhecido como raio crítico é dado por:

$$\mathbf{r}^* = -2\gamma/\Delta\mathbf{G}_v. \quad (4)$$

Substituindo r na equação (3), o valor de W pode ser definido para o núcleo crítico, W^* , pela expressão ^[2]:

$$W^* = 16\pi\gamma^3/3\Delta G_V^2. \quad (5)$$

Se a mudança na energia livre for expressa em mol, ao invés de ser por unidade de volume, como às vezes é feito, podemos fazer a substituição:

$$\Delta G = V_M \Delta G_V. \quad (6)$$

A barreira termodinâmica pode ser reescrita como:

$$W^* = 16\pi\gamma^3 V_m^2 / 3\Delta G^2. \quad (7)$$

Onde V_m é o volume molar da fase do cristal e ΔG é a mudança na energia do bulk por mol em cristalização. O número de aproximações pode ser feito para o valor de ΔG ou ΔG_V . A partir da equação (6), expressões podem ser escritas, tanto numa base molar quanto em volume ^[2].

$$\Delta G = -\Delta H_F(T_m - T)/T_m. \quad (8)$$

Onde ΔH_F é o calor de fusão, representado da forma que segue:

$$\Delta G_V = -\Delta H_F(T_m - T)/V_m T_m. \quad (9)$$

ΔG também pode ser escrito como:

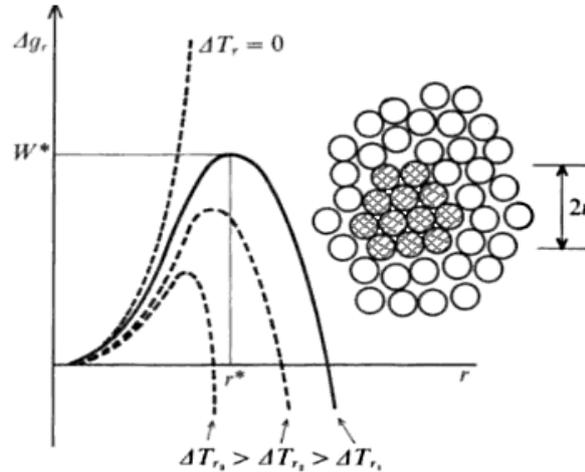
$$\Delta G = -\Delta H_F(T_m - T)T/T_m^2. \quad (10)$$

Uma vez que estas equações são aplicadas para baixos resfriamentos, ou seja, quando $T_m - T$ é pequeno, a forma exata da equação não é crítica ^[2].

A Figura 9 mostra a forma das variações de ΔG em função de r . Para pequenos núcleos o termo de superfície (r^2) predomina, sobre a equação (3) e desta forma a energia livre necessária para formar um núcleo, ΔG aumenta com o aumento do raio, já para os núcleos grandes, o termo negativo do volume (r^3) predomina sobre a equação (3) e desta forma a energia livre necessária para formar um núcleo, ΔG diminui com o aumento do raio. Entre estas duas situações, existe um máximo correspondente a um núcleo crítico de tamanho r^* : ou seja, qualquer aumento próximo de r^* pode resultar em um decréscimo de ΔG , e qualquer

flutuação que tenha passado por este estágio (atingir o raio crítico) pode ter uma grande possibilidade de crescimento. Portanto, r^* indica a dimensão do embrião que pode se tornar um núcleo ^[13].

Figura 9: Variação da energia livre para a formação de um núcleo como função do raio, r , do núcleo. As curvas tracejadas correspondem a diferentes calores da variação da temperatura reduzida ^[13].



Fonte: ZARZYCKI, 1991^[13].

A determinação da barreira cinética para nucleação ΔG_D está sujeita a controvérsias. Pode ser discutida em termos do coeficiente de difusão efetivo D , que é dado por ^[2]:

$$D = (kT\gamma^2/h)\exp(-\Delta G_D/kT). \quad (11)$$

Onde λ é o salto da distância atômica. Em muitos casos assume-se a relação de D com a viscosidade η do fundido via relação Stokes-Einstein:

$$D = kT/3\pi\lambda\eta. \quad (12)$$

Usando a relação 8 e 9, a expressão para constante A na equação 2, e substituindo na equação 1, tem-se:

$$I = (n_v kT/3\pi\lambda^3\eta)\exp(-W^*/kT). \quad (13)$$

Esta expressão é utilizada para o caso da nucleação homogênea ^[2].

Na nucleação heterogênea a própria superfície constitui uma imperfeição inevitável, por meio de impurezas, como bolhas ou grãos, aonde os núcleos irão se formar. Neste caso, a

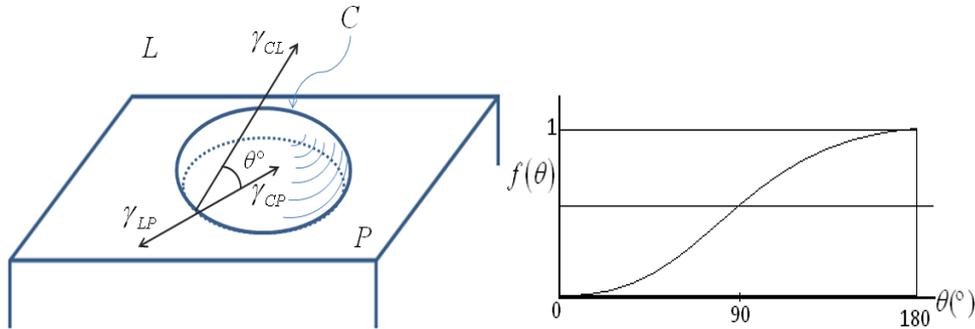
energia necessária para a formação de um núcleo é diminuída nestes sítios, e a nucleação será facilitada ocorrendo preferencialmente na interface, entre o meio homogêneo e as imperfeições e/ou impurezas [2,13,17].

Esta redução na barreira de energia à nucleação, W^* , diminui a energia de superfície entre o líquido e o sólido.

Como o cálculo completo da nucleação heterogênea (taxa de nucleação, raio crítico, entre outros), é complicado devido à variação nas energias interfaciais e a geometria da superfície entre o líquido e o embrião, assume-se um núcleo cristalino na forma de um segmento esférico, C (Figura 10), forma-se a partir de um líquido, L, em contato com uma superfície da impureza sólida, P, suspensa em L. Contudo para a criação da interface líquido-cristal, dada pela energia interfacial $\gamma_{CL} = \Delta g_s$, é necessário considerar as energias interfaciais, entre sólido-impureza, γ_{CP} , e líquido-impureza, γ_{LP} . Se θ é o ângulo de molhamento então, no equilíbrio [13]:

$$\gamma_{LP} = \gamma_{CP} + \gamma_{CL} \cos \theta. \quad (14)$$

Figura 10: Ilustração de uma nucleação heterogênea [13].



Fonte: ZARZYCKI, 1991[13].

Para a energia de formação de um núcleo crítico, esférico por nucleação homogênea e aplicando ao presente caso, chega-se ao resultado.

$$W_{het}^* = W^* f(\theta). \quad (15)$$

Onde $f(\theta)$ é uma função que depende do ângulo de molhamento θ (Fig. 10).

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4. \quad (16)$$

Na nucleação heterogênea a barreira termodinâmica, W_{heter}^* , é então menor que a barreira termodinâmica para a nucleação homogênea, W^* . A redução da barreira depende do valor de θ , ou seja, o grau de molhamento da superfície da impureza pelo sólido, que precipita na presença do líquido. Para um ângulo de molhamento completo ($\theta \approx 0$), $W_{\text{heter}}^* \rightarrow 0$. Isto resulta numa redução, tanto no tamanho de um núcleo crítico, quanto na região de superresfriamento [13].

A expressão para nucleação heterogênea é similar à equação (1) para nucleação homogênea. É dada por:

$$I_{\text{het}} = A_{\text{het}} \exp\left[-\frac{W_{\text{het}}^* + \Delta G_D}{kT}\right]. \quad (17)$$

W_{het}^* é uma função do ângulo de contato entre o núcleo do cristal e o substrato. Se expressarmos A_{het} pela expressão similar da equação (2):

$$A_{\text{het}} = n_s \left(\frac{kT}{h}\right). \quad (18)$$

Onde n_s é o número de fórmula unitária do fundido em contato com o substrato por unidade de área, chega-se a equação para taxa de nucleação heterogênea, dada por:

$$I_{\text{het}} = n_s \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left[-\frac{W_{\text{het}}^* + \Delta G_D}{kT}\right]. \quad (19)$$

A equação (19) pode ser usada para prever a forma da curva para taxa de nucleação em função da temperatura [2,1718].

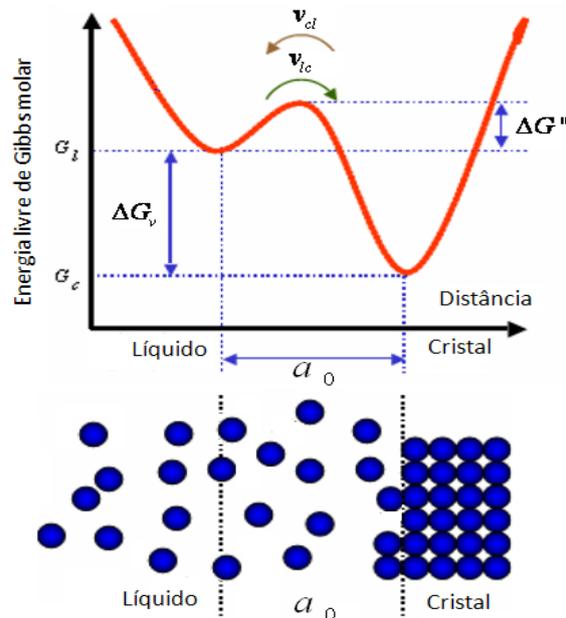
1.4.2 Cinética de crescimento de cristais

No processo de crescimento de cristais, a nova fase existente deve receber átomos e moléculas da matriz vítrea, para isto, são necessárias que a quantidade de átomos e moléculas do vidro para os núcleos seja maior que a efetuada no sentido oposto. Núcleos estáveis são formados tanto por nucleação homogênea, quanto por nucleação heterogênea, e crescem a

uma taxa que depende conjuntamente da velocidade com que os átomos são capazes de difundir para a superfície cristalina e da maneira como estes cruzam a interface ^[2,13].

O crescimento dos núcleos pode ser limitado tanto pela interface líquido-cristal, quanto por processos de difusão. O primeiro caso normalmente ocorre em sistemas de um só componente, em que os rearranjos de curto alcance são necessários. O segundo caso ocorre quando a cristalização é seguida por uma mudança significativa na composição, como por exemplo, em sistemas contendo muitos componentes ^[213]. A figura 11 ilustra a forma como os átomos estão arranjados nas fases cristalina e vítrea, e a interface cristal-líquido pode ser representada por dois potenciais separados pela distância a_0 .

Figura 11: Mecanismo de crescimento controlado pela interface ^[13].



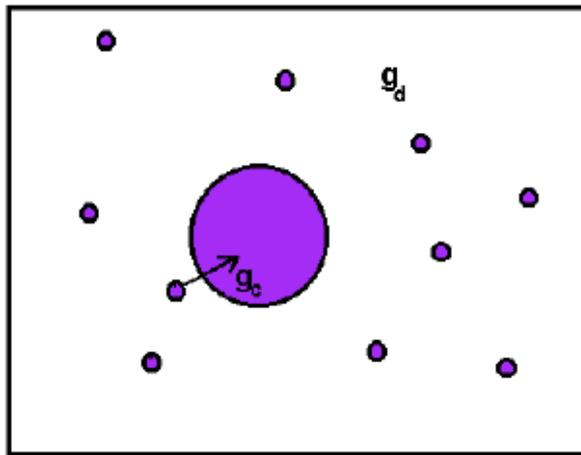
Fonte: ZARZYCKI, 1991 ^[13].

Este modelo supõe a interface como rugosa em escala atômica, onde a probabilidade de um átomo (molécula) ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface, e a fração desses sítios disponíveis por unidade de área não varia apreciavelmente com a temperatura. Em outras palavras, todos os sítios na interface são sítios ativos para o crescimento ^[13,18]. A partir da figura 11 pode-se considerar o processo ativado para a transferência de átomos na direção líquido-cristal e o processo inverso cristal-líquido. No primeiro caso a barreira a ser superada é ΔG_v , e no segundo caso $|\Delta G| + \Delta G_v$. A condição para que esse tipo de nucleação ocorra é que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea.

A força motriz para formação de um cristal (c) no interior do líquido super-resfriado (I'), de composição idêntica e em condições de pressão e temperaturas constantes, é a diferença de energia livre entre as duas fases. Essa diferença é dada por: $\Delta G = G_l - G_c$, G_l é a energia livre por átomo dos átomos dispersos, e G_c é a energia livre por átomo do cristal ^[13,19].

Assim, em um determinado volume (matriz) ocorre a coexistência dos átomos que formam as partículas, como mostra a figura 12.

Figura 12: Esquema de uma matriz ^[19].



Fonte: SILVA, 2012 ^[19].

Algumas equações que descrevem o crescimento de cristal são reportadas na literatura, e muitas delas estão de acordo com o modelo específico para os diferentes mecanismos de crescimento de cristais.

Um modelo geral pode ser derivado de argumentos similares aos usados para taxa de nucleação. Neste caso a equação geral para a taxa de crescimento de cristal U , é dada por:

$$U = a_0 v \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)\right]. \quad (20)$$

Onde a_0 é a distância interatômica, v é a frequência vibracional, e ΔE e ΔG são as barreiras cinética e termodinâmica do crescimento do cristal, respectivamente. Expressões para taxa de nucleação são utilizadas, e equações (11) e (12) que descrevem a difusão são introduzidas, obtendo a equação

$$U = \left(\frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)\right]. \quad (21)$$

Outras substituições de equações na forma da equação (8) ou (10) permitem substituição de ΔG por ΔH_F na equação (21) ^[2,17].

A dependência da temperatura com a taxa de crescimento do cristal é relacionada pela equação (21), que é similar àquela para a taxa de nucleação. Uma vez que o crescimento pode ocorrer a qualquer temperatura inferior a T_m , desde que um núcleo esteja disponível e que o núcleo não tenha sido formado durante o resfriamento, taxas de crescimento detectáveis podem ocorrer a qualquer temperatura $< T_m$. O núcleo envolvido nem sequer tem a mesma composição que a do cristal em crescimento, o que é frequentemente o caso da nucleação heterogênea, particularmente em superfícies. Onde a viscosidade é baixa, a taxa de crescimento será determinada pelos valores termodinâmicos e tenderá a ser grande. À medida que a temperatura diminui, a viscosidade aumenta rapidamente, retardando e eventualmente interrompendo o crescimento do cristal ^[2,17,18].

1.4.3 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos com fase amorfa e uma ou mais fases cristalinas, e são produzidas por meio de cristalização controlada em vidros ^[20]. As técnicas de fabricação do vidro padrão são utilizadas para obtenção da amostra vítrea, e em seguida são tratadas termicamente com a finalidade de produzir um material cristalino com propriedades que diferem do vidro original correspondente ^[2]. Após o vidro obtido, este é resfriado até a temperatura ambiente e depois feito um tratamento térmico a uma temperatura em que a nucleação de cristais ocorre em uma taxa específica ^[2,21].

Na nucleação heterogênea sítios são formados por um elemento aditivo conhecido como agente de nucleação, onde a fase cristalina primária formará cristais muito pequenos. Após a nucleação, o vidro é aquecido à temperatura favorável ao crescimento do cristal e mantido até atingir o grau de cristalinidade desejado. Uma vez que esta fase tenha formado, o material é aquecido a uma temperatura mais elevada onde uma fase maior crescerá para produzir o produto final ^[2,21].

Em geral, uma microestrutura é desejada, uma vez que sua presença gera materiais muito resistentes. Tratamentos superficiais subsequentes, tais como troca de íons ou agentes de vitrificação com baixa expansão vítrea podem ser utilizados para aumentar a resistência ^[2].

Muitas aplicações de vitrocerâmicas são baseadas em sua resistência ao choque térmico, determinada principalmente pelo coeficiente de expansão térmica de um material. A fase cristalina nestes materiais deve ter um baixo coeficiente de expansão térmica, que pode

ser obtido pela combinação de uma fase cristalina de baixa expansão e uma baixa expansão do vidro residual ^[2,20]. Estas cerâmicas tem essencialmente a mesma composição, mas apresentam tratamentos térmicos diferentes para produzir um material transparente ou opaco, respectivamente. A maioria das vitrocerâmicas comuns baseiam-se no lítio, sódio ou sistemas de aluminossilicato de magnésio, e estes tipos de materiais, em geral, apresentam resistência ao impacto, dureza e resistência ao choque térmico em comparação com vidros convencionais não cristalinos ^[2].

Estudos na área sugerem que vitrocerâmicas são materiais promissores para aplicações em fotônica ^[20]. As vitrocerâmicas têm ambas as vantagens dos vidros e monocristais simultaneamente e, assim, atraem interesses em aplicações ópticas como detectores de raios gama, displays fluorescentes a vácuo, emissor de luz e lasers ^[22].

2 SISTEMA VÍTREO: ZINCO- BORO TELURETOS

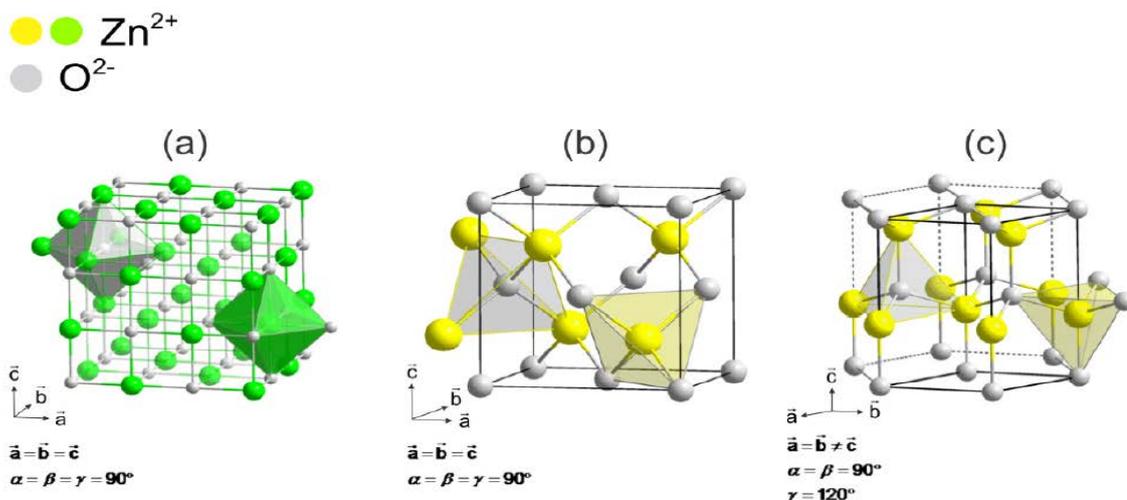
Neste capítulo é feita uma revisão da literatura acerca das características estruturais dos elementos precursores do material vítreo deste trabalho, bem como suas propriedades e aplicações em vidros.

2.1 Propriedades dos componentes

2.1.1 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um óxido de metal de transição, que na forma pura não apresenta habilidades para formar vidro, portanto, atua como um elemento intermediário na rede vítrea quando associado a outros componentes. O ZnO é um material semiconductor pertencente ao grupo II-VI da tabela periódica, que pode cristalizar tanto na forma cúbica quanto na forma hexagonal. As formas cúbicas são tipo NaCl e Blenda de zinco e hexagonal tipo Wurtzita que em condições ambientes é a fase termodinamicamente mais estável (figura 13) [23].

