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

SILVANA CASTRO LEANDRO

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

ILHA SOLTEIRA
2018

SILVANA CASTRO LEANDRO

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

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

Orientador: Professor Dr. Keizo Yukimitu

ILHA SOLTEIRA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

L437s

Leandro, Silvana Castro.
Sintese e caracterização óptica de vidros da família TeO_2 -B_2O_3 -(Bi_2O_3OU WO_3) / Silvana Castro Leandro. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
79 f. : il.

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

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

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

Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Síntese e caracterização óptica de vidros da família TeO_2-B_2O_3-(Bi_2O_3 ou WO_3)

AUTORA: SILVANA CASTRO LEANDRO
ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

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

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

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JOSÉ FERNANDO DINIZ CHUBACI
Departamento de Física Nuclear / Universidade de São Paulo - USP

Profa. Dra. ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA SILVA
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia / Universidade Federal de Uberlândia

Ilha Solteira, 30 de agosto de 2018

Dedico

Aos meus queridos pais Cícero e Anézia

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida.

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

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

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

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

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À toda minha família e amigos pelo apoio incondicional.

Meus sinceros agradecimentos à todos!

RESUMO

Vidros a base de óxidos de metais pesados (TeO_2, WO_3, Bi_2O_3) apresentam alto índice de refração, altos valores de não-linearidade óptica e alta constante dielétrica. Essas propriedades físicas possibilitam diversas aplicações, como, por exemplo, para comutação ultrarrápida em dispositivos ópticos e, exibem, quando dopados com terras raras, importantes propriedades de luminescência [1]. Vidros dos sistemas ternários $xTeO_2 – yB_2O_3 – zWO_3$ e $xTeO_2 – yB_2O_3 – kBi_2O_3$ foram preparados pelo método "melt-quenching" com x de 70 a 45%mol, y de 40 a 10%mol, z de 30 a 15%mol e k com variação de 20 a 10%mol. Introduzimos o óxido de Boro para dar maior viscosidade ao material e aumentar a estabilidade térmica. Foram obtidas amostras homogêneas e transparentes para as seguintes composições: $70TeO_2–10B_2O_3–20WO_3$, $70TeO_2–20B_2O_3–10Bi_2O_3$ e $55TeO_2 –30B_2O_3–15Bi_2O_3$. Dados de espectroscopia de IR revelaram que a rede dos vidros consiste basicamente das seguintes unidades estruturais: $[TeO_4]$, $[WO_4]$, $[WO_6]$, $[BO_4]$, $[BO_3]$ e Te-O-W para o sistema $TeO_2 – B_2O_3 – WO_3$ e de $[TeO_4]$, $[BiO_3]$, $[BiO_6]$, $[BO_4]$, $[BO_3]$ para o sistema $TeO_2 – B_2O_3 – Bi_2O_3$. Medidas de absorção óptica das amostras foram realizadas antes e após a exposição a irradiação gama em doses de 10Gy, 1kGy, 10kGy e 50kGy e forneceram valores das bordas de absorção no intervalo de 378 a 449 nm. Obtiveram-se índices de refração da ordem de $n > 2$ em 633 nm através do equipamento Interferômetro de Michelson e método do ângulo de Brewster. As energias do gap óptico (E_g) obtidas desses vidros são da ordem de ≈ 2 a 3 eV.

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

ABSTRACT

Glasses based on heavy metal oxides (TeO2, WO3, Bi2O3) have high refractive index, high values of optical nonlinearity and high dielectric constant. These physical properties enable a variety of applications, such as for ultrafast switching in optical devices and, when doped with rare earths, exhibit important luminescence [1]. Glasses in the ternary systems xTeO2–yB2O3–zWO3 and xTeO2–yB2O3–kBi2O3 were prepared from melt quenching method with x from 70 to 45 mol%, y from 40 to 10 mol%, z from 30 to 15 mol% and k with variation from 20 to 10 mol%. We introduce the Boron oxide to give a higher viscosity to the material, ie, higher thermal stability. Homogeneous and transparent samples were obtained for the following compositions: 70TeO2–10B2O3–20WO3, 70TeO2–20B2O3–10Bi2O3 and 55TeO2 – 30B2O3–15Bi2O3. FTIR spectroscopy data revealed that the glass basically consists of the following structural units: [TeO4], [WO4], [WO6], [BO4], [BO3] and Te-O-W to the system TeO2–B2O3–WO3 and [TeO4], [BiO3], [BiO6], [BO4], [BO3] to the system TeO2–B2O3–Bi2O3. Optical absorption measurements of the samples were performed before and after exposure to gamma irradiation at doses of 10Gy, 1kGy, 10kGy and 50kGy and provided absorption edge values in the range of 378 to 449 nm. Were obtained refractive index of the order of n> 2 at 633 nm through the equipment Michelson´s Interferometer and Brewster's angle method. The optical gap energies obtained from these glasses are of the order of ≈ 2 to 3 eV.