Figura 13: Estruturas cristalinas de ZnO. (a) Cúbica tipo NaCl; (b) Cúbica tipo blenda de zinco; (c) Hexagonal Wurtzita [23].



Fonte: STATE, 2008.

O ZnO possui transparência na região do visível, alta condutividade elétrica, e um alto índice de refração. É amplamente utilizado no ramo da tecnologia devido ao interesse nas

propriedades eletrônicas e eletro-ópticas como diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssores e outros dispositivos. As propriedades do óxido de zinco permitem aplicações em dispositivos condutores transparentes, como filmes finos [24].

O óxido de zinco possui um gap de aproximadamente 3,37 eV, é um material conhecido pelo seu baixo custo, por não ser tóxico e ser facilmente encontrado na natureza.

Em vidros, o óxido de zinco pode se ligar a estrutura vítrea como um modificador ou formador na rede. Quando atua como modificador na rede de vidros boratos, por exemplo, rompe ligações B-O-B e conduz a formação de átomos de oxigênio não ponteantes (NBO's). Quando é utilizado como formador junta-se a rede vítrea como unidades estruturais ZnO_4 , onde o zinco é ligado a 4 íons de oxigênio numa configuração de ligação covalente [25].

Apresenta duas bandas de emissão de fotoluminescência, sendo uma relativamente estreita em torno de 380 nm na região do UV e outra em na região visível (500-600 nm), com inúmeras aplicações ópticas para ZnO. A emissão visível independe do tamanho da partícula, enquanto a emissão ultravioleta é sensível ao tamanho de partícula, tornando o ZnO apropriado para cintiladores ultra-rápidos. As vitrocerâmicas deste material têm ambas as vantagens dos vidros e monocristais simultaneamente e, assim, atraíram interesses em aplicações ópticas como detectores de raios gama, displays fluorescentes a vácuo, emissor de luz e lasers, entre outros [22].

Recentemente vidros baseados no sistema $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ despertaram interesse devido à cristalização que pode levar à formação de nanocristais de zincita (ZnO) e willemite (Zn_2SiO_4), que atuam como centros de emissão UV e permitem a aplicação desses vidros como materiais cintilantes em vários dispositivos ópticos. Neste caso, o ZnO atua como óxido modificador e causa a quebra de ligações entre oxigênios e íons formadores do vidro, formando oxigênios não ponteáveis que podem conduzir a uma cristalização mais intensa, favorecendo a precipitação de fases cristalinas opticamente ativas [7].

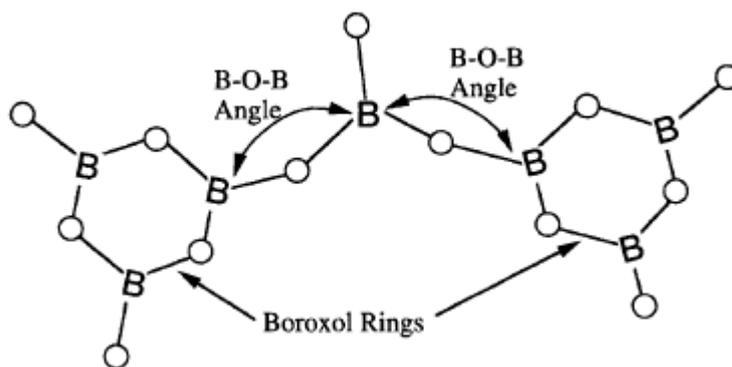
O ZnO pode atuar tanto na formação da rede quanto na modificação de posições na rede vítrea, ocasionando alterações nas propriedades físicas dos vidros, exibindo mudanças descontínuas quando cátions mudam sua função estrutural [10].

2.1.2 Óxido de boro e vidros boratos

A estrutura do B_2O_3 na forma vítrea apresenta-se com coordenação triangular, e possui como constituintes estruturais três triângulos boro-oxigênio conhecidos como anel boroxol ou grupo boroxol. Átomos de boro estão ligados a três oxigênios formando a unidade

estrutural $(\text{BO}_3)^{-3}$. Essas unidades bem definidas são ligadas por oxigênios de modo que o ângulo B-O-B seja variável, e um *twisting* fora do plano do grupo boroxol pode ocorrer, como mostra a figura 14 [2].

Figura 14: Estrutura do anel boroxol no vidro B_2O_3 [2].

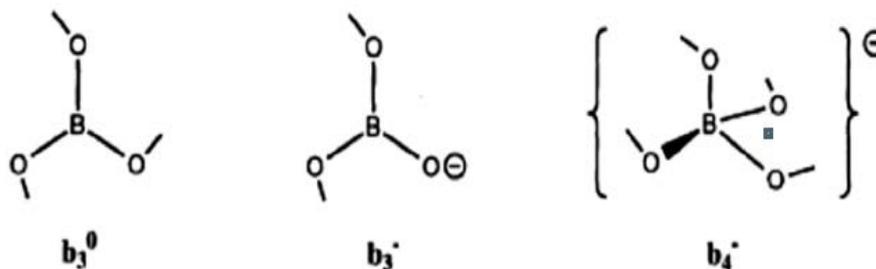


Fonte: SHELBY, 2005 [2].

A existência de grupos boroxol baseia-se na observação de uma banda situada em torno de 808 cm^{-1} no espectro Raman do óxido de boro. Quando agentes modificadores são adicionados ocorre uma alteração na estrutura mudando o número de coordenação. A inserção de óxidos intermediários, por exemplo, alteram a coordenação de triangular para tetraédrica originando oxigênios não ponteantes (*non-bridging oxygens*, NBO's). Esta alteração tende a aumentar a conectividade da rede, que em vidros B_2O_3 aumentam a temperatura de transição vítrea (T_g) e diminui o coeficiente de expansão térmica [2,15].

A presença de óxidos modificadores faz com que unidades de triângulos $(\text{BO}_3)^{-3}$ convertam-se para unidades tetraédricas $(\text{BO}_4)^{-5}$ fazendo surgir os NBO's. Os oxigênios estão todos ligados no triângulo BO_3 onde há uma carga negativa para cada oxigênio satisfazendo as três cargas positivas do íon boro. A transição de unidades de triângulos $(\text{BO}_3)^{-3}$ para unidades tetraédricas $(\text{BO}_4)^{-5}$ gera uma carga negativa do grupo $(\text{BO}_4)^{-}$, restando então uma carga disponível para uma ligação com outros íons positivos. A figura 15 esquematiza a alteração estrutural, a mudança na coordenação e a formação dos NBO's nos vidros boratos [15].

Figura 15: Representação das estruturas dos vidros boratos e suas mudanças no numero de coordenação onde O- representa oxigênios não ligantes ^[15].



Fonte: JIANG, 2014 ^[15].

A conversão da estrutura boroxol de triangular para tetraédrica implica numa redução gradual na intensidade da banda do espectro Raman em 808 cm^{-1} favorecendo o aparecimento da banda em aproximadamente 770 cm^{-1} . Quanto mais se adiciona óxidos modificadores na rede, eventualmente resulta no desaparecimento completo de anéis boroxol para grupos tetraboratos em grupos diboratos, o qual tem dois tetraedros por três membros de anel ^[2].

De acordo com a classificação de vidros óxidos apresentada anteriormente, o óxido de boro é considerado um formador na rede vítrea e muito utilizado na produção de vidros apresentando elevada transparência, baixo ponto de fusão, baixa densidade e resistência à corrosão. Portanto, quando é sintetizado na forma pura o vidro de B_2O_3 apresenta alta higroscopicidade, ou seja, absorve água quando exposto à umidade ^[15].

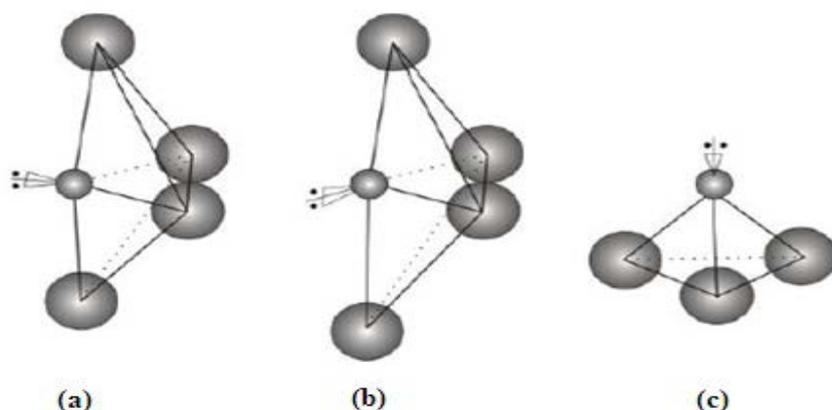
O B_2O_3 é um formador com alta habilidade de formação em condições normais de resfriamento. A adição de TeO_2 por exemplo, incorporadas nas matrizes de vidro, como a rede de vidro boratos melhora a qualidade do vidro em termos de índice de refração, diminui a higroscopicidade e amplia a região de transmissão no infravermelho ^[6]. Estabiliza a formação vítrea e promove uma boa solubilidade de terras-raras na matriz, além de apresentarem alta dureza. Por outro lado, apresentam baixo índice de refração e alto ponto de fusão em relação aos vidros teluretos ^[11]. De acordo com Pavani a participação do ZnO na formação vítrea borato reduz o ponto de fusão e aumenta a habilidade de formação do vidro ^[26].

2.1.3 Telúrio e vidros teluretos

O óxido mais estável do telúrio é o TeO_2 (dióxido de telúrio), e esta estabilidade se estende tanto para o cristal quanto para o vidro. As formas estruturais de TeO_2 em pressão ambiente pode ser a $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelueto) e $\beta\text{-TeO}_2$ (telureto).

Vidros teluretos são formados por uma rede tridimensional composta de bipirâmides trigonais TeO_4 ligadas pelos vértices formando infinitas cadeias que são definidas como sendo a distorção da estrutura cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Além disso, na formação vítrea algumas ligações Te-O são quebradas criando pirâmides trigonais TeO_3 . Em vidros binários contendo óxidos alcalinos como modificadores de rede a estrutura transforma-se de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedro TeO_{3+1} e então para pirâmides trigonais TeO_3 , de acordo com o aumento da concentração de óxido alcalino ^[21,27]. A figura 16 ilustra as unidades estruturais citadas.

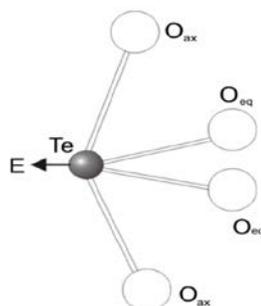
Figura 16: Ilustrações das coordenações das ligações TeO_4 . (a) bipirâmide trigonal, TeO_4 . (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3 ^[21].



Fonte: MATOS, 2012^[21].

A bipirâmide trigonal corresponde à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ e possui um átomo de telúrio no centro (figura 16a) circundado por quatro átomos de oxigênio. A figura 17 demonstra esta fase cristalina onde o átomo de telúrio faz duas ligações axiais com os átomos de oxigênio e duas ligações equatoriais, tendo ainda um par de elétrons livres na terceira posição equatorial.

Figura 17: Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes nas fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\beta\text{-TeO}_2$. A seta indica o par de elétrons livres, e O_{ax} e O_{eq} representam as posições axiais e equatoriais dos oxigênios, respectivamente ^[21].



Fonte: MATOS, 2012 ^[21].

A fase cristalina β -TeO₂ também é representada pela figura 17, contudo possui duas ligações mais curtas, sendo uma ligação axial Te-O_{ax} e a outra equatorial Te-O_{eq}. A disposição do átomo de telúrio e dos oxigênios na estrutura desta fase tem coordenação do poliedro TeO₃₊₁ (figura 16b) [21,27].

As duas ligações axiais altamente móveis (Te-O_{ax}) em cada unidade TeO₄ pode ser facilmente atacada por átomos modificadores de rede. Quando um modificador de rede como óxido de metal é adicionado ao vidro matriz, uma das ligações Te-O_{ax} em poliedros TeO₄ alonga-se [27].

TeO₂ pertence a classe intermediária de óxidos formadores de vidros, uma vez que não forma vidro por si só, a menos que as condições de preparações usuais sejam variadas ou quando metais óxidos como Na₂O, BaO, PbO, ZnO, Nb₂O₅, WO₃ são adicionados na composição do vidro. Em componentes formadores de vidro as moléculas modificadoras usualmente aumentam a capacidade de formação do vidro rompendo cadeias de unidades estruturais e aumentando a entropia [27].

Vidros teluretos dopados com óxidos de metais pesados e terras raras favorecem alterações na densidade e nas propriedades térmicas e ópticas. Vidros teluretos contendo zinco são interessantes em óptica não-linear auxiliando a geração de harmônicos devido à vibrações na rede [27].

Vidros teluretos possuem alto índice de refração (~2,0) e transparência na região do infravermelho [28]. Geralmente tem boa resistência mecânica, durabilidade química e estabilidade térmica quando comparados a vidros silicatos e fluoretos [8,28].

Vidros contendo telúrio promovem boa solubilidade de terra-rara, com aplicações em lasers de fibra e amplificadores. Quando dopados com Yb³⁺ por exemplo, apresentam características fluorescentes. Sendo assim, se torna um material promissor para aplicações em laser [28]. Quando dopados com Érbio (Er³⁺) podem ser aplicados em sistemas fotônicos como precursores para janelas e fibras ópticas na região do infravermelho [10] e no campo de transmissão de sinais ópticos [10], além de aplicações em potencial na área da optoeletrônica [8,29].

2.2 Vidros zinco-boro teluretos e Aplicações

Sistemas vítreos como zinco boro teluretos têm sido estudados para várias finalidades e aplicações. Este sistema ternário pode ser utilizado como matriz hospedeira de

íons de terra-rara podendo ter aplicações ópticas promissoras. A escolha adequada da matriz hospedeira é muito importante para obter excelentes propriedades ópticas. Materiais vítreos que possuem alta transparência, boa capacidade de formação vítrea e uma ordem de composição química maleável, se mostram como bons candidatos a serem aplicados em janelas ópticas e fibras ópticas ^[7]. Matrizes vítreas com dois ou mais formadores de vidros tem despertado interesse no que se refere ao avanço de materiais científicos com tecnologias promissoras, e a presença de um elemento intermediário pode favorecer a habilidade de formação do vidro ^[10,11].

Vidros boroteluretos apresentam estabilidade moderada, durabilidade, propriedades e potencialidades ópticas em matrizes boratos e teluretos ^[8]. Um material intermediário na matriz como o óxido de zinco (ZnO) na rede de vidros teluretos melhora a habilidade de formação vítrea, diminuindo o ponto de fusão, e também leva a baixas taxas de cristalização na rede boro-telureto ^[10,11].

Numa matriz boro-zinco-telúrio o B_2O_3 e o ZnO foram utilizados na estabilidade do vidro. Vidros boro-teluretos apresentam relação favorável entre os requisitos de uma baixa energia de fônon e estabilidade térmica relativamente alta, alta durabilidade química e a facilidade de fabricação ^[8,29].

Com janela óptica transparente na região do visível os vidros de borato de zinco são materiais hospedeiros atraentes para incorporar elementos de terras raras com aplicações optoeletrônica e fibras ópticas. Fibras de vidro produzidas a partir de um vidro borato de zinco podem ser integradas em sistemas de telecomunicações. As propriedades espectrais de tais vidros são diferentes daquela do cristal, onde o vidro contém uma fração relativamente pequena de boro coordenado tetraédrico ^[30].

A adição de TeO_2 dentro de uma matriz como a rede vítrea do boratos tende a provocar aumento do índice de refração, melhora a durabilidade em relação a umidade e aumenta a transmitância no IR. A adição de óxidos como ZnO modifica os anéis boroxol formando grupos boratos complexos (tetraedros BO_4 e varias unidades BO_3) ^[6].

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são abordados os processos de preparação das amostras sintetizadas no trabalho, bem como os procedimentos experimentais adotados nas técnicas de caracterização empregadas no estudo das propriedades físicas das amostras.

3.1 Síntese dos Vidros

A matriz vítrea ZBT: 70 ZnO-30B₂O₃ (mol%) + xTe (wt%), sendo (x= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50) foi obtida por meio da técnica fusão resfriamento (*melt quenching*). As amostras foram sintetizadas a partir dos seguintes elementos precursores: Óxido de zinco, ZnO (99%, Vetec), óxido de boro B₂O₃ (99%, Sigma Aldrich) e telúrio metálico Te (99%, Vetec). Os compostos na forma de pó foram adequadamente pesados, e misturados garantindo a homogeneização seguindo a estequiometria adequada.

Primeiramente fundiu-se os óxidos ZnO e B₂O₃ em cadinhos de porcelana, à temperatura de 1000°C. Os cálculos efetuados para obtenção das quantidades requeridas destes compostos químicos presente na matriz vítrea são informados na tabela 4.

Tabela 4: Cálculo da massa resultante referente à composição química na matriz vítrea dos compostos químicos.

70 ZnO – 30 B2O3 (mol%)			
Composto (mol%)	Massa Molecular (g/mol)	Massa Parcial (g)	(Fator) x (massa parcial) = massa resultante
ZnO	81,37	0,7 x 81,31= 56,917	10 x 56,917 = 569,17
B ₂ O ₃	69,62	0,3 x 69,62= 20,886	10 x 20,886= 208,86
Massa total parcial (g)		77, 803	Fator = 10
Massa total resultante (g)			778,03

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Após a fusão e pulverização da matriz zinco-boro, adicionou-se o telúrio metálico em diferentes percentuais para uma massa de 10 g. O sistema vítreo foi novamente fundido utilizando a mesma técnica e parâmetros, com variações de temperatura entre 1000°C e 950°C dependendo da quantidade de telúrio. A fusão dos vidros foi realizada em atmosfera ambiente.

A identificação e composição das amostras são apresentadas na tabela 5.

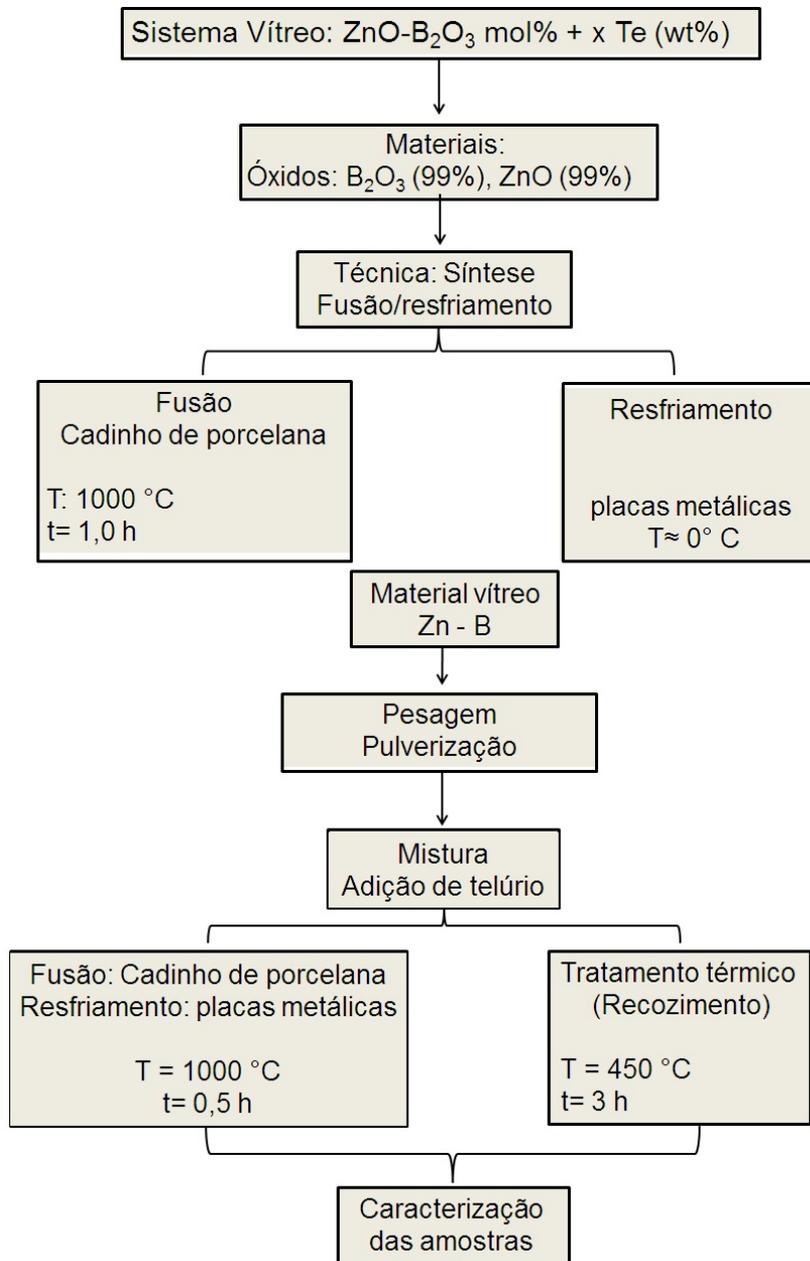
Tabela 5: Identificação e composição das amostras vítreas.

70 ZnO – 30 B₂O₃ (mol%) + x Te (wt%)			
Amostras	ZnO-B₂O₃ (g)	X	Te (g)
ZBT0	10	0	0,0
ZBT1	10	1	0,1
ZBT2	10	2	0,2
ZBT3	10	3	0,3
ZBT4	10	4	0,4
ZBT5	10	5	0,5
ZBT10	10	10	1,0
ZBT20	10	20	2,0
ZBT30	10	30	3,0
ZBT40	10	40	4,0
ZBT50	10	50	5,0

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Todas as amostras com os diferentes percentuais de telúrio foram fundidas durante um tempo de 30 minutos, e posteriormente entornadas e prensadas em uma chapa metálica com temperatura de aproximadamente 0°C. A figura 18 apresenta um diagrama esquemático da síntese dos vidros.

Figura 18: Diagrama esquemático do processo de síntese do sistema vítreo ZBT.



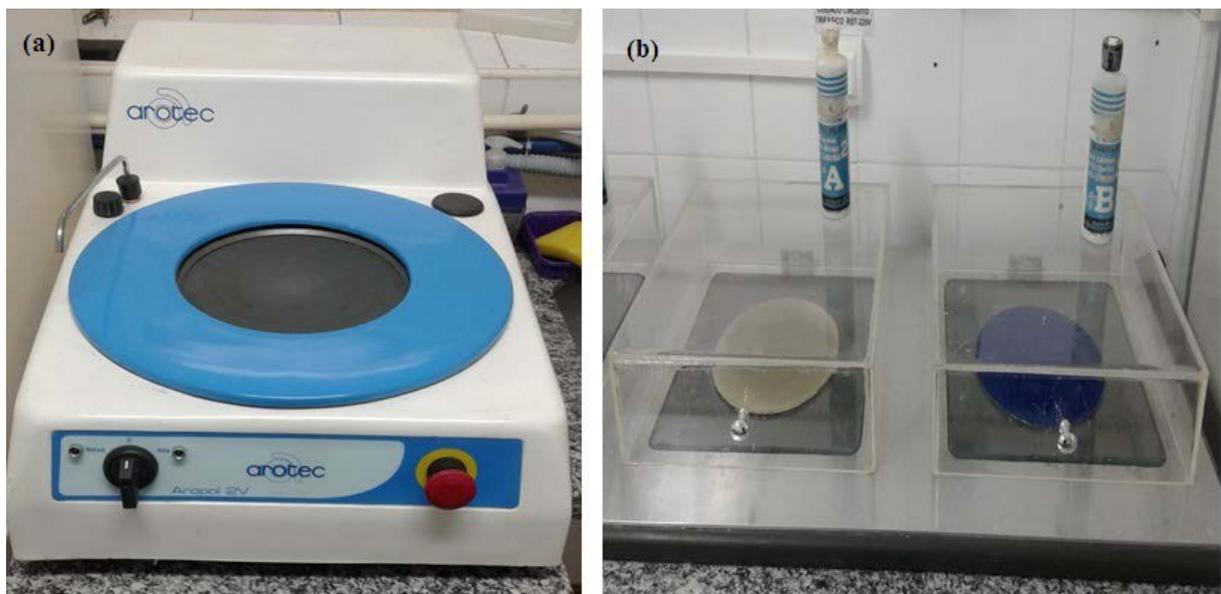
Fonte: Elaboração do próprio autor.

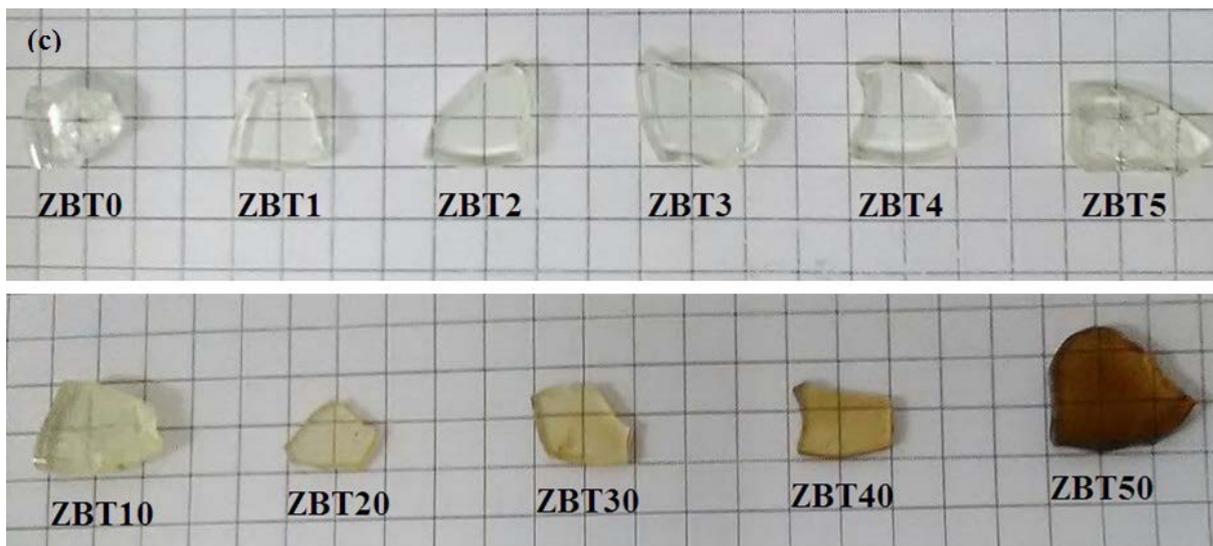
As amostras vítreas foram sintetizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.2 Preparação das amostras: Polimento Óptico e Pulverização.

Para realização das caracterizações ópticas e morfológicas, as amostras vítreas em forma de lâmina foram submetidas a um processo de polimento, de modo que proporcione uma superfície relativamente lisa, visando boa qualidade nas medidas de caracterização óptica. As lâminas de vidro com espessura da ordem de 2 mm, foram polidas primeiramente em uma maquina politriz, onde utilizou-se lixas d'água com diferentes granulações na seguinte ordem: 180, 320, 400, 600, 800, 1200, 1500, 2000 e 2500. Posteriormente foi feito um polimento variando a granulação de uma solução de alumina em três tamanhos de partícula, 5 μm , 0,3 μm e 0,05 μm . O processo de polimento é apresentado na figura 19 (a) e (b). Fotografias das amostras variando as concentrações de telúrio são mostradas na figura 19(c).

Figura 19: Fotografia do sistema de polimento óptico das amostras, (a) politriz e (b) lixas para acabamento óptico. (c) fotografia das amostras variando as composições de telúrio.





Fonte: Elaboração do próprio autor.

Parte das lâminas de vidro foi pulverizada em um almofariz de ágata, e posteriormente passadas numa peneira fornecendo tamanho de partículas $< 45 \mu\text{m}$. A figura 20 ilustra a peneira utilizada para obtenção dos pós, bem como o material pulverizado na referida granulação.

Figura 20: Fotografia da peneira e do material pulverizado com tamanhos de partículas $< 45 \mu\text{m}$.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

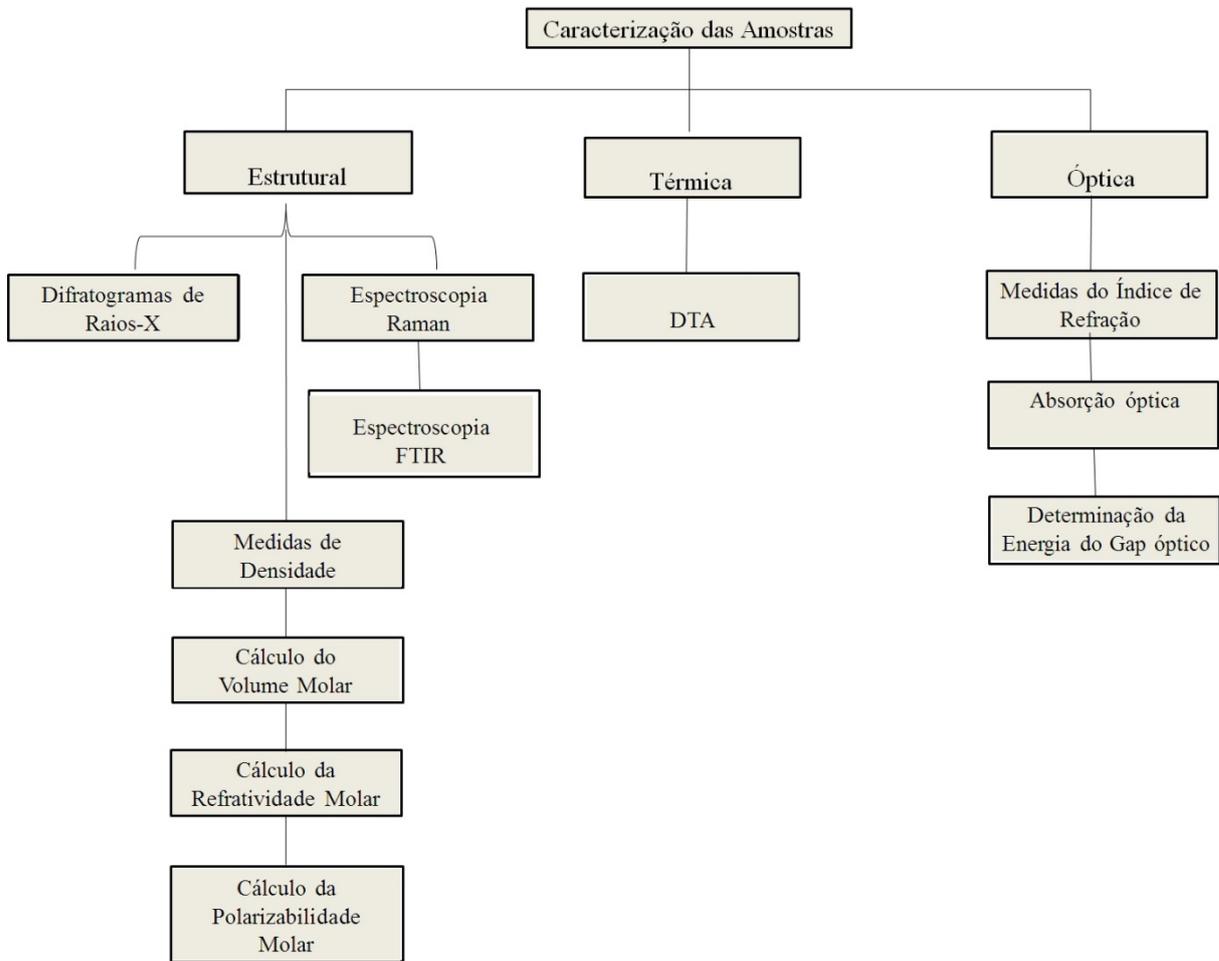
3.3 Caracterização das amostras: Técnicas e Métodos

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras são apresentadas no diagrama. Para realização das medidas de difratometria de Raios-X, Espectroscopia FT-IR e

DTA utilizou-se o material pulverizado. Já as medidas de Espectroscopia Raman, índice de refração e densidade as amostras foram utilizadas na forma de lâminas, as quais foram submetidas ao processo de polimento óptico.

Grandezas como o volume molar, refratividade molar e polarizabilidade molar foram determinadas a partir de equações apropriadas, apresentadas no tópico seguinte. O diagrama da figura 21 mostra um esquema dos tipos de caracterizações realizadas.

Figura 21: Diagrama esquemático das técnicas de caracterização do sistema vítreo ZBT.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os procedimentos experimentais para realização das caracterizações é informado a seguir:

Análise Térmica Diferencial (DTA): Este equipamento detecta a liberação ou absorção de calor, que está associada a mudanças químicas e físicas de materiais quando são aquecidos ou resfriados [2,18]. As curvas de DTA foram realizadas para obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g). Os termogramas foram obtidos por um equipamento da TA instruments modelo

STD Q600, com rampa de aquecimento de 200 a 800°C, numa taxa de 10°C/min utilizando gás de argônio. As amostras na forma de pó foram colocadas em cadinho de alumina. As medidas foram realizadas na Universidade Estadual Paulista, campus de Presidente Prudente-SP.

Espectroscopia Raman (ER): A espectroscopia Raman possibilita obter informações sobre a estrutura dos vidros estudados. Os espectros Raman neste trabalho foram obtidos a 300 K, utilizando a linha de excitação 532 nm, e foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Espectroscopia por Transformada de Fourier (FT-IR): 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. Para as medidas de FT-IR neste trabalho, as amostras foram dispersas em pastilhas de KBr, na proporção de 4 mg de pó de vidro para 140 mg de KBr, os espectros foram coletados utilizando um espectômetro *Nicole Nexus 670 FT-IR* no modo de absorção com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ no intervalo de 400-2000 cm⁻¹. Os tamanhos de partículas utilizados na realização das medidas foram < 45 µm. As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira- SP.

Difração de Raios-X (DRX): Esta técnica fornece informações sobre a cristalinidade dos materiais. Dessa forma, os dados obtidos permitem afirmar se as amostras vítreas deste trabalho são totalmente amorfas ou não. Para obtenção dos difratogramas foi utilizado um Difratômetro de Raios-X modelo Rigaku Ultima IV, gerador de Raios-X de 3kV, tubo de Raios-x de Cuka (foco normal de 2kV) . As amostras na forma de pó, foram medidas variando o ângulo 2θ com um intervalo de 10° a 60°, em modo contínuo. Foram obtidas no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira- SP.

Densidade (ρ): o método de Arquimedes foi utilizado para determinação da densidade, a partir do volume do líquido deslocado. Pelo método de Arquimedes a amostra é pesada tanto no ar, quanto submersa num líquido de densidade conhecida. Para o experimento foram utilizados os seguintes materiais: Água destilada; Balança de precisão de 0,0001 g; Um suporte metálico com um gancho, e um recipiente para água. O cálculo da densidade é obtido pela equação:

$$\rho = \frac{a}{a-b} \rho_x \quad (22)$$

Onde **a** é a massa da amostra no ar, **b** é a massa da amostra quando submersa no líquido e ρ_x é a densidade do líquido de imersão já conhecida [2]. Medidas de densidade das amostras vítreas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira-SP.

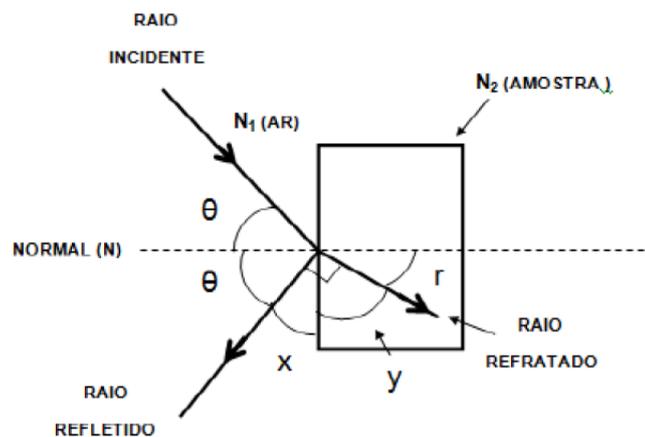
A densidade da amostra é uma informação necessária para determinar outros parâmetros como volume molar, que por sua vez será utilizado para calcular a refatividade molar, a qual é necessária no cálculo da polarizabilidade molar das amostras vítreas.

Volume Molar (V_M): O volume molar é definido como o volume ocupado por um mol de um material, e é obtido dividindo o peso molecular de um material pela densidade. A expressão para o volume molar é dada por: $V_m = \frac{MM}{\rho}$ (23)

Sendo MM a massa molecular da substância e ρ a densidade do material.

Índice de Refração (n): Os valores do índice de refração neste trabalho foram obtidos a partir do método do Ângulo de Brewster, onde os raios refratado e refletido formam um ângulo de 90° , sendo que a intensidade do raio refletido é mínima, já que é polarizado na direção perpendicular ao plano formado pelo raio incidente e a reta normal à superfície do vidro. O ângulo em que a potência mínima é calculada experimentalmente é o ângulo de Brewster. A figura 22 mostra o diagrama esquemático para determinação do índice de refração.

Figura 22: Esquema do aparato para determinação do índice de refração [31].



Fonte: CAETANO, 2013[31].

A partir da Lei de Snell é possível verificar que a tangente do ângulo incidente é igual ao índice de refração da amostra, de acordo com a figura 22. Como o raio incidente

forma um ângulo θ com a normal (ângulo de Brewster), e os raios refletido e refratado são perpendiculares, sendo $y + r = 90$ e $x + y = 90$, portanto $x = r$.^[31]

Sendo $\theta + r = 90$, então, $\theta = 90 - r$. Por trigonometria tem-se que:

$$\mathit{sen} r = \mathit{cos}(90 - r). \quad (24)$$

E,

$$\mathit{sen} r = \mathit{cos} \theta. \quad (25)$$

De acordo com a Lei de Snell, pode-se escrever:

$$n_1 \mathit{sen} \theta = n_2 \mathit{sen} r. \quad (26)$$

Substituindo a equação (25) na equação (26), fica:

$$n_1 \mathit{sen} \theta = n_2 \mathit{cos} \theta. \quad (27)$$

Sendo $n_1 = 1,0$, tem-se:

$$\frac{\mathit{sen} \theta}{\mathit{cos} \theta} = n_2. \quad (28)$$

E para o índice de refração tem-se a relação:^[31]

$$n_2 = \mathit{tg} \theta. \quad (29)$$

As medidas do índice de refração das amostras vítreas pelo método do Ângulo de Brewster utilizou-se um laser de comprimento de onda de 632,8 nm, e foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Refratividade Molar (R_m): A refratividade molar (R_m) é o volume molar corrigido pelo índice de refração, e representa o tamanho e a polarizabilidade do material. A equação de Lorentz-Lorenz relaciona a refração molar com o índice de refração e o volume molar, dada pela equação: $R_m = V_m \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (30)

Sendo V_m o volume molar do vidro e n o índice de refração do comprimento de onda utilizado na medida.