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

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- RELAÇÃO ENTRE VOLUME E TEMPERATURA DE LÍQUIDOS E LÍQUIDOS SUPER RESFRIADOS 16
FIGURA 2 - ESQUEMA BIDIMENSIONAL DA (A) ESTRUTURA CRISTALINA E (B) ESTRUTURA NÃO CRISTALINA DO DIÓXIDO DE SILÍCIO. 17
FIGURA 3- SUSCEPTIBILIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR EM FUNÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR PARA VÁRIOS TIPOS DE MATRIZES VÍTREAS. 19
FIGURA 4- UNIDADES ESTRUTURAIS DE ÓXIDO DE TELÚRIO. AS SETAS INDICAM A DIREÇÃO DO PAR DE ELÉTRONS ISOLADOS DO ÁTOMO DE TE. 20
FIGURA 5- ESTRUTURA DAS REDES A) A-TEO2 E B) B-TEO2 NO PLANO XY 20
FIGURA 6- TIPOS DE UNIDADES ESTRUTURAIS EM VIDROS TELURETOS 21
FIGURA 7- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA TeO_2-B_2O_3. A REGIÃO G NÃO APRESENTA SEPARAÇÃO DE FASES, ENQUANTO A REGIÃO S POSSUI ALTA TENDÊNCIA A IMISCIBILIDADE. 23
FIGURA 8- MODELO DA REDE DE VIDRO BINÁRIO DE ÓXIDO DE TELÚRIO E TUNGSTÊNIO. AS SETAS INDICAM QUEBRA DA LIGAÇÃO. 24
FIGURA 9: ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DO GAP DE ENERGIA E_G. 25
FIGURA 10- ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE SEMICONDUTORES EM FUNÇÃO DO GAP ÓPTICO 26
FIGURA 11- ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DO GAP ÓPTICO. UMA COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS RESULTADOS EMPÍRICOS. 27
FIGURA 12: ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR EM FUNÇÃO DO GAP DE ENERGIA E_G. 28
FIGURA 13: SUSCEPTIBILIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR EM FUNÇÃO DA POLARIZABILIDADE 31
FIGURA 14- À ESQUERDA UMA AMOSTRA COM ESTRIAS E À DIREITA UMA AMOSTRA LIVRE DE ESTRIAS. 32
FIGURA 15- ESQUEMA DE UM TUBO EMISSOR DE RAIOS X. 34
FIGURA 16: FÓTON DE RAIOS X DE RADIAÇÃO DE FREAMENTO 35
FIGURA 17- REPRESENTAÇÃO DE UM PLANO DE ÁTOMOS 36
FIGURA 18- DIAGRAMA DE AQUECEDORES DE UM SISTEMA TÉRMICO DIFERENCIAL (DSC) 37
FIGURA 19- FAIXA DE PREDOMINÂNCIA DOS TIPOS DE INTERAÇÃO DE FÓTONS COM A MATÉRIA. 43
FIGURA 20- REPRESENTAÇÃO DAS FRANJAS DE INTERFERÊNCIA 45
FIGURA 21- DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO ATRAVÉS DO INTERFERÔMETRO DE MICHELSON 46