Polarizabilidade Molar (α): A refração molar é diretamente proporcional à polarizabilidade dos íons constituintes do vidro. Sendo a polarizabilidade a resposta dos elétrons na presença

de um campo elétrico, pela equação de Lorentz-Lorenz, a refração molar pode ser expressa como uma função da polarizabilidade molar, de acordo com a equação: $\alpha_m = \frac{3R_m}{4\pi N_A}$ (31)

Onde R_m é a refratividade molar e N_A é o número de Avogrado.

Absorção óptica (AO): Os espectros de absorção óptica foram registrados com um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600 que opera entre 190-3300 nm, com resolução de 1 nm e foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Energia do Gap óptico (E_g): A espectroscopia de absorção óptica (AO) é utilizada na investigação das transições eletrônicas entre o estado fundamental e os níveis de energia excitados de defeitos e impurezas presentes na região da banda proibida dos materiais isolantes e semicondutores e das características das bordas das bandas de valência e de condução, fornecendo informações sobre os estados de energia eletrônica dos átomos. Neste equipamento um feixe de radiação monocromática é incidido sobre a amostra, registrando o decréscimo de intensidade dos fótons refletidos, ou seja, a absorbância. A partir da análise de espectros de absorção óptica é possível determinar o gap de energia dos materiais ^[19].

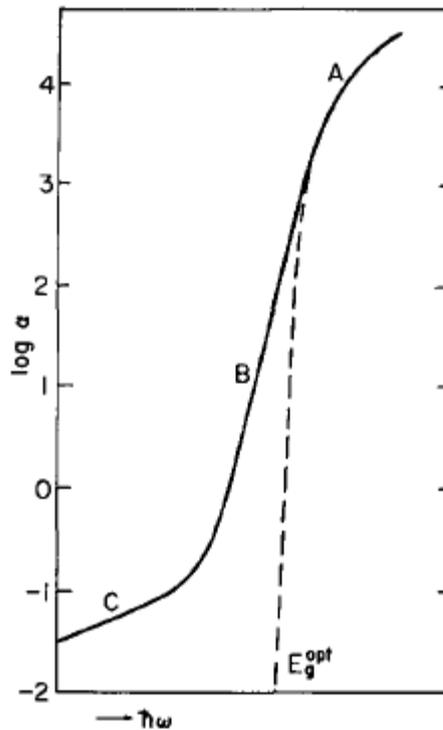
Materiais cristalinos, semicondutores, isolantes e amorfos possuem um intervalo de energia (“gap”), que separa uma banda de estados eletrônicos preenchidos, denominada banda de valência (BV) de outra banda de níveis desocupados distribuídos por um intervalo de energias mais altas, denominada banda de condução (BC). As bordas dessas bandas diferem de acordo com o tipo de material, sendo mais abrupta para os materiais cristalinos e com caudas das bandas mais largas que avançam para o interior do gap, para o caso dos materiais amorfos ^[32].

As transições ópticas que podem ocorrer para a banda de condução de vidros e cristais semicondutores acontecem de duas maneiras. Uma é a transição direta, na qual ocorre à absorção de um fóton, e outra é a transição indireta, composta por uma transição direta acompanhada de uma interação elétron-fônon. Os dois casos envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron na banda de valência que salta para a banda de condução. A desordem nos estados eletrônicos é aparentemente maior perto da borda da banda, do que na profundidade da banda ^[32].

Um fóton com certo nível energético pode ser absorvido pela modificação de íons em um vidro óxido através de dois processos: uma transição interna entre elétrons da camada d e transferência de elétrons a partir do átomo vizinho do íon modificador e vice-versa ^[10].

O gap de energia das amostras neste trabalho foi determinado pela relação de Jan Tauc, que considerou uma dependência parabólica do coeficiente de absorção em função da energia do fóton. E a partir disso, propôs um método amplamente utilizado para determinação da energia do gap óptico E_g . A curva de absorção para materiais amorfos é dividida em três regiões de acordo com a figura 23. Sendo A, B e C regiões de baixa, média e alta absorção respectivamente ^[32].

Figura 23: Constante de absorção α e a borda de absorção ^[32].



Fonte: TAUC, 1972 ^[32].

Para determinação gap óptico será utilizada a região de alta absorção (A) dada por ^[32]

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g^{opt})^r. \quad (32)$$

Onde α é o coeficiente de absorção próximo à borda da curva, e $h\nu$ é a energia dos fótons absorvidos.

Este método consiste em plotar um gráfico $(\alpha hv)^2 \times hv$, a partir do espectro de absorção, utilizando as equações $\alpha = \frac{2,303}{t} A$, proveniente da Lei de Beer, onde A corresponde à absorvância, t à espessura da amostra. E $E = hv = \frac{1240}{\lambda}$, em que h é a constante de Plank, v a frequência e λ o comprimento de onda da radiação [32].

Mott e Davis propuseram a relação entre o coeficiente de absorção com energia do fóton para calcular a transição direta e indireta da energia do gap. A equação que relaciona $\alpha(\omega)$ e a energia do fóton da radiação incidente $h\omega$, é dada por [10,33]:

$$\alpha(\omega) = \frac{B(hv - E_{opt})n}{hv}. \quad (33)$$

Onde $n= 2$ para transição indireta e $n= 1/2$ para transição direta. B é uma constante denominada parâmetro da borda da banda, E_{opt} é o gap óptico entre a banda de valência e a banda de condução. O coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ é determinado próximo à borda da absorção para todas as amostras. Para materiais amorfos utiliza-se $n= 2$, então a equação fica: [1033].

$$\alpha(\omega) = \frac{B(hv - E_{opt})2}{hv}. \quad (34)$$

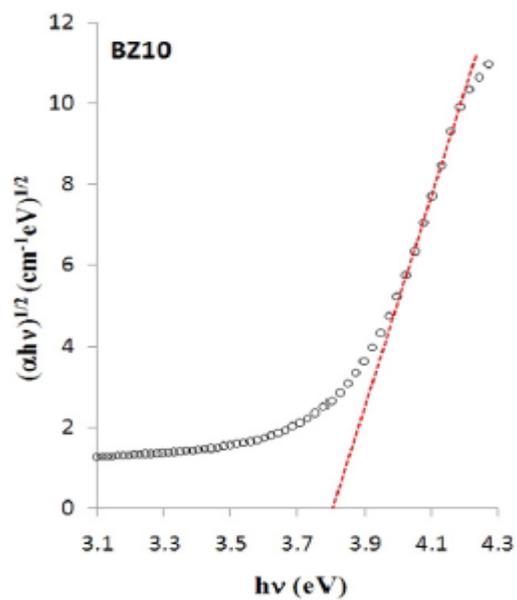
E pode ser reescrita como:

$$(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_{opt}). \quad (35)$$

A partir da equação (35) os valores do E_{opt} são determinados pela extrapolação da região linear do gráfico $(\alpha hv)^2 \times hv$, até interceptar o eixo das abcissas, pois para $(\alpha hv)^2 = 0$ é possível isolar E_{opt} na relação de Tauc [10,26,32].

A figura 24 mostra o valor do gap óptico a partir da extrapolação do gráfico para uma transição indireta de vidro zinco-borato [34].

Figura 24: Energia do gap para um vidro zinco-borato ^[34].



Fonte: COLAK, 2016 ^[34].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo trata da apresentação e discussão de resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização utilizadas. São discutidos os resultados referentes à influência da adição de telúrio sobre as propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras. Também são discutidos os resultados obtidos da cristalização das amostras ZBT contendo 10%, 20% e 30% (% wt) de Telúrio, induzida pela presença de Te na superfície do vidro, em temperaturas inferiores à de transição vítrea.

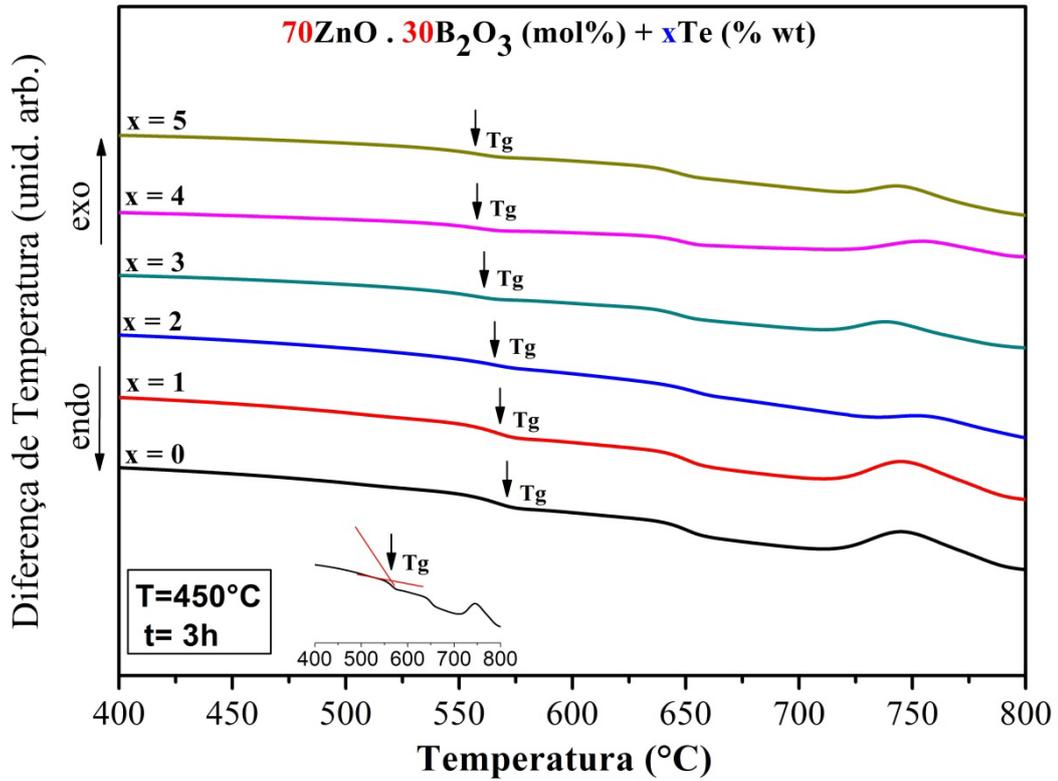
4.1 Análise Térmica Diferencial

A termometria dos vidros foi feita por meio da Análise Térmica Diferencial (DTA).

As curvas de DTA obtidas neste trabalho permitiram identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros. O evento endotérmico da T_g indica uma mudança descontínua na linha base. As medidas de DTA foram realizadas em todas as amostras após serem sintetizadas, para identificação prévia da temperatura de transição vítrea, e posteriormente serem submetidas à temperatura de tratamento térmico (recozimento) abaixo da T_g com o propósito de diminuir tensões térmicas induzidas no material.

Como o valor médio encontrado foi em torno de 550°C, definiu-se para este tratamento térmico a temperatura de 450°C por um tempo de 3 h. A figura 25 apresenta os termogramas referentes às amostras com quantidades de concentração de telúrio de 0 a 5 Te (% wt).

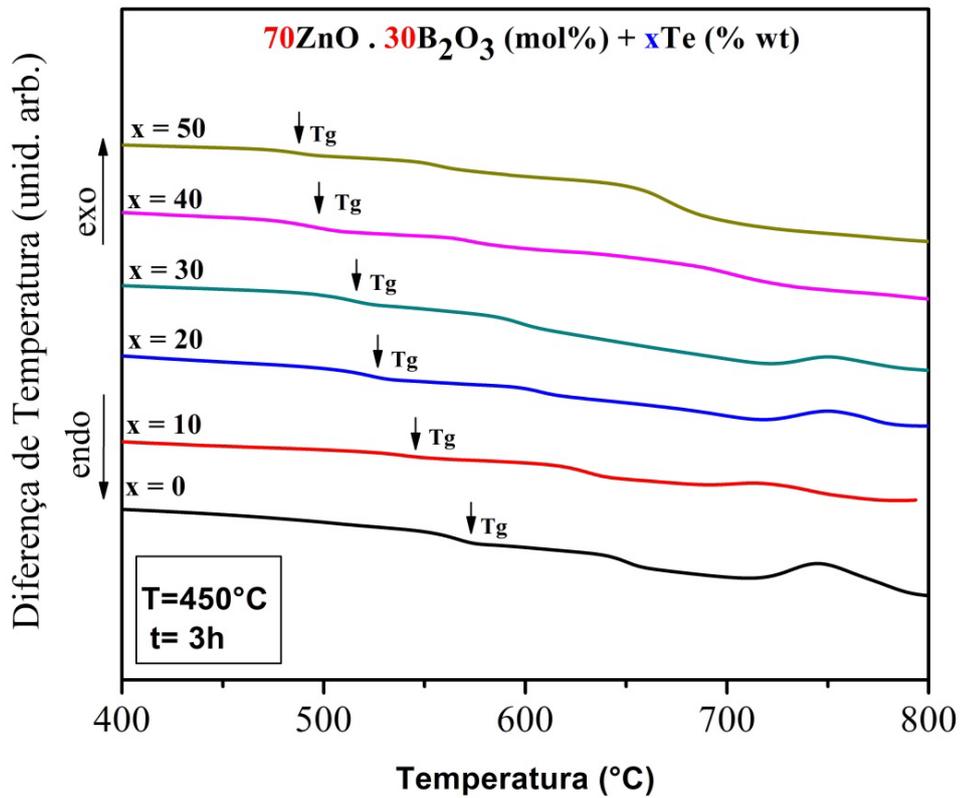
Figura 25: Gráfico das medidas de DTA das amostras vítreas 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h. Elaboração do próprio autor.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A figura 26 refere-se às amostras contendo as concentrações de 0 a 50 Te (% wt).

Figura 26: Gráfico das medidas de DTA das amostras vítreas 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Valores da temperatura de transição vítrea são informados na tabela 6, indicando que há uma diminuição destes valores de acordo com que se aumenta a concentração de telúrio.

Tabela 6: Valores das temperaturas de Transição vítrea.

Amostras	T _{g1} (°C)
ZBT0	570
ZBT1	565
ZBT2	563
ZBT3	558
ZBT4	558
ZBT5	555
ZBT10	540
ZBT20	525

ZBT30	512
ZBT40	490
ZBT50	486

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A amostra que não contém telúrio apresenta T_g em torno de 570°C, enquanto que a amostra contendo maior quantidade de telúrio possui temperatura de transição vítrea em torno de 490°C. Este sistema vítreo ZBT apresenta valores de T_g relativamente altos quando comparados aos vidros teluretos. O sistema binário Telúrio-Zinco, por exemplo, é um vidro telureto que apresenta T_g em torno de 320°C com quantidade de telúrio em torno de 80 mol% [35].

Vidros boratos apresentam T_g em torno de 450°C [13], também relativamente baixa em relação ao vidro em estudo. Vidros com composição 60,3B₂O₃ - 26,1Na₂O - 10ZnO - 3,6Al₂O₃ (mol%), apresentaram T_g na faixa 470°C [36].

Já vidros com composição contendo a maior quantidade de ZnO, como 67ZnO-13B₂O₃- 20SiO₂ (mol%), apresentaram T_g em torno de 580°C [7], e 66ZnO- 20SiO₂- 14B₂O₃- 0,501 Ag (mol%) com valores de T_g cerca de 595°C, sendo estes valores próximos àqueles encontrados no sistema vítreo ZBT. No trabalho de Vosejpková, o sistema vítreo com composição 50ZnO- (50-x) P₂O₅- xB₂O₃ – yTeO₂ (mol%) (y= 0,2; 0,4; 0,6) apresentou T_g em torno de 410°C para 0,2 TeO₂, e valor para T_g 382°C para 0,6 TeO₂, indicando uma diminuição no valor da T_g para maiores concentração de telúrio [37], esta análise também está de acordo com o resultado para o sistema estudado.

Quando ocorre um evento térmico na análise térmica diferencial, significa que há mudança de calor específico na transformação do vidro, liberação de calor durante a cristalização, absorção de calor durante as transformações de fase ou o calor de reação de uma grande variedade de processos químicos, sendo indicados pela diferença de temperatura, ou seja, indica que alguma mudança está ocorrendo na amostra [2].

No sistema vítreo ZBT mudanças estruturais induzem alterações nos valores da T_g , que diminuem com o acréscimo da concentração de telúrio nas amostras.

Como discutido anteriormente, o B₂O₃ sofre alteração em sua estrutura onde a coordenação triangular passa a ser tetraédrica não originando formação de oxigênios não ligantes (NBO) que tendem a aumentar a conectividade da rede, aumentando assim a temperatura de transição vítrea [2]. Entretanto, neste caso, quando concentrações de telúrio são inseridas na matriz a presença deste componente provoca uma diminuição na força de ligação

química da estrutura do vidro ^[37] como grupos BO₄ em ligações mais fracas como Te-O. Estas alterações podem ser confirmadas pelos espectros Raman das amostras.

As curvas de DTA não apresentam picos de cristalização definidos, entretanto, outra mudança na linha base com um pico exotérmico, ocorre em torno de 750°C podendo estar associado a um pico de cristalização.

Em geral, picos de cristalização presentes em análises térmicas estão associados à presença de cristais nos vidros, e para verificação destes picos as amostras são tratadas termicamente em função da temperatura e do tempo, a fim de favorecer a nucleação e crescimento de cristais na rede vítrea. A presença destes cristais pode ser identificada por Difrátogramas de Raios-X.

De acordo com o trabalho de Masai, reportado na literatura, o sistema vítreo 5CaO-25B₂O₃-5K₂O-15SiO₂-50ZnO-xAl₂O₃, (x= 0,3,5,7,9,11), não apresentaram picos de cristalização definidos na análise térmica, contudo, tratamentos térmicos foram feitos 100°C acima da T_g por um período de 3 h que corroboraram para o aparecimento de fases cristalinas nos vidros ^[24]. O referido sistema apresentou comportamento de padrões de DTA similares ao do sistema vítreo ZBT deste trabalho.

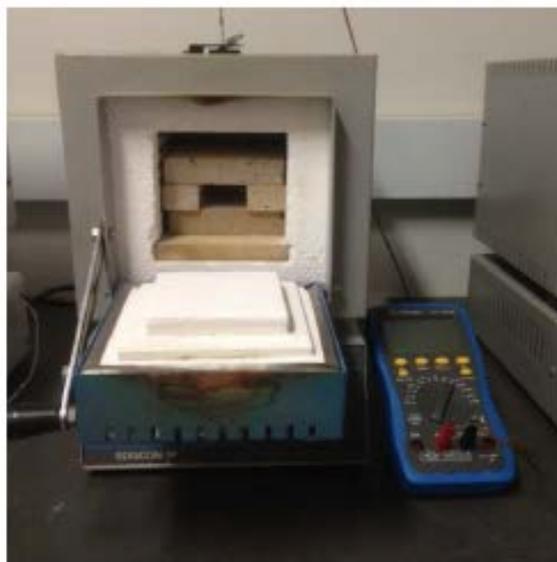
4.1.1 Tratamento térmico

A fim de verificar a existência dos picos de cristalização no sistema ZBT, foram feitos tratamentos térmicos nas amostras, e na sequência, as mesmas foram analisadas por DRX. O primeiro tratamento térmico foi efetuado numa temperatura acima da T_g (T_g+40°C), em todas as amostras por um período de 1 h. Outro tratamento térmico foi feito numa temperatura de 650°C por um tempo de 15 h, e um último tratamento térmico numa temperatura de 700°C por um tempo de 3 h, que estaria próxima da temperatura do possível pico de cristalização.

As amostras tratadas termicamente nas temperaturas (T_g+40°C) e 650°C não apresentaram picos de cristalização. Para temperatura de 700°C foi possível analisar somente as amostras contendo pequenas quantidades de telúrio (0-5 Te wt%). Quanto às amostras (10-50 Te wt%) não foi possível fazer a análise de DRX, pois estas apresentaram fenômeno de amolecimento ficando completamente colada na porta amostra.

O tratamento térmico realizado nos vidros foi feito num forno elétrico EDG (figura 27), com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de tratamento térmico requerida.

Figura 27: Forno utilizado para tratamento térmico.



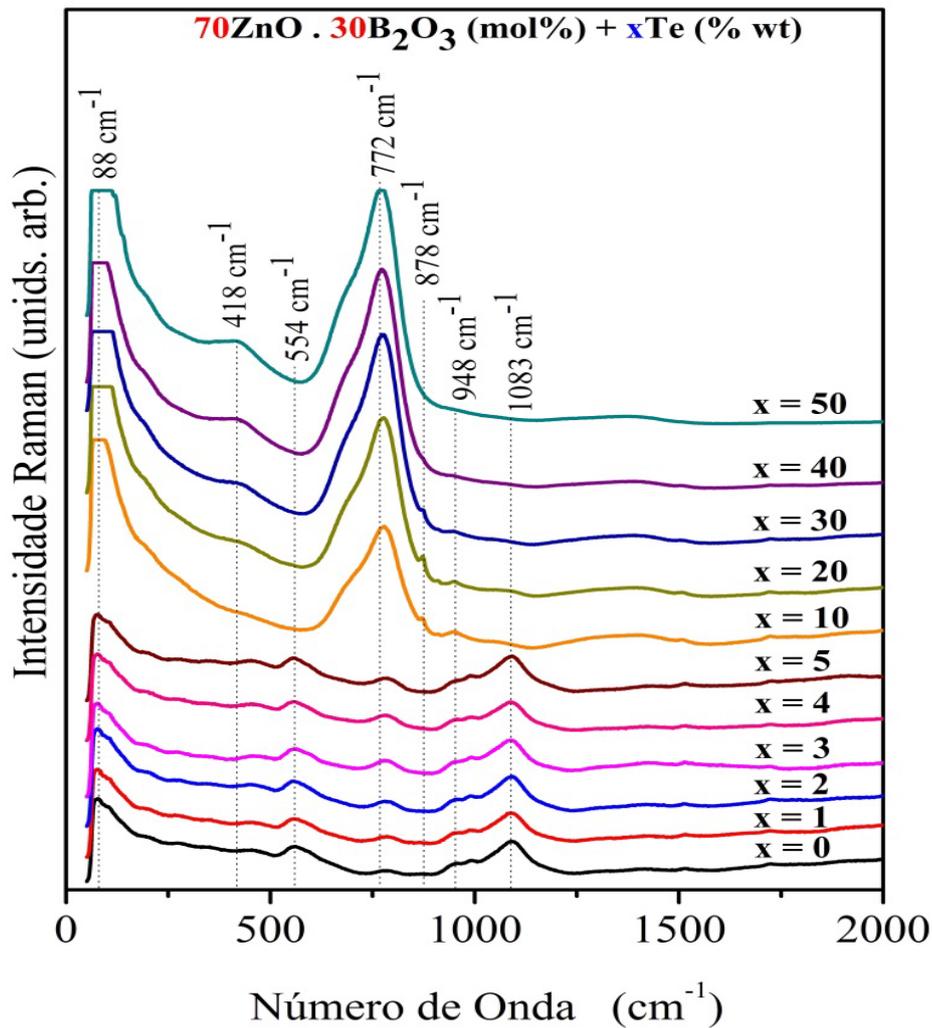
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O forno utilizado consiste de materiais refratários em seu interior com o propósito de evitar a diminuição brusca da temperatura interna do forno, quando este for aberto para inserir a amostra. O controle da estabilidade da temperatura foi acompanhado por um termopar tipo K (cromel- alumel) posicionado dentro da câmara, onde a amostra deve ser inserida.

4.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi utilizada a fim de analisar a estrutura das amostras vítreas. Os espectros são apresentados na figura 28.

Figura 28: Espectros Raman das amostras vítreas 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A tabela 7 informa os modos vibracionais relacionados à frequência dos espectros com os picos ou bandas correspondentes presentes nas amostras vítreas ZBT.

Tabela 7: Modos vibracionais correspondentes às bandas de espectros Raman para o sistema vítreo ZBT.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais
88	Modos acústicos vibracionais de micro-regiões ordenadas dentro do vidro.
418	419: ligações O-Te-O/ 420: vibrações de torção Te-O-Te.
554	400-555: vibrações de tetraedros ZnO (ZnO ₄) em vidros.

772	720-800: vibrações de estiramento de TeO_3 . 750-767: vibrações de estiramento de ligações Te-O^- (O^- significa oxigênio não ponteantes). 780: vibrações de estiramento Te=O em TeO_{3+1} e TeO_3 . 760-800: vibrações de estiramento da pirâmide trigonal TeO_3 .
878	820-870: vibrações naturais simétricas de seis membros de anéis boroxol B_3O_6 com uma ou duas pirâmides BO_3 substituídos por tetraedros BO_4 .
948	920-945: vibrações de grupos ortoboratos presentes no vidro.
1083	1073: vibrações atribuídas à ligações O-B-O
1388	1350-1385: as bandas nesta região podem ser atribuídas a vibrações B-O^- de unidades anexas a grandes segmentos da rede borato.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Espectros Raman na região de $55\text{-}110\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao modo acústico vibracional das microrregiões ordenadas dentro do vidro ^[38]. As bandas na região de 419 cm^{-1} são associadas a ligações O-Te-O , e as bandas em torno de 776 cm^{-1} correspondem ao grupo TeO_3 ^[28].

No trabalho reportado por Mosner, picos em 450 cm^{-1} se deve às vibrações de flexão e estiramento simétrico de ligações Te-O-Te formadas pelo compartilhamento de grupos TeO_4 , TeO_{3+1} e unidades TeO_3 , e bandas em torno $720\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibrações de estiramento de TeO_3 . Picos em torno de $660\text{-}675\text{ cm}^{-1}$ associam-se a unidades estruturais de TeO_4 . Uma banda em torno de $750\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com vibrações de estiramento em ligações TeO^- (O^- é o suporte para oxigênios não ponteáveis), em unidades estruturais TeO_3 ^[38].

Neste espectro para o sistema ZBT, observa-se a presença da banda em 418 cm^{-1} para as amostras contendo 10 a 50 (% wt) de Te, não sendo evidenciadas nas demais amostras com pouca quantidade de telúrio. Isto pode indicar um aumento no número de ligações O-Te-O , já que a quantidade de Te está sendo inserida na matriz vítrea e faz ligações com os oxigênios já presentes. Além disso, a banda em 418 cm^{-1} se estende até 445 cm^{-1} podendo ser associada a picos em 450 cm^{-1} que estão relacionados à vibrações de estiramento simétrico onde ligações Te-O-Te indicam presença de grupos TeO_4 e TeO_3 .

Na região de 772 cm^{-1} há um aumento na intensidade da banda para as amostras com maior quantidade de telúrio. É possível notar que as amostras contendo de 1 a 5 (% wt) de telúrio, possui uma banda de baixa intensidade em torno de 790 cm^{-1} , e com o aumento da quantidade de telúrio ocorre um deslocamento para comprimentos de ondas menores levando a um pico bem definido em 772 cm^{-1} para as amostras de 10 a 50 (% wt) de Te. Esta região está associada a ligações TeO^- em unidades estruturais TeO_3 , onde o O^- é o suporte para oxigênios não ponteáveis (ou seja, o oxigênio ligado a apenas um átomo de telúrio). A presença destes oxigênios ocasiona num baixo ponto de fusão e maior aceitação de íons de terra-raras, possibilitando aplicações ópticas como amplificadores ópticos^[31].

O aumento contínuo na intensidade desta banda também pode estar relacionado com a adição de Te, que aumenta a quantidade de grupos estruturais TeO_3 às custas de grupos TeO_4 .

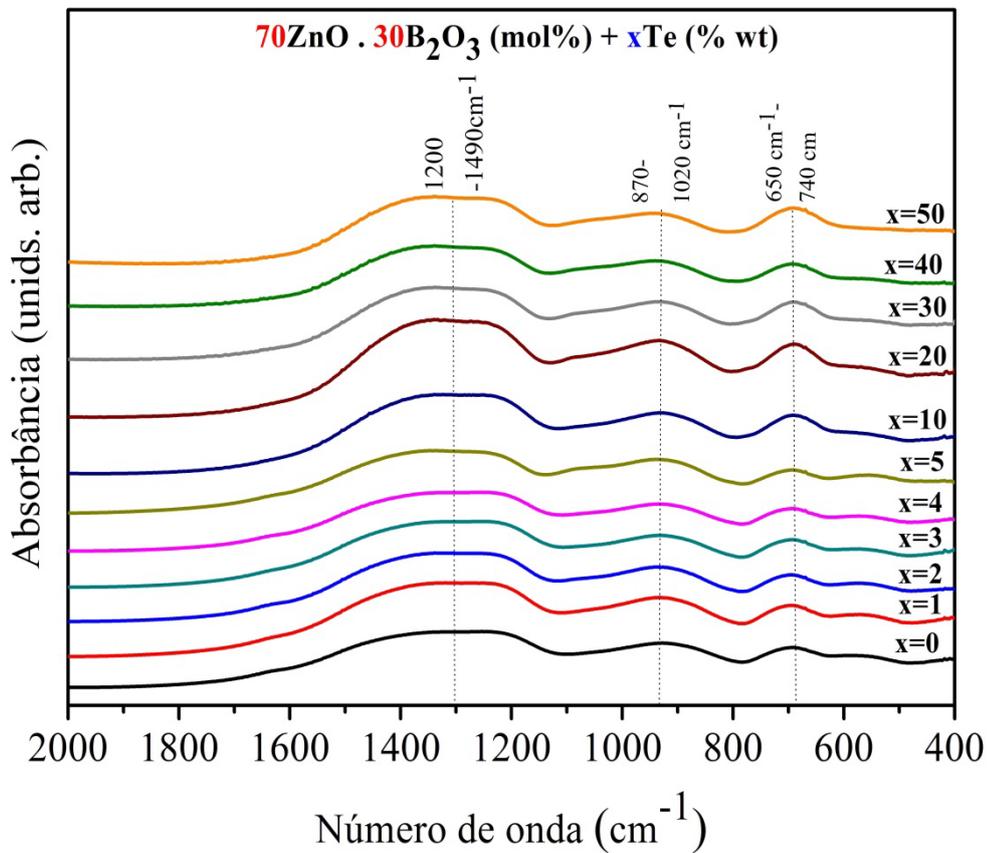
Como o ZnO pode atuar tanto como formador quanto modificador na rede, estruturas de vidros boratos contendo ZnO indicam que como formador apresenta bandas no espectro entre 400 e 550 cm^{-1} que correspondem a unidades ZnO_4 ^[34,37], e representa a deformação na estrutura da rede e vibração da ligação química ($\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$) no lugar do tetraedro^[9].

No sistema ZBT a banda em 555 cm^{-1} indica que o óxido de zinco tem um papel formador na rede vítrea desse sistema, sendo evidenciada nas amostras com concentrações baixas de telúrio 0 a 5 (% wt).

4.3 Espectroscopia por Transformada de Fourier (FT-IR)

Espectros de FT-IR consistem de vários picos amplos ou moderados da largura de banda especificando a sua estrutura local. As bandas mais intensas de absorção no sistema vítreo ZBT ocorrem na região de frequência em torno de 550-560, 650-740, 870-1020, 1198-1490, 2350 e 3450 cm^{-1} . O espectro FT-IR na região de 400 a 2000 cm^{-1} é apresentado na figura 29.

Figura 29: Espectros de FT-IR das amostras vítreas com 0 a 50 Te (% wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A posição correspondente às bandas de absorção, dos espectros FT-IR identificados para o sistema vítreo ZBT, é listada na tabela 8.

Tabela 8: Bandas de espectro FT-IR para o sistema vítreo ZBT.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais
550-560	vibrações de tetraedro de ZnO (ZnO ₄)
640-740	640: TeO ₂ puro. 669: vibração de estiramento Te-O em TeO ₄ . 680-700: vibrações de flexão TeO em unidades TeO ₃ e TeO ₆ . 600-650: grupos TeO ₄ . 650-700: grupos TeO ₃ . 680: vibrações anti-simétricas de ligações Te-O-Te construídas

	no grupo TeO ₃ .
870-1020	920: deformação angular de ligações B-O-B em unidades BO ₄ . 926: estiramento B-O em unidades BO ₄ .
1200-1490	1200-1253: estiramento de unidades BO ₃ a partir de anéis boroxol. 1212-1473: estiramento de ligações B-O em unidades BO ₃ . 1422-1473: estiramento de ligações B-O em unidades BO ₃ a partir de vários grupos boratos

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A banda em torno de 650-740 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de flexão de ligações B-O na rede borato ^[26] que aparece em todas as amostras vítreas. A região da banda em 680-700 cm⁻¹ corresponde as amostras dopadas contendo telúrio (1 a 50 wt% Te), que indicam vibrações de flexão Te-O em unidades de TeO₃ e TeO₆ ^[Erro! Indicador não definido.].

Em geral, bandas de absorção do grupo TeO₃ estão correlacionadas com número de onda de 650-700 cm⁻¹ e grupos TeO₄ correlacionados com 600-650 cm⁻¹ ^[8,39]. A banda em torno de 680 cm⁻¹ é correlacionada às vibrações anti-simétricas de ligações Te-O-Te construídas por duas ligações não equivalentes nos grupos TeO₃ da pirâmide trigonal. Nesta região, 650-740 cm⁻¹ é possível observar que o aumento da quantidade de telúrio desloca a borda da banda para menores comprimentos de onda, tornando-a mais estreita, em torno de 778 para 764 cm⁻¹. ^[8,39].

A presença da banda em 656-664 cm⁻¹ indica que o grupo TeO₃ existe em todo sistema vítreo contendo telúrio ^[10]. TeO₂ puro apresenta frequência de vibração em torno de 500 a 800 cm⁻¹. A banda em 669 cm⁻¹ corresponde à vibração de estiramento Te-O em TeO₄.

A banda de absorção de vidro borato puro, B₂O₃, é centrada em uma frequência de 806 cm⁻¹ que indica a característica do anel boroxol. Esta banda desaparece durante a formação do vidro o que significa que não há anel boroxol no vidro. Entretanto, unidades BO₃ e BO₄ aparecem nos espectros de absorção após a formação do vidro devido à substituição do anel boroxol. Os espectros de absorção de vidros boratos podem ser divididos em três regiões: (1) 600-800 cm⁻¹ (vibrações de flexão de vários arranjos borato B-O-B); (2) 800-1200 cm⁻¹ (estiramento B-O em unidades tetraédricas BO₄); e (3) 1200-1800 cm⁻¹ (estiramento B-O em unidades trigonal BO₃) ^[10].

O deslocamento das bandas referentes aos grupos depende da mudança na composição na rede vítrea. Em torno de 920 cm^{-1} , ligações B-O-B apresentam vibrações de deformação angular em unidades BO_4 [8,Erro! Indicador não definido.] e $1200\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$ estão associadas às vibrações de estiramento de unidades de BO_3 a partir de anéis boroxol. Elas correspondem a vibrações de ligações B-O em unidades estruturais trigonal BO_3 [26,Erro! Indicador não definido.]

Os espectros observados em $1233\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações de estiramento B-O (B) dos grupos BO_3 polimerizados. Em 1250 cm^{-1} as vibrações correspondem a estiramento B-O em unidades $(\text{BO}_3)^{3-}$ de cadeias ortoboratos [6]. A banda em $1327\text{-}1343\text{ cm}^{-1}$ associada com vibrações de estiramento de ligação B-O trigonal em unidades BO_3 trigonais isoladas. Entretanto, a banda de absorção posicionada a $1388\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibrações de estiramento de ligação B-O trigonais de unidades BO_3 a partir de tipos variados de grupos borato [10].

Segundo Ayuni, a presença de ZnO informada pela banda de $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ indica formação de pontes de ligações de Zn-O-B [5].

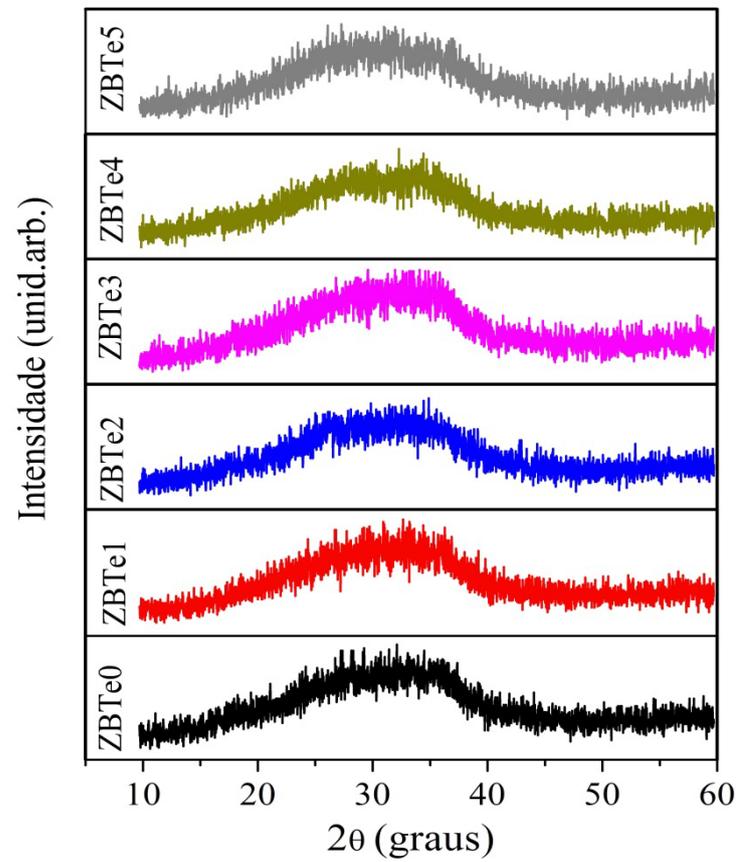
Nota-se que ao aumentar a quantidade de telúrio, a largura da banda em torno de 1480 cm^{-1} correspondente às unidades BO_3 diminui, provocando um leve deslocamento da borda da banda para menores números de onda [8,26,27].

4.4 Difractometria de Raios-X

A ausência de picos em difratogramas de Raios-x indica que fases cristalinas não existem. Neste trabalho observa-se que este comportamento não é apresentado por todas as amostras vítreas. As amostras com composições: 10, 20 e 30 Te (% wt) apresentam picos de cristalização indicando a presença de cristais no material. Já a ausência dos picos nas demais amostras confirma que as mesmas possuem característica de material amorfo.

Todas as amostras foram submetidas ao processo de recozimento após conformação do vidro. A temperatura utilizada foi de 450°C durante 3 horas para amenizar tensões térmicas induzidas no vidro. Neste processo, os picos de cristalização aparecem nas amostras citadas. A figura 30 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras vítreas com percentual de 0 a 5 Te (%wt).