FIGURA 22: ÂNGULO DE BREWSTER OU ÂNGULO DE POLARIZAÇÃO 47
FIGURA 23 –EDX DA AMOSTRA 45T40B15W QUE APRESENTOU SEPARAÇÃO DE FASE. 50
FIGURA 24- AMOSTRAS PRODUZIDAS. NA PRIMEIRA LINHA AMOSTRAS IRRADIADAS COM RADIAÇÃO GAMA DE 50KGY. 53
FIGURA 25- DIAGRAMAS TERNÁRIOS DAS AMOSTRAS PREPARADAS. 54
FIGURA 26- DRX DAS AMOSTRAS VÍTREAS 55
FIGURA 27- DRX DA AMOSTRA 70T10B20BI 56
FIGURA 28- DRX DAS AMOSTRAS VÍTREAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A TEMPERATURA DE 480°C POR 20 MINUTOS 57
FIGURA 29- ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DO SISTEMA $xTeO_2 - yB_2O_3 - kBi_2O_3$ NO INTERVALO DE 1500 – 400 CM^{-1}. 58
FIGURA 30- ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DO SISTEMA $xTeO_2 - yB_2O_3 - zWO_3$ NO INTERVALO DE 1400 – 500 CM^{-1}. 59
FIGURA 31- COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE 55T30B15BI, COMO PRODUZIDA E APÓS IRRADIAÇÃO DE 50KGY, NO INTERVALO DE 1500 – 400 CM^{-1}. 61
FIGURA 32- DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE ABSORÇÃO ATRIBUÍDOS AOS GRUPOS BO_3 DA AMOSTRA DE 55T30B15BI ANTES E DEPOIS DA IRRADIAÇÃO GAMA 62
FIGURA 33- COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE 70T20B10BI, COMO PRODUZIDA E APÓS IRRADIAÇÃO DE 50KGY, NO INTERVALO DE 1500 – 400 CM^{-1}. 62
FIGURA 34- DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE ABSORÇÃO ATRIBUÍDOS AOS GRUPOS BO_3 DA AMOSTRA DE 70T20B10BI ANTES E DEPOIS DA IRRADIAÇÃO GAMA. 63
FIGURA 35 - COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE 70T10B20W, COMO PRODUZIDA E APÓS IRRADIAÇÃO DE 50KGY, NO INTERVALO DE 1400 – 500 CM^{-1}. 63
FIGURA 36- DSC DAS AMOSTRAS 64
FIGURA 37 – DSC DA AMOSTRA 45T40B15W E A RESPECTIVA DERIVADA. 65
FIGURA 38 - DSC DA AMOSTRA 70T10B20W E A RESPECTIVA DERIVADA. 65
FIGURA 39- DSC DA AMOSTRA 70T20B10BI E A RESPECTIVA DERIVADA. 66
FIGURA 40- DSC DA AMOSTRA 55T30B15BI E A RESPECTIVA DERIVADA. 66
FIGURA 41- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS AMOSTRAS 68
FIGURA 42: ESPECTRO PRÓXIMO A BORDA DE ABSORÇÃO (390 – 700 NM) ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO À VÁRIAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T10B20W. 69
FIGURA 43: ESPECTRO PRÓXIMO A BORDA DE ABSORÇÃO (340 – 750 NM) ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO À VÁRIAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T20B10BI. 70

FIGURA 44: ESPECTRO PRÓXIMO A BORDA DE ABSORÇÃO (330 – 750 NM) ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO À VÁRIAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 55T30B15BI.....71
FIGURA 45: CURVAS DE $(\alpha\hbar\Omega)^{1/2}$ VERSUS ENERGIA DO FÓTON DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO A IRRADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T10B20W.....72
FIGURA 46: CURVAS DE $(\alpha\hbar\Omega)^{1/2}$ VERSUS ENERGIA DO FÓTON DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO A IRRADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 70T20B10BI.....72
FIGURA 47: CURVAS DE $(\alpha\hbar\Omega)^{1/2}$ VERSUS ENERGIA DO FÓTON DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO A IRRADIAÇÃO GAMA DA AMOSTRA 55T30B15BI.....73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR, GAP DE ENERGIA, ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR E CRITÉRIO DE METALIZAÇÃO. 29
TABELA 2- COMPOSIÇÃO DE TODAS AS AMOSTRAS PRODUZIDAS 49
TABELA 3: BANDAS OBSERVADAS NA SÉRIE TeO_2-B_2O_3-BI_2O_3 DE ACORDO COM A FIGURA 20. 58
TABELA 4: BANDAS OBSERVADAS NA SÉRIE TeO_2-B_2O_3-WO_3 DE ACORDO COM A FIGURA 23.. 60
TABELA 5: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_G), TEMPERATURA DE INÍCIO DE CRISTALIZAÇÃO (T_X), TEMPERATURA DE PICO DE CRISTALIZAÇÃO (T_C) E TEMPERATURA DE FUSÃO (T_M). 67
TABELA 6- PORCENTAGEM DE MASSA DAS AMOSTRAS NAS TEMPERATURAS DE 800, 900 E 990°C EM RELAÇÃO A MASSA INICIAL. 68
TABELA 7: COMPRIMENTO DE ONDA DE CORTE ΛC (NM) E E_{OPT} (EV) DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS A IRRADIAÇÃO 71
TABELA 8: ÍNDICE DE REFRAÇÃO (N) DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS A IRRADIAÇÃO DE 50 KGY 73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