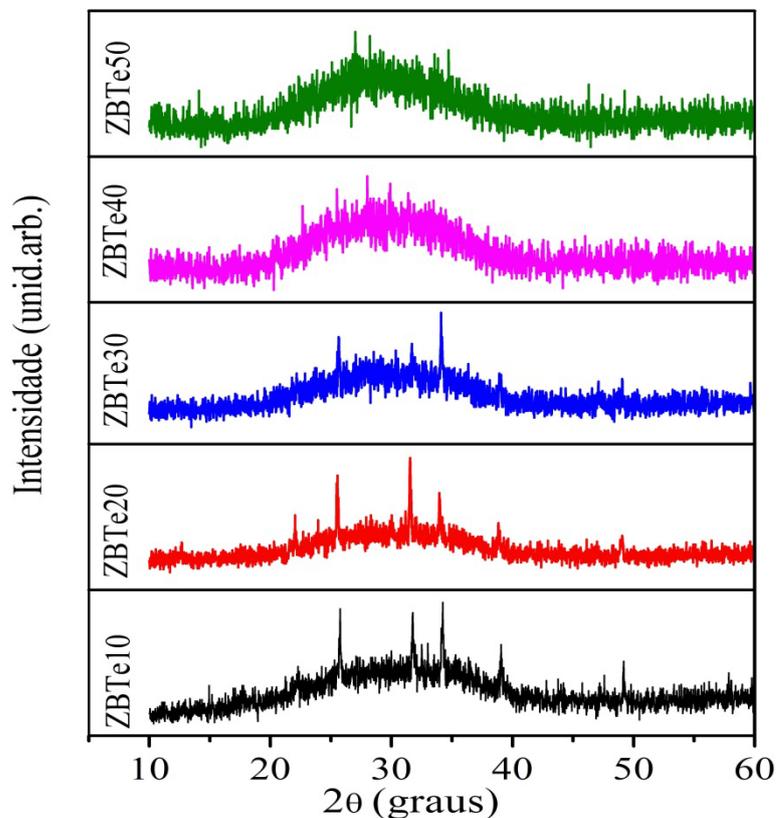
Figura 30: Difratomogramas de Raios-X das amostras vítreas 0 a 5 Te (% wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A figura 31 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras vítreas com percentual de 10 a 50 Te (% wt).

Figura 31: Difratomogramas de Raios-X das amostras vítreas com percentual de 10 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Geralmente a cristalização em vidros ocorre em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, portanto, neste trabalho as amostras do sistema vítreo com percentuais 10, 20 e 30 (% wt) apresentam picos de cristalização.

A observação de vidros que apresentaram cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea foi feita em 1974 por Abe e colaboradores em vidros metafosfatos $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ cerca de 90°C abaixo da temperatura de transição vítrea, com valor da T_g em torno de 510°C. Este mecanismo incomum de cristalização era chamado de cristalização intrínseca. Até esta época, acreditava-se que este tipo de cristalização não pudesse ocorrer, assumindo que a energia de ativação térmica não seria suficiente para romper o rearranjo da rede vítrea em uma estrutura cristalina, devido à baixa mobilidade atômica ^[40].

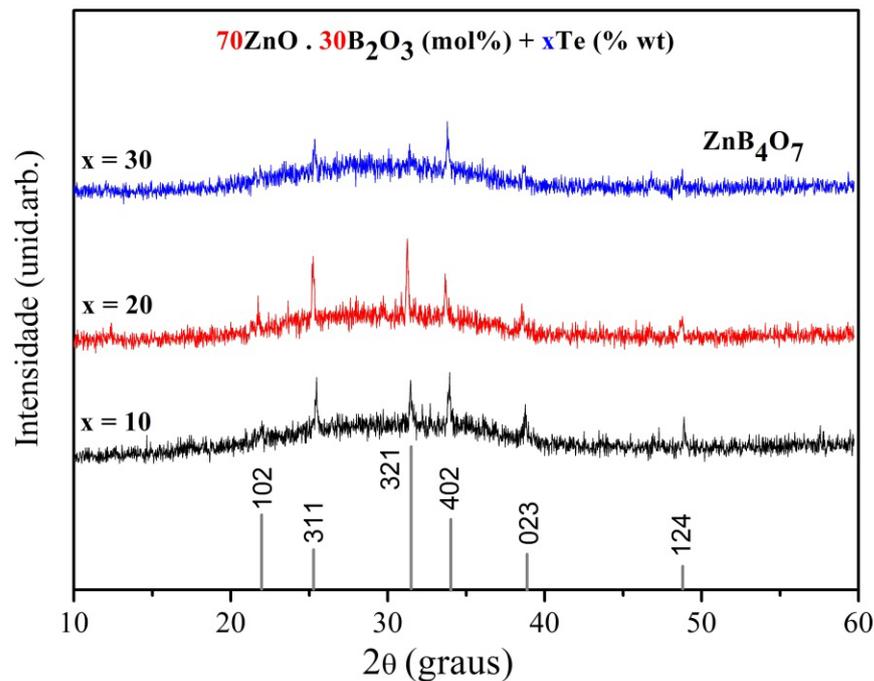
Prosseguindo nos estudos de vidros metafosfatos foi observado que algumas composições como NaPO_3 e $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, não apresentaram cristalização abaixo da T_g por terem estrutura vítrea composta por cadeias, e os cristais compostos por anéis metafosfatos.

Já, em sistemas $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ que tiveram cristalização intrínseca apresentaram cadeias de metafosfatos em ambas estruturas: vítrea e cristalina. Deste modo, a cristalização foi abordada em termos de uma tensão induzida nas cadeias moleculares na interface cristal/vidro, decorrente de uma diferença entre o volume da fase cristalina e do vidro residual, sem que haja quebra de ligações intermoleculares ^[40].

Em vidros metaboratos de lítio a fase cristalina ($\gamma - \text{LiBO}_2$) foi identificada a partir de tratamento térmico ligeiramente abaixo da T_g . Associou-se essa cristalização a crescimento de núcleos estruturalmente similares aos arranjos da rede que já se encontravam presentes no vidro ^[41]. Efeitos de tratamento térmico de recozimento (abaixo da T_g) em vidros AgPO_3 foram responsáveis pela fase cristalina AgPO_3 , por meio de uma cristalização superficial no vidro ^[42]. No trabalho de Souza (2010), foi identificada fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ aplicando prata na superfície do vidro em que ocorre a difusão a átomos de Ag para o vidro, isto ocorre 30°C abaixo da T_g , e pode ser favorecido pela tensão gerada na estrutura não cristalina devido à diferença de volume molar entre a fase cristalina e o vidro residual ^[43].

As amostras do sistema ZBT que apresentaram picos de cristalização são apresentadas na figura 32, indicando a fase cristalina correspondente.

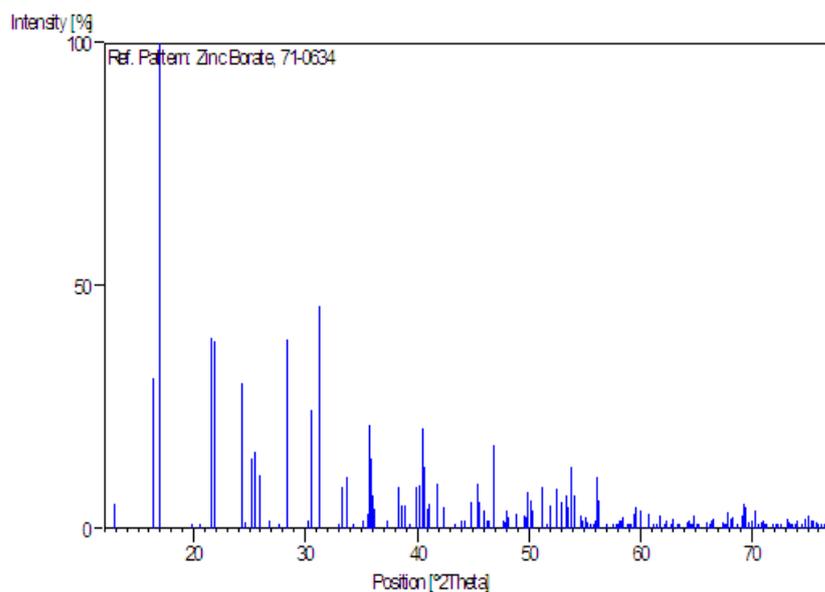
Figura 32: Difratomogramas de Raios-X das amostras vítreas contendo 10, 20 e 30 (%wt) e a fase cristalina correspondente ZnB_4O_7 . As amostras foram tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A ficha PDF- 710634 foi utilizada para identificação da fase cristalina, como mostra a figura 33 ^[44].

Figura 33: Difratoograma de Raios-X da fase cristalina ZnB_4O_7 .^[44]



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os picos de cristalização identificados nas amostras ZBT10, ZBT20 e ZBT30 correspondem a fase cristalina ZnB_4O_7 , e possui estrutura cristalina ortorrômbica, com células de dimensões: $a = (13,7140 \pm 0,005) \text{ \AA}$; $b = (8,0910 \pm 0,005) \text{ \AA}$ e $c = (8,6310 \pm 0,005) \text{ \AA}$. Alguns trabalhos sobre o sistema binário $ZnO-B_2O_3$ foi estudado por Harrison e Hummel ^[43].

O mesmo sistema foi investigado usando amostras calcinadas por Ripool (1970) foram relatados três compostos, sendo $Zn_3(BO_3)_2$ ^[44], $ZnO_4(BO_2)_6$ e um terceiro composto com composição aproximada $ZnO-2B_2O_3$ ^[44].

A existência desta fase cristalina está associada à relação de estruturas do borato e do zinco na rede vítrea. A rede do borato pode ser descrita como uma ligação tridimensional de dois anéis de seis membros e duplos. Os primeiros contêm dois átomos de boro tetraédrico (BO_4) e um átomo de boro triangular, e estes últimos contêm dois átomos de boro tetraédrico e três átomos de boro triangulares (BO_3), como já discutido anteriormente.

Sistemas binários $ZnO-2B_2O_3$ estudados por Ripoli Martinez apresentaram estrutura de coordenação com grupos (BO_3), (BO_4) e (ZnO_4) ^[44].

As amostras do sistema vítreo deste trabalho que apresentaram a fase cristalina ZnB_4O_7 , possivelmente estão associadas a grupos boratos e grupos ZnO_4 . Estes grupos estão

presentes nas espectroscopias Raman e FT-IR. No espectro Raman, a região de 920-945 cm^{-1} confirmam modos ativos Raman de grupos ortoboratos presentes no vidro. Já as vibrações de tetraedros ZnO (ZnO_4) em vidros encontram-se na região de 400-555 cm^{-1} [36]. Grupos ZnO_4 também são identificados nas medidas de FT-IR na região de 550-560 cm^{-1} onde ocorrem as vibrações tetraédricas de ZnO (ZnO_4).

Em todas as amostras com fases cristalinas existem picos referentes à fase ZnB_4O_7 , portanto, a intensidade desses picos varia de acordo com a composição da amostra. A amostra contendo 10% Te (ZBT10) tem direção preferencial em (311), que passa a ser preferencial em (321) para amostra com 20% Te (ZBT20). Ambas as direções praticamente não são evidenciadas na amostra com 30% Te (ZBT30), ou seja, quando há um aumento na concentração de telúrio a direção (321) tem maior intensidade para amostra ZBT20.

Como o aparecimento da fase está relacionado com os óxidos de zinco e boro, a alteração das estruturas destes elementos pode estar associada à presença do óxido de telúrio na rede vítrea. De acordo com a espectroscopia Raman, observa-se um aparecimento da banda em torno de 878 cm^{-1} apenas nas amostras com fase cristalina, indicando que os percentuais de telúrio nestas quantidades provocam as alterações dos grupos boratos. Pode ser associado a mudanças nas ligações O-B-O que são evidenciadas nas bandas em torno de 1083 cm^{-1} para pequenas quantidades de telúrio, e deslocam para a banda em torno de 878 cm^{-1} para maiores quantidade de telúrio.

A cristalização das amostras vítreas pode ser abordada como uma cristalização superficial originada de uma nucleação do tipo heterogênea, em que a própria superfície proporciona a formação dos núcleos. Neste caso, a energia necessária para a formação de um núcleo é diminuída nestes sítios, e a nucleação será facilitada ocorrendo preferencialmente na interface [2]. Este fato relaciona-se com o fenômeno de cristalização intrínseca (cristalização abaixo da T_g), onde uma tensão é induzida nas cadeias moleculares na interface cristal/vidro, decorrente de uma diferença entre o volume da fase cristalina e do vidro residual.

As amostras ZBT10, ZBT20 e ZBT30 podem ser assumidas como vitrocerâmicas, já que possuem estrutura cristalina e vítrea de acordo com os difratogramas de raios-x.

O fenômeno da cristalização de vidros abaixo da T_g é pouco relatado na literatura, porém, são materiais vitrocerâmicos com potenciais de aplicações. As vitrocerâmicas têm ambas as vantagens dos vidros e monocristais simultaneamente e, assim, atraem interesses em aplicações ópticas como detectores de raios gama, displays fluorescentes a vácuo, emissor de luz e lasers [22].

Um estudo sobre o comportamento térmico acima da temperatura de transição vítrea pôde ser feito a partir de tratamentos térmicos e difratogramas de Raios-X. Os tratamentos térmicos foram realizados em diferentes temperaturas e tempos, e posteriormente, foram feitas medidas de DRX para analisar a estrutura dos vidros.

A tabela 9 informa as temperaturas e tempos de tratamento térmico, bem como a estrutura das amostras vítreas.

Tabela 9: Amostras tratadas termicamente acima da T_g.

Amostras	T (°C)	t (h)	Atmosfera	Estrutura
Todas	T _g + 40°C	1	Ambiente	Amorfa
ZBT0, ZBT1, ZBT5, ZBT40, ZBT50	650	15	Ambiente	Amorfa
ZBT0, ZBT1, ZBT5	700	3	Ambiente	Amorfa (amolecimento)
ZBT40, ZBT50	700	3	Ambiente	Sem DRX (amolecimento completo)

Fonte: Elaboração do próprio autor.

As amostras tratadas termicamente acima da temperatura de transição vítrea apresentaram estrutura amorfa, com exceção das amostras ZBT40 e ZBT50 à 700°C, por um tempo de 3 h. A estrutura destas amostras não foram identificadas, pois as mesmas amoleceram completamente, não sendo possível retirá-las da porta amostra.

Estes resultados permitem fazer uma análise sobre a propriedade térmica dos vidros a partir da estabilidade térmica. Característica térmica como esta é fundamental em aplicações ópticas como fibras ópticas, por exemplo. Na fabricação de fibra óptica de vidro é requerido que o material seja aquecido até, ou acima da temperatura de amolecimento (T_A), cujo valor está situado entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_c). Nesta temperatura T_A deve ser feito o estiramento da fibra, podendo ocorrer à cristalização (total ou parcial) do material. Para isto, é interessante que o material escolhido não apresente parâmetros térmicos favoráveis à devitrificação^[31].

Embora não se tenha informações para temperaturas acima de 700°C, pode-se afirmar que até nesta temperatura os vidros possuem boa estabilidade térmica, já que, a maioria das amostras não cristalizou na temperatura de amolecimento.

Um material com boa estabilidade térmica é um bom candidato para fabricação de fibra óptica, já que esta se refere à resistência à cristalização durante o aquecimento para seu estiramento ^[31].

5.5 DENSIDADE E VOLUME MOLAR

A densidade de vidros é frequentemente medida por suspensão em líquidos, e está fortemente relacionada à sua composição e também ao seu comportamento térmico. Além disso, mudanças na morfologia pode ter um pequeno efeito na separação de fases ^[2]. É também afetada pela compactidade estrutural, mudanças na configuração geométrica, número de coordenação e dimensão no espaço intersticial do vidro ^[10].

Valores das densidades das amostras vítreas ZBT são informados na tabela 10. Observa-se que a densidade aumenta de acordo com o aumento da quantidade de telúrio. Sendo ZBT0 = (3,695±0,004) g/cm³ e ZBT50= (4,115±0,004 g/cm³). A mudança na densidade de sistemas deste tipo está relacionada à densidade de unidades estruturais formadas quando um óxido modificador é introduzido. A densidade é uma propriedade aditiva e propõe que cada óxido no vidro teria sua contribuição na densidade ^[26].

Ao aumentar a quantidade de telúrio, o espaço livre na rede vítrea também aumenta já que este contribui com o aumento das interrupções nas ligações da rede. Além disso, o número da massa atômica de TeO₂ (Z_{TE}= 127,6 g/mol) ser maior que do B₂O₃ (Z_{B2O3})= 69,62 g/mol) e do ZnO (Z_{ZnO} = 81,37 g/mol) influencia no aumento do valor da densidade dos vidros.

O aumento na densidade também se deve a alta densidade do TeO₂ (5,67 g/cm³) quando comparada ao B₂O₃ (2,46 g/cm³), e que tem densidade próxima à do ZnO (5,606 g/cm³) ^[6].

Tabela 10: Parâmetros físicos dos vidros ZBT.

Amostras	Densidade ρ (g/cm ³)	Volume molar V_m (m ³ /mol)
ZBT0	3,695±0,004	21,075±0,003
ZBT1	3,702±0,005	21,380±0,003
ZBT2	3,709±0,004	21,339±0,003
ZBT3	3,729±0,002	21,909±0,004

ZBT4	3,730±0,002	22,246±0,003
ZBT5	3,738±0,006	22,540±0,003
ZBT10	3,811±0,004	23,778±0,004
ZBT20	3,889±0,005	26,586±0,004
ZBT30	3,965±0,003	29,297±0,004
ZBT40	4,059±0,004	31,755±0,003
ZBT50	4,115±0,004	34,427±0,004

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma vez que a densidade de um material está relacionada tanto com o volume ocupado pelos átomos, quanto à sua massa (peso atômico), o volume molar é frequentemente usado para comparar o comportamento dos vidros ^[2].

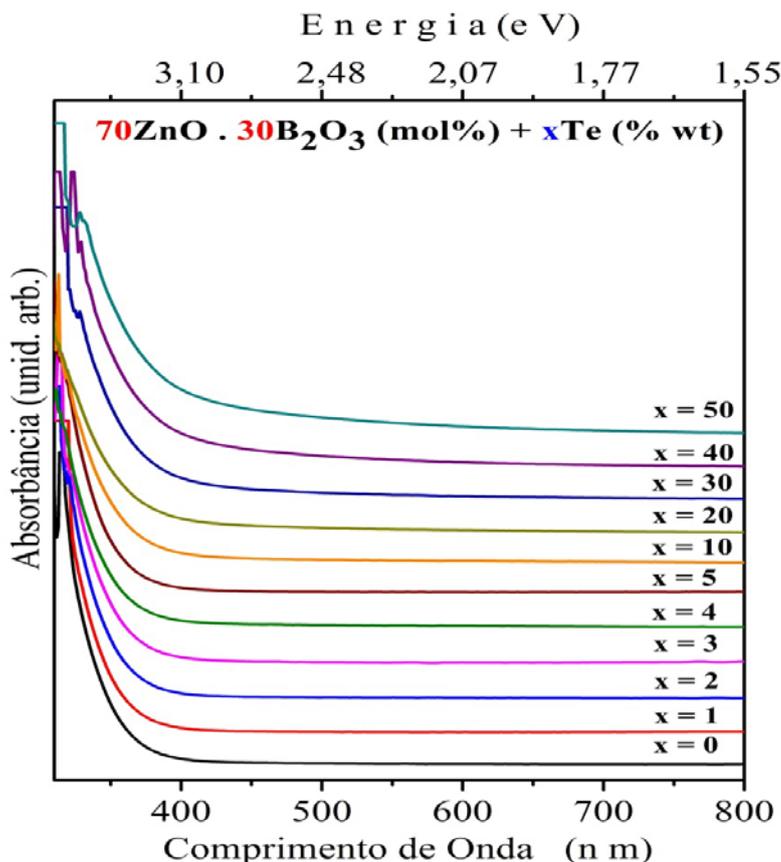
O volume molar é entendido como o volume ocupado por um mol de material. Este parâmetro mostrado na tabela 10 foi calculado utilizando valores das densidades das amostras, e resultaram num aumento em função da concentração de telúrio. O aumento de $(21,075 \pm 0,003) \text{ m}^3/\text{mol}$ para $(34,427 \pm 0,004) \text{ m}^3/\text{mol}$ indica um aumento no volume livre com o aumento da quantidade de TeO_2 . Maiores valores de raio e comprimento de ligação do TeO_2 comparado ao ZnO , provocam aumento no volume molar da matriz ^[26,33].