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

LISTA DE SÍMBOLOS

$\mathbf{T_g}$	temperatura de transição vítrea
$\mathbf{T_x}$	temperatura de cristalização
$\mathbf{T_m}$	temperatura de fusão
S	estabilidade térmica
$\mathbf{K_g}$	tendência de formação do vidro
dPa	decipascal
$\boldsymbol{\chi}$	susceptibilidade óptica não linear
esu	unidades eletrostáticas
Å	Angstrom
$\mathbf{V_c}$	Volume molar do cristal
$\mathbf{V_v}$	Volume molar do vidro
$\boldsymbol{n}$	índice de refração
$\boldsymbol{\lambda}$	comprimento de onda
$\mathbf{E_g}$	energia do gap óptico
$\boldsymbol{R_m}$	refratividade molar
$\boldsymbol{V_m}$	volume molar
$\boldsymbol{n_0}$	índice de refração linear
P	polarização
$\boldsymbol{D}$	deslocamento elétrico
$\boldsymbol{E}$	campo elétrico
$\boldsymbol{\epsilon}$	permissividade do material
$\boldsymbol{\epsilon_0}$	permissividade no vácuo
κ	constante dielétrica
$\mathbf{x_i}$	comprimento de difusão
t_i	duração da fusão
$\boldsymbol{\nu}$	frequência
$\mathbf{C_p}$	capacidade térmica
$\boldsymbol{A}$	absorbância

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

SUMÁRIO

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

1 INTRODUÇÃO

1.1 Vidros

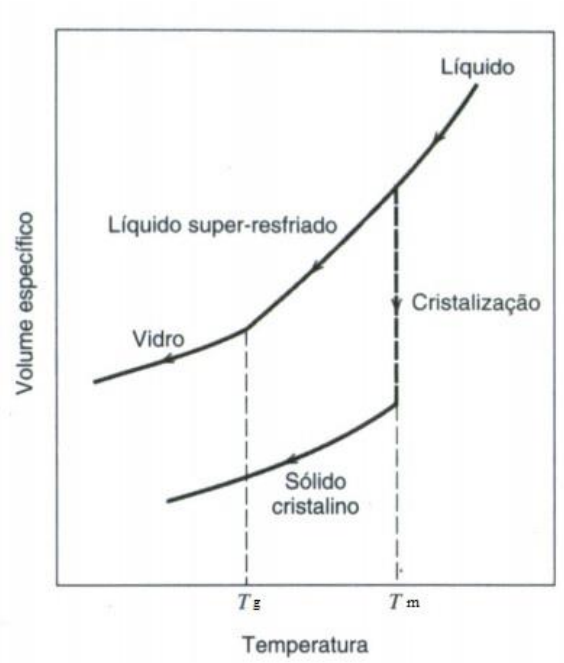
Os vidros são utilizados em diversas aplicações devido a sua elevada resistência mecânica, térmica e química em comparação a outros materiais, sendo um material promissor na área tecnológica. Podemos citar aplicações em, por exemplo, optoeletrônica, multimídia, processamento de sinais e geração de energia.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

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

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

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

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



Fonte: [5]

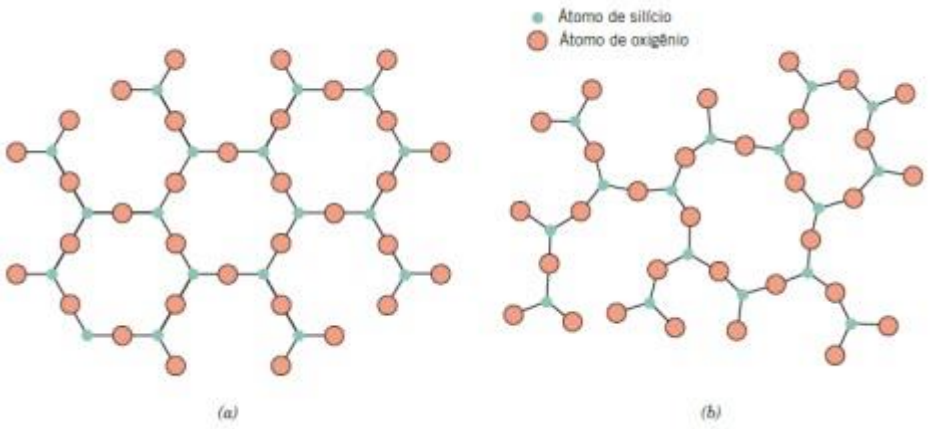
As propriedades físicas de um vidro podem ser caracterizadas também por sua viscosidade. Quanto maior o aumento na viscosidade do material fundido com a diminuição da temperatura, maior é a tendência de vitrificação; caso contrário existe a tendência a cristalização. Vidros fabricados com diferentes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

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

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

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

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



Fonte: [5]

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

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

Os objetivos deste trabalho são: (i) sintetizar os vidros dos sistemas ternários $xTeO_2 - yB_2O_3 - zWO_3$ e $xTeO_2 - yB_2O_3 - kBi_2O_3$ em diferentes proporções, verificando quais as melhores composições a fim de obter amostras com alta qualidade óptica; (ii) caracterizar suas propriedades estruturais e ópticas; (iii) investigar as alterações nas propriedades ópticas antes e depois da exposição à radiação gama; (iv) estabelecer uma comparação entre as matrizes com diferentes componentes e (v) estabelecer possíveis aplicações para essas matrizes vítreas.

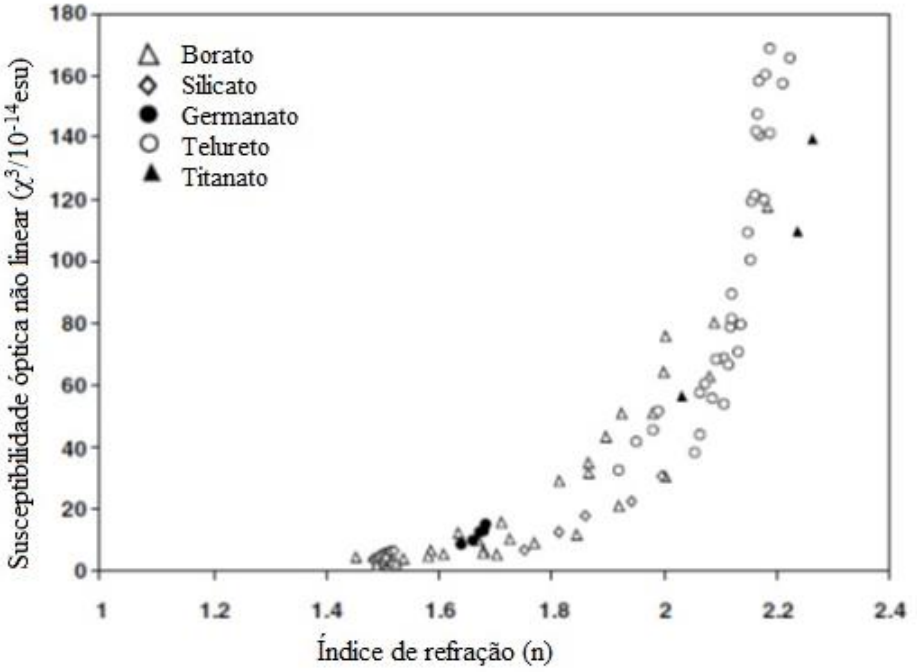
1.2 Vidros teluretos

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

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

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

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



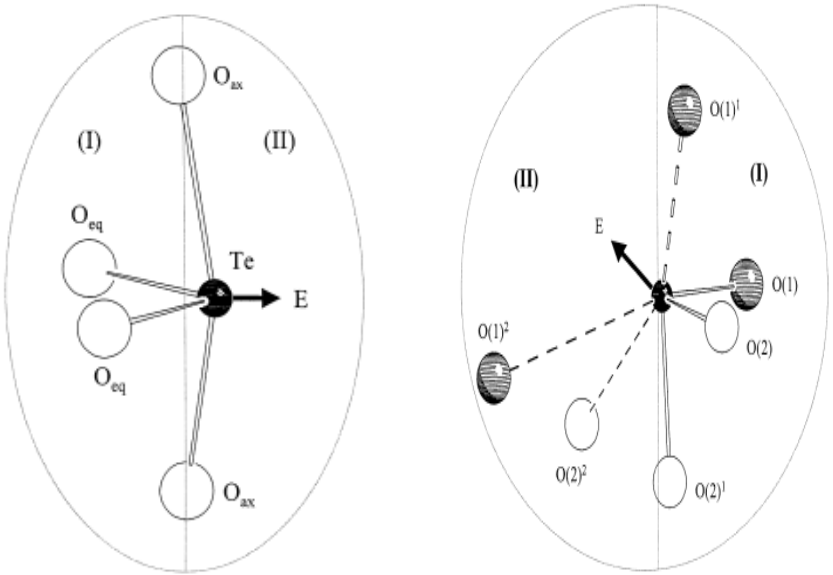
Fonte: [9].