Este aumento também está associado ao raio iônico do telúrio ($r= 140 \text{ pm}$) ser maior que do zinco ($r= 134 \text{ pm}$), bem como, do boro ($r= 87 \text{ pm}$). Resultados similares para esta relação foram encontrados por Pavani, 2011 no sistema vítreo boro-zinco telureto, e também por Kundu, 2014 em vidros teluretos contendo boro e zinco ^[26, Erro! Indicador não definido.].

4.5 Absorção óptica

Os espectros de absorção do sistema vítreo zinco-boro teluretos são apresentados na figura 34, e indicam que as amostras são transparentes nas regiões do visível ao infravermelho próximo.

Figura 34: Espectros de absorção óptica do sistema vítreo ZBT com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O fato da borda de absorção óptica estender-se ao longo do comprimento de onda indica que o material possui natureza amorfa [10,5,39]. A borda de absorção é afetada pela força de ligação do oxigênio no sistema vítreo, isto se relaciona com o deslocamento da borda da banda para comprimentos de onda mais longos mostrando a resistência de ligação do oxigênio no sistema vítreo [5,10]. Qualquer alteração na ligação do oxigênio na rede vítrea, como a formação de oxigênio não ligante altera a borda de absorção característica. O deslocamento da banda de absorção para baixos valores de energia corresponde à transição de oxigênio não pontante que é ligado mais fracamente a um elétron, do que um oxigênio ligante [26,39].

O espectro de absorção das amostras vítreas ZBT comporta-se de maneira análoga, observa-se que a borda da banda de absorção fundamental desloca para maiores comprimentos de onda, e menores valores de energia com o aumento da concentração de telúrio. Este comportamento é apresentado na tabela 11.

Tabela 11: Valores do λ e Energia do gap das amostras vítreas.

Amostras	Comp. de onda de corte $\lambda_c(\text{nm})$	Energia do gap óptico indireta $E_{\text{gap}}(\text{eV})$
ZBT0	349	3,76
ZBT1	364	3,80
ZBT2	374	3,60
ZBT3	392	3,46
ZBT4	399	3,44
ZBT5	416	3,41
ZBT10	429	3,45
ZBT20	440	3,23
ZBT30	453	3,15
ZBT40	471	3,09
ZBT50	490	2,94

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Verifica-se que o deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda variam de 349 a 490 nm para as amostras com concentrações de 0 a 50 Te (%wt), respectivamente, e podem estar associados à diminuição na rigidez da estrutura dos vidros devido ao aumento da concentração de telúrio. Possivelmente a adição de telúrio provoca descontinuidade na rede vítrea, sendo indicado no espectro de absorção por um significativo deslocamento da borda da banda de absorção para maiores comprimentos de ondas, e também pode estar associado a rearranjos estruturais no vidro ^[26].

Neste caso unidades estruturais de TeO_2 são convertidas em unidades TeO_3 , e também o aumento de oxigênios não ponteantes com o aumento da concentração de telúrio que podem ser verificados pela espectroscopia Raman.

Alta transparência na região do infravermelho médio e próximo permitem aplicações de vidros teluretos como detectores químicos, amplificador de fibra laser, laser infravermelho, e outras ^[38].

Neste trabalho, todas as amostras são transparentes na região do visível ao infravermelho próximo, classificando-se em vidros teluretos para as composições com maiores concentrações de telúrio.

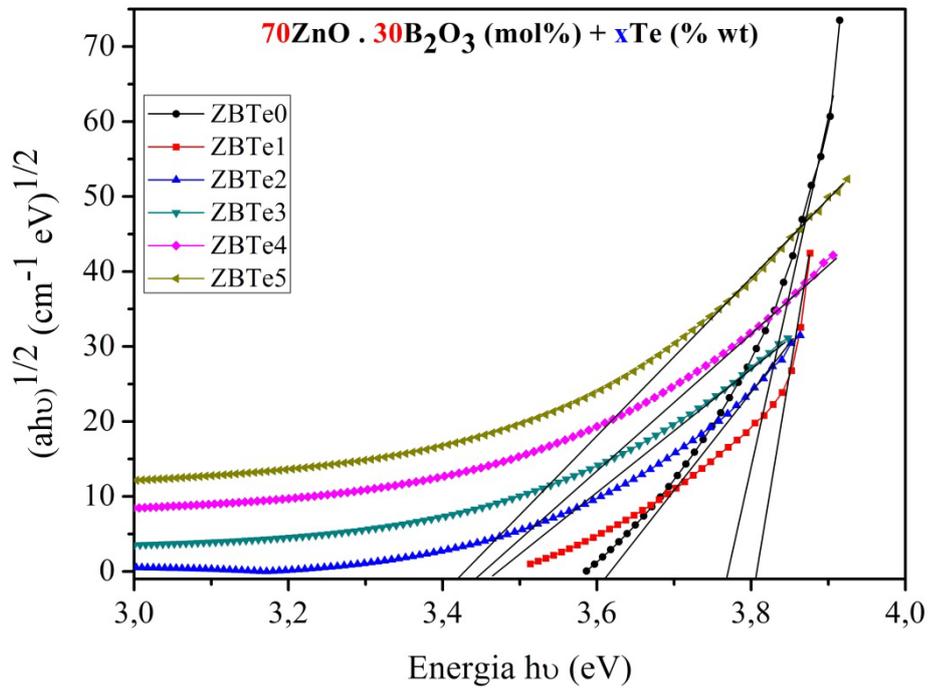
Parâmetros como transição óptica, propriedade estrutural e energia do gap óptico podem ser obtidos por meio da absorção óptica ^[10,33]. A determinação do gap óptico foi feita a partir da relação de Tauc ^[32], descrita anteriormente.

4.6 Energia do Gap Óptico

A energia do gap óptico do sistema vítreo ZBT foi determinada a partir das medidas de absorção óptica, utilizando o método de Tauc como descrito anteriormente.

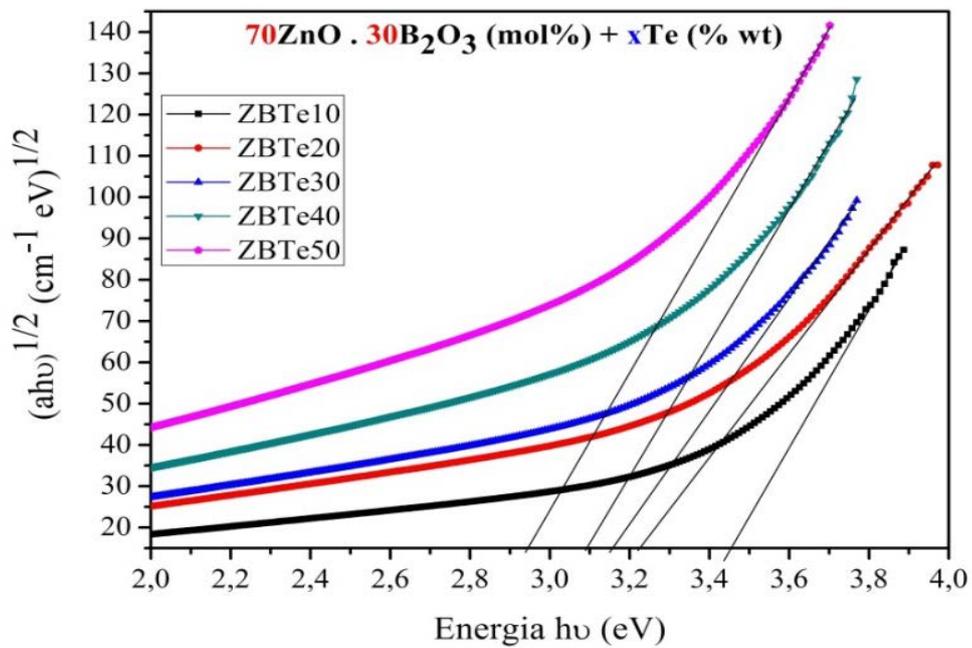
A região de maior energia nos espectros, particularmente está associada à transição eletrônica que fornecerá informações sobre os estados eletrônicos. A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução dá origem ao coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$. A borda de absorção fundamental é a mudança no coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ enquanto que a energia do gap (intervalo de energia) é a energia correspondente ^[10,33]. A energia do gap determinada para o sistema vítreo ZBT, são apresentadas nas figuras 35 e 36. As figuras 35 e 36 mostram a obtenção da energia do gap de transição indireta para as amostras de 0 a 5 Te (% wt), e de 10 a 50 Te (% wt), respectivamente.

Figura 35: Energia do gap óptico do sistema vítreo ZBT com 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 36: Energia do gap óptico do sistema vítreo ZBT com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Dados obtidos para o gap óptico de transição indireta são fornecidos na tabela 12. Os valores encontrados variaram de 3,76 eV a 2,94 eV, para as amostras contendo 0 e 50 Te (%wt) respectivamente. É possível observar que a energia do gap óptico diminui de acordo com o aumento da concentração de telúrio nas amostras, e pode ser explicado pela mudança estrutural no sistema vítreo. À medida que a quantidade de telúrio, aumenta o comprimento de ligação das unidades estruturais BO_3 também aumenta ^[10]. Além disso, o telúrio possui raio e comprimento de ligação maior que o ZnO que colabora para o aumento do volume molar, assim como para a formação de oxigênio não ponteante (NBO) ^[26].

O deslocamento da borda da banda de absorção se deve a rearranjos estruturais da rede vítrea com a inserção de um modificador, e esse deslocamento faz a energia do gap diminuir sendo atribuído ao aumento progressivo da concentração de NBO ^[Erro! Indicador não definido.]. Esses fatores são responsáveis pela diminuição dos valores da energia do gap no sistema vítreo ^[10,Erro! Indicador não definido.].

A ligação de NBOs a um elétron é menos forte que BOs, e NBOs são mais polarizáveis. Deste modo, o aumento de NBOs pode ser o motivo do deslocamento do comprimento de onda de corte (λ_c) para maiores comprimentos de onda, e por sua vez diminui os valores de E_g óptico ^[39,Erro! Indicador não definido.]. A adição de telúrio tende a aumentar o número de NBOs.

Tabela 12: Parâmetros ópticos dos vidros zinco-boro teluretos.

Amostras	Comp. de onda de corte $\lambda_c(\text{nm})$	Energia do gap óptico indireta E_{gap} (eV)	Índice de refração (n)	Refratividade molar R_m (cm^3)	Polarizabilidade molar α_m (cm^3) $\times 10^{-24}$
ZBT0	349	3,76	1,48	5,987	2,373
ZBT1	364	3,80	1,60	7,314	2,900
ZBT2	374	3,60	1,68	8,064	3,197
ZBT3	392	3,46	1,69	8,374	3,319
ZBT4	399	3,44	1,73	8,879	3,520
ZBT5	416	3,41	1,76	9,469	3,754
ZBT10	429	3,45	1,78	9,976	3,955
ZBT20	440	3,23	1,79	11,260	4,464
ZBT30	453	3,15	1,80	12,524	4,965

ZBT40	471	3,09	1,82	13,822	5,480
ZBT50	490	2,94	1,84	15,250	6,045

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Outro fator relacionado a alterações nos valores da energia do gap são os tamanhos das partículas. Mudanças na distância entre as bandas (gap óptico) se deve ao deslocamento das bandas de valência e condução. Estudos prévios relatam que os tamanhos das partículas afetam o gap óptico dos materiais, ou seja, partículas com pequenas dimensões fazem com que o gap óptico aumente ^[10].

4.7 Polarizabilidade Molar e Refratividade Molar

A polarizabilidade molar dos vidros aumenta com a concentração de telúrio, sendo de $2,373 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ para a amostra sem telúrio e de $6,045 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ para a amostra com 50% Te. O aumento na polarizabilidade está relacionado com o aumento da formação de oxigênios não pontantea, já que, estes possuem polarizabilidade maior que oxigênios ligantes ^[10,5].

No caso das amostras vítreas em estudo, à medida que se aumenta a quantidade de telúrio também aumenta a quantidade de oxigênios não ligantes, implicando em um acréscimo da polarizabilidade molar das mesmas.

Outro fator é que quanto mais polarizável é o íon, maior será sua contribuição para polarizabilidade linear. A polarizabilidade catiônica do Te ($1,595 \text{ A}^3$) é maior que a polarizabilidade catiônica do B ($0,002 \text{ A}^3$) e do Zn ($0,283 \text{ A}^3$). Deste modo, outra possibilidade é que a substituição de cátions na rede vítrea induz uma variação estrutural a partir de $(\text{TeO}_4)^{4-}$ para $(\text{TeO}_3)^{2-}$ através de uma estrutura assimétrica intermediária. Isto leva a uma mudança significativa nas propriedades ópticas ^[10,33].

A refratividade molar é essencialmente a polarizabilidade total de um mol de uma determinada substância e aumenta proporcionalmente com a polarizabilidade dos íons constituintes do vidro ^[Erro! Indicador não definido.], que neste trabalho tem seus valores elevados com o aumento da quantidade de telúrio.

4.8 Índice De Refração

O índice de refração continua a ser a propriedade óptica mais medida em vidros, bem como a propriedade óptica mais básica para a determinação de vidros apropriados para muitas

aplicações. O índice de refração de qualquer material é definido como a razão da velocidade da luz no vácuo pela velocidade da luz em um meio, e pode ser medido a partir de vários métodos. No caso dos vidros, o índice de refração se deve à interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes da amostra vítrea, e varia de acordo com o comprimento de onda da luz incidente ^[2].

A medida do índice de refração é fundamental para determinar um parâmetro dos materiais aplicáveis em dispositivos ópticos. Vidros possuem boa compatibilidade com propriedades ópticas devido a sua distribuição estrutural.

O índice de refração das amostras vítreas ZBT varia de acordo com a composição dos vidros, e são informados na tabela 12. A amostra com 0 Te (%wt) apresentou índice de refração de 1,48, enquanto que a amostra 50 Te (%wt) tem índice de refração de 1,84. Os valores dessa grandeza aumentaram à medida com que se acrescentou telúrio nas amostras.

O valor do índice de refração é afetado por fatores como, a adição de elementos modificadores, o número de coordenação do íon, a polarizabilidade dos primeiros íons vizinhos coordenado com o ânion e polarizabilidade eletrônica do íon óxido ^[10].

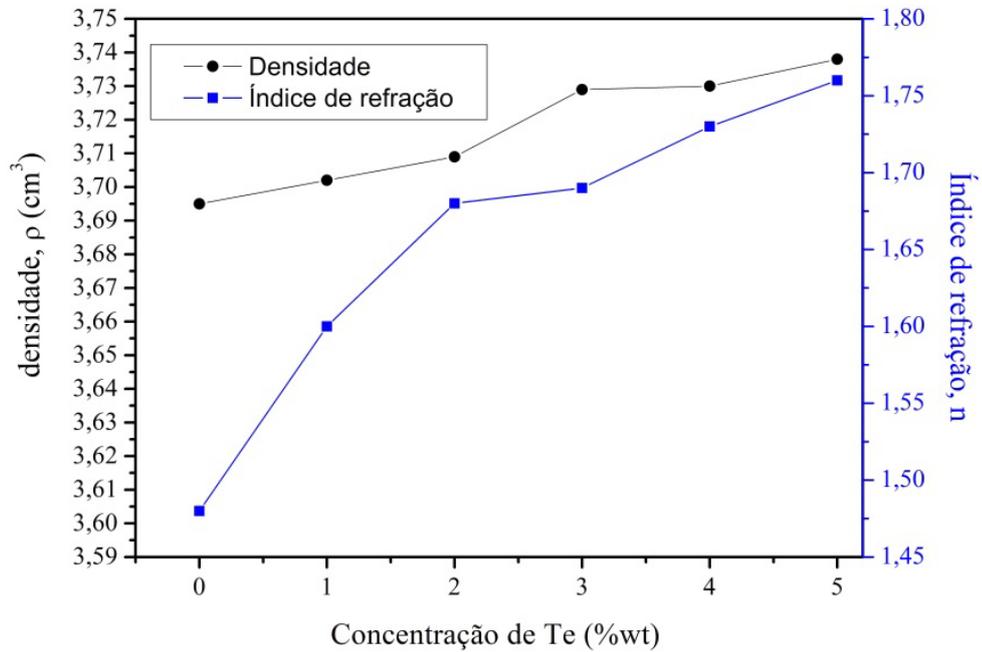
Um fato responsável pelo aumento do índice de refração com a adição de telúrio no sistema ZBT se deve à substituição de óxidos de ZnO por TeO₂. As ligações Te-O-Te ponteantes são quebradas e as ligações não ponteantes Te-O⁻ são formadas. Essas substituições podem ser verificadas nas medidas de espectroscopia Raman.

De acordo com Sidek (2009) as ligações de oxigênios não ponteantes (NBO's) têm um caráter iônico muito maior, e energias de ligação muito menores que oxigênios ponteantes. Consequentemente, as ligações de NBO's têm maior polarização e refração catiônica. Uma adição na densidade eletrônica ou polarizabilidade dos íons causará um aumento no índice de refração dos materiais ^[39].

A relação do índice de refração, com a densidade do material vítreo ocorre na maioria dos casos de modo proporcional. O aumento no índice de refração é acompanhado pelo aumento na densidade ^[5].

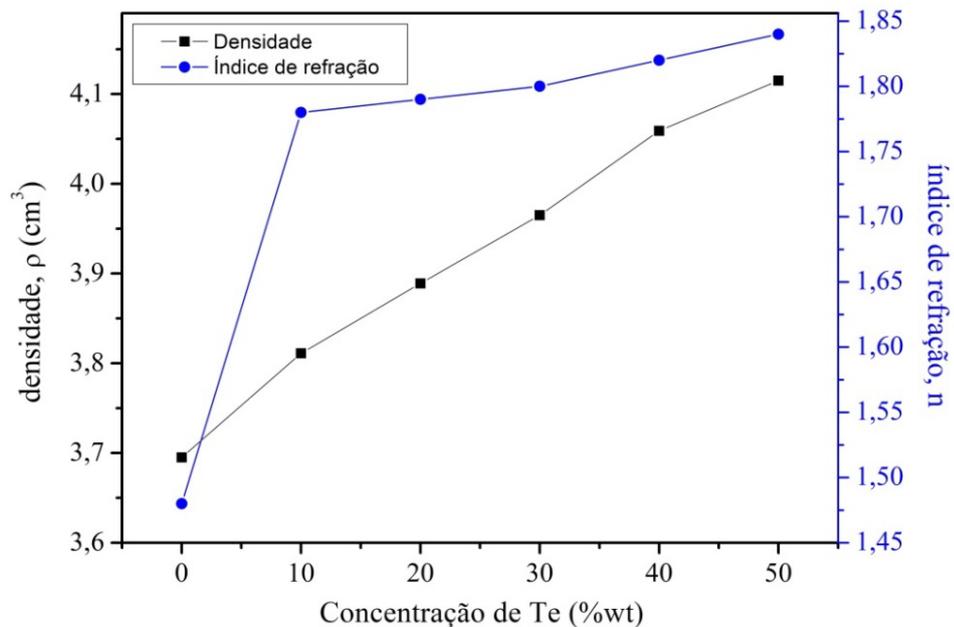
Neste trabalho a adição de telúrio aumenta tanto a densidade quanto o índice de refração das amostras vítreas apresentados nas figuras 37 e 38.