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

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

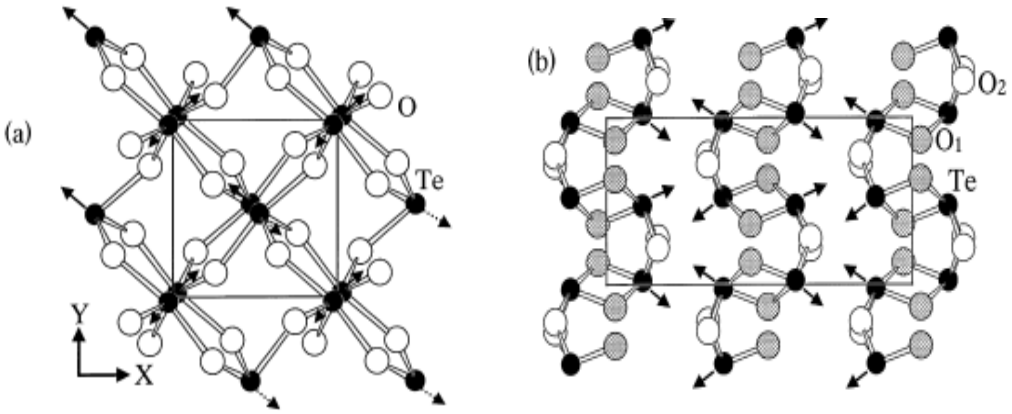
vidros teluretos estão diretamente relacionadas com a localização e interação dos pares de elétrons isolados dentro dos poliedros de coordenação.

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



Fonte: [11]

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

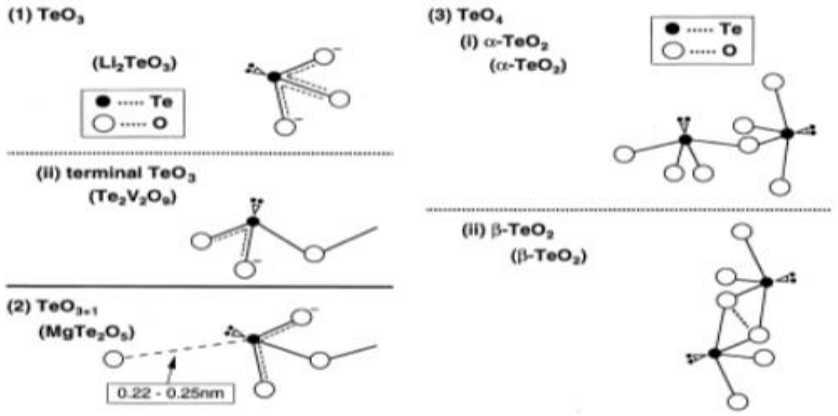


Fonte: [12]

O dióxido de telúrio (TeO_2) cristalino tem duas formas polimórficas: α-TeO_2 tetragonal, e β-TeO_2 ortorrômbica, apresentadas na Figura 5 (a) e (b) respectivamente. O TeO_2 é o óxido de telúrio mais estável, com ponto de fusão em 733°C; é considerado um formador vítreo condicional, necessitando geralmente de um modificador tal como óxido de metal alcalino, alcalino terroso, metal de transição ou um outro formador. Vidros teluretos mostraram um

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

Figura 6- Tipos de unidades estruturais em vidros teluretos



Fonte: [13]

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

A presença de um modificador ocasiona a quebra do compartilhamento de arestas, já que essa propriedade que introduz rigidez na rede, e possibilita assim a formação do vidro. Um óxido modificador é capaz de quebrar uma fração das ligações, no caso, o átomo de oxigênio tem a função de quebrar a ligação das arestas. Nos vidros teluretos os átomos modificadores desempenham um papel ainda mais importante - a variação da própria unidade estrutural [14]. A adição de óxidos alcalinos causa alteração na coordenação dos átomos de TeO_4 trigonal bi pirâmides para TeO_3 trigonal pirâmides. Os vidros teluretos são feitos de uma mistura de TeO_4,