Figura 37: Variação da ρ e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 5%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 38: Variação da ρ e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 50%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O índice de refração e polarizabilidade são grandezas que se relacionam proporcionalmente, ou seja, valores de polarizabilidade altos resultam em altos valores de índice de refração no sistema vítreo ^[10,33]. O aumento na fração molar de telúrio com alta polarizabilidade catiônica induz um aumento no índice de refração.

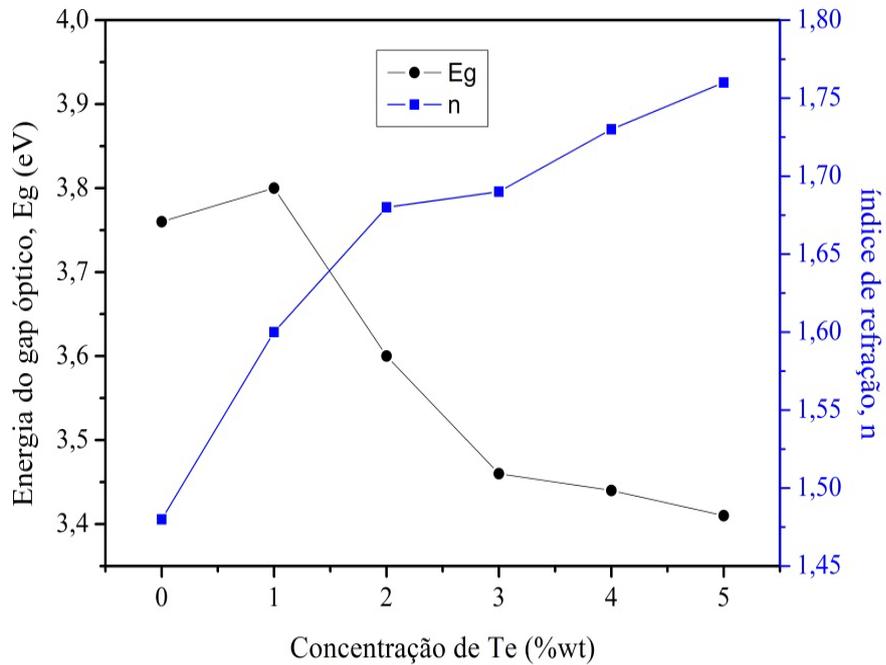
Quanto mais polarizáveis os elétrons externos, maior o índice de refração e a refração molar ^[33], uma vez que estes dependem da polarizabilidade do material. A refratividade molar evidencia o papel do empacotamento iônico no controle do índice de refração do vidro. Ao conhecer a composição química do vidro e a sua densidade, o número de átomos por unidade de volume (N/V) pode ser calculado, que depende principalmente do elemento modificador ^[39].

O Te é adicionado à rede vítrea ZnO-B₂O₃ formando unidades TeO₃. O processo de modificação estrutural começa com a ruptura das pontes Te-O-Te e ocorrem as alterações para duas unidades participantes TeO₄ para TeO₃, cada uma com dois NBO's.

O índice de refração também está relacionado com a energia do gap óptico. Estudos prévios indicam que as grandezas n e E_g se relacionam de maneira inversa ^[45]. Em seu trabalho, Noorazlan observou que matrizes vítreas de telúrio-zinco dopadas com érbio, apresentaram diminuição na E_g enquanto que o índice de refração aumenta. Mahraz, 2014 obteve em vidros boratos contendo zinco e dopados com érbio, a mesma relação, aumento no índice de refração e diminuição nos valores da energia do gap ^[8].

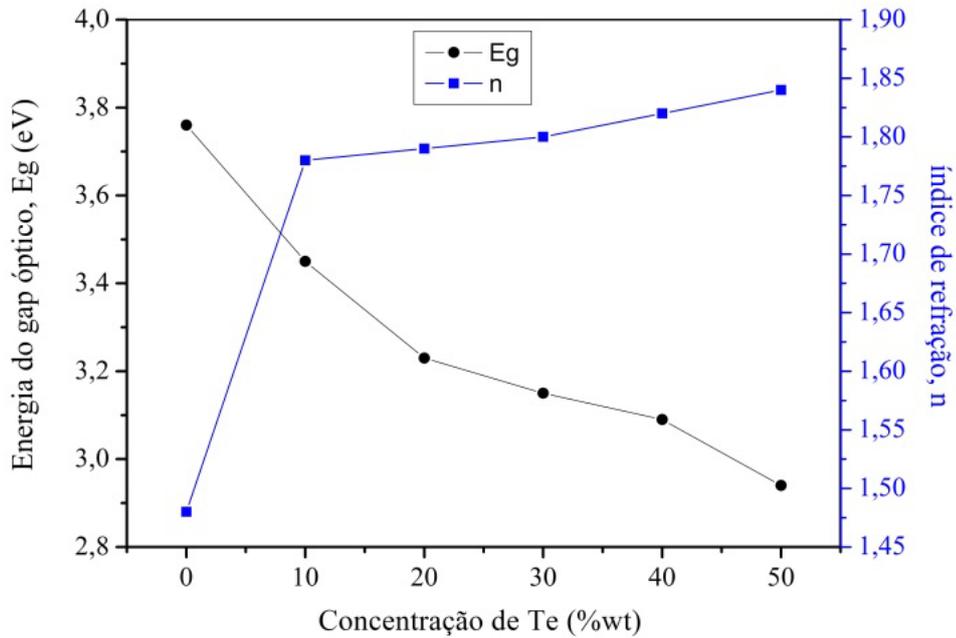
Para o sistema estudado no presente trabalho, a relação da energia do gap óptico com o índice de refração, também ocorre de maneira análoga. Quando o n aumenta a energia do gap diminui. Esta relação é demonstrada na figura 39 e 40.

Figura 39: Variação da E_g e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 5%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 40: Variação da E_g e n em função da composição de Te (wt%) para as amostras de 0 a 50%, tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A energia do gap (intervalo de energia) é a energia correspondente à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, então, se esta energia diminui a densidade eletrônica ou polarizabilidade dos íons tendem a aumentar na banda de condução. Se a polarizabilidade aumenta, o índice de refração também aumenta.

Uma maior polarizabilidade dos elétrons externos está associada à refratividade molar, a qual evidencia o papel do empacotamento iônico no controle do índice de refração do vidro.

Variações no valor do índice de refração propiciam aplicações em fibras ópticas. Fibras ópticas são constituídas por uma região central chamada núcleo e outra região ao redor do núcleo chamada de casca, cujo mecanismo de propagação da luz em seu interior se dá por reflexão interna total. Para que este processo ocorra é necessário que o índice de refração do núcleo seja maior que o da casca ^[31].

As amostras vítreas ZBT possuem variações nos valores dos índices de refração, possibilitando aplicações em fibras ópticas.

Materiais que apresentam índice de refração em torno de 2, permitem aplicações em dispositivos ópticos como dispositivos de comutação óptica, geradores de segundo harmônico, sensor de gás e amplificador Raman ^[27].

Alguns vidros obtidos no sistema vítreo ZBT possuem valores do índice de refração próximos de 2, isto potencializa estas amostras a uma variedade de aplicações ópticas. As amostras com maiores valores de índice de refração são aquelas que possuem maiores concentrações de telúrio, como ZBT40 e ZBT50, com $n= 1,82$ e $n= 1,84$, respectivamente.

5 CONCLUSÃO

Foi possível obter o sistema vítreo $70 \text{ ZnO-}30\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + xTe (wt%), sendo (x= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50) por meio da técnica fusão resfriamento.

A análise térmica mostrou que a temperatura de transição vítrea dos vidros varia com a quantidade de telúrio.

Espectros de FT-IR revelam bandas correspondentes a tetraedros de ZnO, TeO₃, TeO₆, BO₃, BO₄, confirmando a presença de todos os elementos na matriz, bem como a presença de óxidos de telúrio a partir do telúrio metálico utilizado no processo fusão dos vidros. Uma análise estrutural por meio de espectroscopia Raman e FT-IR indica a presença de oxigênios não ponteáveis (NBO's), que corroboram para uma maior aceitação de íons de terra-raras num processo de dopagem por exemplo. Isto possibilita aplicações como amplificadores ópticos. As características estruturais das amostras indicam que as mesmas podem ser utilizadas como matriz hospedeira para outros elementos dopantes.

Os difratogramas de Raios-X informaram que nem todas as composições possuem estrutura amorfa. Foi identificada a fase cristalina ZnB₄O₇ para as concentrações 10, 20 e 30 Te (wt%), indicando que estes são materiais vitrocerâmicos. Vitrocerâmicas são materiais promissores para aplicações em fotonica e ópticas como, como detectores de raios gama, displays fluorescentes a vácuo, emissor de luz e lasers.

Um estudo sobre a estabilidade térmica foi feito relacionando as medidas de DTA e DRX. Tratamentos térmicos foram feitos nas amostras, e a partir da técnica DTA foi possível observar que a temperatura de amolecimento das amostras é em torno de 700°C. E por DRX verificou-se que estas amostras não cristalizaram, colaborando para o estiramento de fibras ópticas.

Os espectros de absorção do sistema vítreo zinco-boro telureto mostram que as amostras são transparentes nas faixas do visível ao infravermelho próximo. A região de transparência no infravermelho, por exemplo, é interessante para aplicações em sistemas fotônicos como precursores para janelas e fibras ópticas.

O índice de refração das amostras vítreas ZBT varia de acordo com a composição do material, a concentração com 0% Te apresentou índice de refração de 1,48, enquanto que para concentração 50 % Te o índice de refração é de 1,84. Verifica-se que o telúrio provoca o aumento do n. Valores de índice de refração em torno de 2, são materiais promissores para aplicações ópticas como conversores de luz e amplificadores. Além disso, variações nos

valores do índice de refração são características importantes na fabricação de fibras ópticas, já que o núcleo deve ter este parâmetro maior que o da casca.

O sistema vítreo foi sintetizado pela técnica fusão-resfriamento, apresentando homogeneidade e transparência. Resultaram em características relevantes para diversas aplicações na área óptica. Estas características impulsionam estudos posteriores aprofundados, tanto em relação ao sistema vítreo, quanto à verificação dos potenciais de aplicações.

REFERÊNCIAS

- ¹ DOREMUS, R.; SHACKELFORD, J. **Ceramic and Glass Materials**. New York: Springer, 2008.
- ² SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2^a. ed. Alfred: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- ³ GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. W. P. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization**. Berlin: Springer, 1995.
- ⁴ IVANKOV, A.; SEEKAMP, J.; BAUHOFER, W. Optical Properties of zinc borate glasses. **Materials Letters**, v. 49, p. 209-213, June 2001.
- ⁵ AYUNI, J. N.; HALIMAH, M. K.; TALIB, Z. A.; SIDEK, H. A. A.; DAUD, W. M.; KHAMIRUL, A. W. ZAIDAN AND A. M. Optical Properties of Ternary TeO₂-B₂O₃-ZnO Glass System. **Materials Science and Engineering**, v. 17, p. 1-7, 2011.
- ⁶ PANDARINATH, M. A.; G. UPENDER, K. N. R.; BABU., D. S. Thermal, optical and spectroscopic studies of boro-tellurite glass system containing ZnO. **Journal of Non-Crystalline Solids**, India., v. 433, p. 60-67, 2016.
- ⁷ KULLBERG, A.T.G.; LOPES, A.A.S; VEIGA, J.P.B.; LIMA, M.M.R.A.; MONTEIRO, R.C.C. Formation and crystallization of zinc borosilicate glasses: Influence of the ZnO/B₂O₃ ratio. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 441, p. 79-85, 2016.
- ⁸ MAHRAZ, Z. A. S. et al. Concentration dependent luminescence quenching of Er³⁺ doped zinc boro-tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 144, p. 139-145, 2013.
- ⁹ ABDEL-BAKI, M.; EL-DIASTY, F. Role of oxygen on the properties of borate glass doped with ZnO. **Journal of Solid State Chemistry**, p. 2762-2769, 2011.
- ¹⁰ NOORAZLAN, A. M.; KAMARI, H. M.; ZULKEFLY, S. S.; MOHAMAD, D. W. Effect of Erbium Nanoparticles on Optical Properties of Zinc Borotellurite Glass System. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1-8, 2013.
- ¹¹ MAHRAZ, Z. A. S.; SAHAR, M.R.; GHOSHAL, S.K. Band gap and polarizability of boro-tellurite glass: Influence of erbium ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1072, p. 238-241, 2014.
- ¹² ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass., Canadá, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- ¹³ ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991.
- ¹⁴ GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Columbus, v. 195, p. 158-164, January 1995.

- ¹⁵ JIANG, Z.; ZHANG, Q. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. **Progress in Materials Science**, Shanghai, China, v. 61, p. 144-215, 2014.
- ¹⁶ LU, Z.P.; LIU, C.T. Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 11, p. 1-4, 2003.
- ¹⁷ KOMATSU, T.. Design and control of crystallization in oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Nakaoga, Japan, v. 428, p. 156-175, 2015.
- ¹⁸ MAROTTA, A. B., BRANDA, F. Nucleation in glass and differential thermal analysis. **Journal of Materials Science**, Napoli, Italia, v. 16, p. 341-344, 1981.
- ¹⁹ SILVA, A. D. S. Crescimento, Caracterizações e estudo de Nanocristais de ZnTe e ZnMnTe em Matrizes Vítreas. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. p. 210.
- ²⁰ TENG, Y.; SHARAFUNDEEN, K.; ZHOU, S.; JIANRONG, Q. Glass-ceramics for photonic devices. **Journal of the ceramics Society of Japan**, Japan, v. 120, n. 11, p. 458-466, 2012.
- ²¹ MATOS., I. R. M. Caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicos baseados em vidros teluretos. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012. p. 80.
- ²² HAMNABARD, Z.; KHALLHALI, Z.; SHAMSI, Q. S. A.; BAGHSHAHI, S.; MAGHSOUDIPOUR, A. Preparation, heat treatment and photoluminescence properties of V-doped ZnO-SiO₂-BAO₃ glasses. **Journal of Luminescence**, v. 132, 2012.
- ²³ STATE, Solid. Crystal structure of NaCl, ZnS (sphalerite), and ZnS (wurtzite). Disponível em: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c0/NaCl_polyhedra.png/200px-NaCl_polyhedra.png, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/21/Sphalerite_polyhedra.png/220pxsphalerite_polyhedra.png>, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png/600px-Wurtzite_polyhedra.png>. Acesso em: Dez. 2016.
- ²⁴ MASAI, H.; UENO, T.; TAKAHASHI, Y.; FUJIWARA, T. Precipitation of ZnO in Al₂O₃ - doped zinc borate glass ceramics. **Optical Materials**, p. 1980-1983, 2011.
- ²⁵ CETINKAYA, S.; AKYUZ, I.; ATAY, F. On the dual role of ZnO in zinc-borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 406-412, 2016.
- ²⁶ PAVANI, P. G.; SADHANA, K.; MOULI, V. C.. Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. **Physica B**, v. 406, p. 1242-1247, 2011.
- ²⁷ KAUR, A.; KHANNA, A.; PESQUERA, C.; GONZALEZ, F.; SATHE, V. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 864-872, 2010.
- ²⁸ XU, S.; WANG, P.; ZHENG, R.; WEI, W.; PENG, BO. Effects of alkaline-earth fluorides and OH⁻ on spectroscopic properties of Yb³⁺ doped TeO₂-ZnO-B₂O₃ based glasses. **Journal of Luminescence**, v. 140, p. 26-29, 2013.

- ²⁹ MAHRAZ, Z. A. S.; SAHAR, M.R.; GHOSHAL, S.K. Band gap and polarizability of borotellurite glass: Influence of erbium ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1072, p. 238-241, 2014.
- ³⁰ ABDEL-BAKI, M.; EL-DIASTY, F. Role of oxygen on the properties of borate glass doped with ZnO. **Journal of Solid State Chemistry**, p. 2762-2769, 2011.
- ³¹ CAETANO, M. Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er³⁺ Visando Aplicações em Fibras e Amplificadores ópticos. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2013. p. 157.
- ³² TAUC, J. States in the Gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New Jersey, U.S.A, v. 10, n. 8, p. 569-585, 1972.
- ³³ HAJER, S. S.; HALIMAH, M. K.; AZMI, Z.; AZLAN., M. N. Optical properties of zinc-borotellurite doped samarium. **Chalcogenide Letters**, v. 11, p. 553-566, 2014.
- ³⁴ COLAK, S. C.; AKYUZ, I.; ATAY, F. On the dual role of ZnO in zinc-borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 406-412, 2016.
- ³⁵ RAMAMOORTHY, R.; K.; BHATNAGAR, A. K. Effect of ZnO and PbO/ZnO on structural and thermal properties of tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 623, p. 49-54, 2015.
- ³⁶ GAAFAR; M.S.; ABD EL-AAL, N. S.; GERGES, O. W. EL-AMIR, G. Elastic properties and structural studies on some zinc-borate glasses derived from ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, p. 535-542, 2009.
- ³⁷ VOSEJPKOVÁ, K. et al. Structural studies of boron and tellurium coordination in zinc borophosphate glasses by ¹¹B MAS NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 324-329, 2012.
- ³⁸ DHANKHAR, S. ; KUNDU, R.S; PARMAR, R.; MURUGAVEL, S.; PUNIA, R.; KISHORE, N. Electronic transport and relaxation studies in bismuth modified zinc borotellurite glasses. **Solid States Sciences**, v. 48, p. 230-236, 2015.
- ³⁹ SIDEK, H.A.A.; ROSMAWATI, S.; TALIB, Z. A.; DAUD, M. K. HALIMAH AND W. M. Synthesis and Optical Properties of ZnO-TeO₂ Glass System. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, p. 1489-1494, 2009.
- ⁴⁰ ABE, Y.; ARAHORI, T.; NARUSE, A. Crystallization of Ca (PO₃)₂ glass below glass-transition temperature. **Journal of the American Society**, v. 59, n. 11-12, p. 487-490, novembro 1976.
- ⁴¹ CHRYSSIKOS, G. D.; KAPOUSIS, J. A; KAMITSOS, E. I.; PATSIS, A. P.; PAPPIN, A. J.. Lithium-sodium metaborate glasses: structural aspects and vitrification chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, n. 1-2, p. 92-105, janeiro 1994.

⁴² GRINCOURT, Y.; COPPO, D.; SOUQUET, J. L.; DUCLOT, M.. Impedance spectroscopy applied to annealing effects on glassy AgPO₃: sub T_g surface crystallisation and glass relaxation. **Physics and chemistry of glasses.**, v. 36, n. 3, p. 123-126, junho 1995.

⁴³ SOUZA, S. R. D. Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010. p. 115.

⁴⁴ RIPOLL, M. M.; MARTINEZ, C.; GARCIA BLANCO, S. The Crystal Structure of Zinc Diborate, ZnB₄O₇., Madrid, Spain, p. 672-677, 1970.

⁴⁵ TRIPATHY, S. K. Refractive indices of semiconductors from energy gaps. **Optical materials**, v. 46, p. 240-246, 2015.