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

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

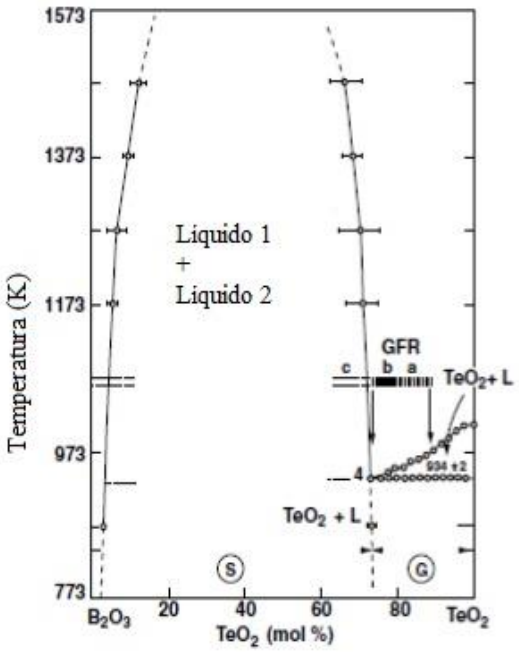
O espectro no infravermelho do TeO_2 cristalino é dominado por duas bandas principais, a primeira é uma banda larga em 650-660 cm^{-1} e a outra é uma banda estreita em 775 cm^{-1}. Nos espectros de vidros de telureto, a banda a 650 cm^{-1} aparece mais ampla, devido à sua estrutura desordenada, o que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

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

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

Os vidros multicomponentes podem ser considerados como soluções nas quais não ocorrem combinações definidas. Um exemplo da imiscibilidade é apresentado para o sistema binário TeO_2-B_2O_3 na Figura 7.

Figura 7- Diagrama de equilíbrio de fases do sistema TeO_2-B_2O_3. A região G não apresenta separação de fases, enquanto a região S possui alta tendência a imiscibilidade.



Fonte: [16]

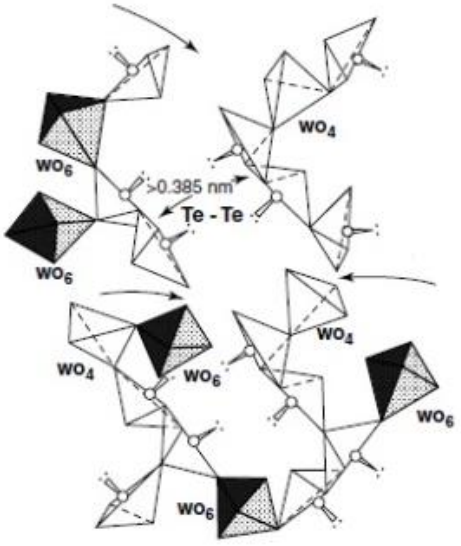
O sistema TeO_2-B_2O_3 possui uma ampla região de separação de fases. Foram realizados estudos para a investigação da formação de vidro e equilíbrio de fases do sistema e propriedades ópticas e estruturais de vidros borotelurito. A região de separação de fases foi investigada como fases transparentes e opacas, a fim de identificar diferentes características das fases existentes nesta região [17].

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

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

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

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



Fonte: [21]

Metais pesados com orbital d vazio, tal como o bismuto podem ser incorporados em vidros teluretos. Recentemente, o interesse de pesquisa em vidros de óxido de bismuto aumentou devido à sua propriedade óptica não linear e também devido a potencial substituição do chumbo. O óxido de bismuto (Bi_2O_3) é considerado um formador condicional, contudo melhora as propriedades físicas e ópticas do vidro [22], sendo observado em dois estados de oxidação. O íon Bi^{3+} tem alta polarizabilidade [23] [24] devido ao par de elétrons isolados $6s^2$, e atua como modificador da rede (doador). O íon Bi^{5+} atua como um formador na rede (receptor) [25] [26].

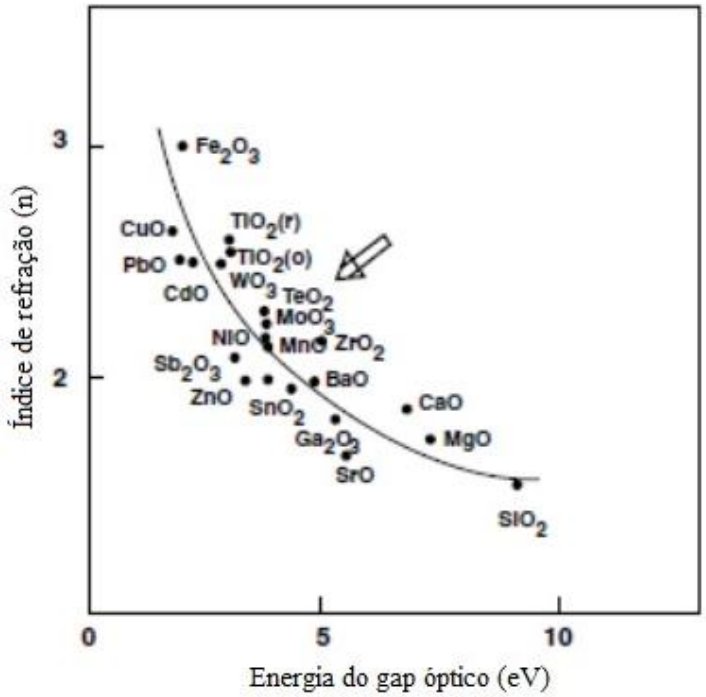
1.3 Índice de refração

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

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

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

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

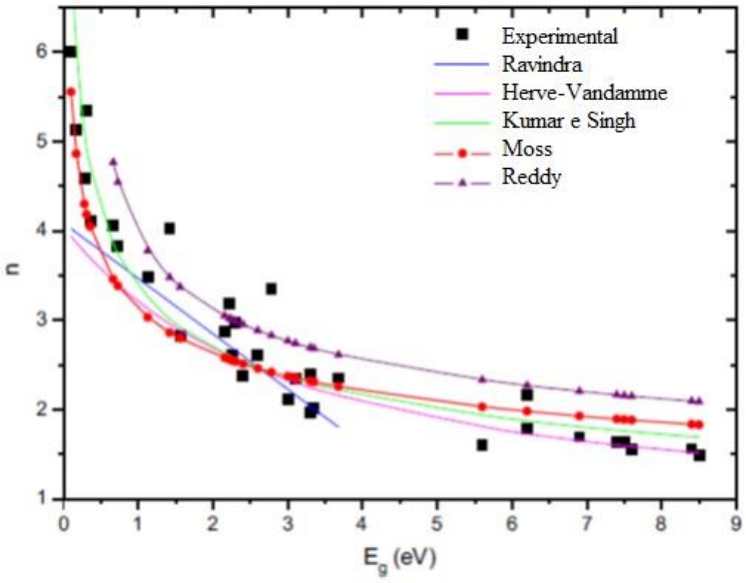


Fonte: Dimitrov (1996) [27]

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

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

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



Fonte: Tripathy (2015) [28]

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

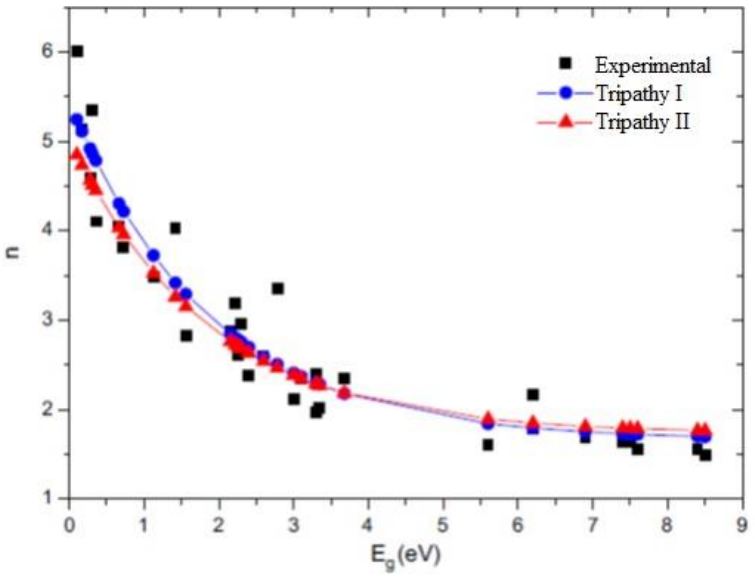
$$n = n_0 + n_1 e^{-\frac{E_g}{\mu}} \tag{2}$$

e

$$n = n_0\left[1 + \alpha e^{-\beta E_g}\right] \tag{3}$$

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

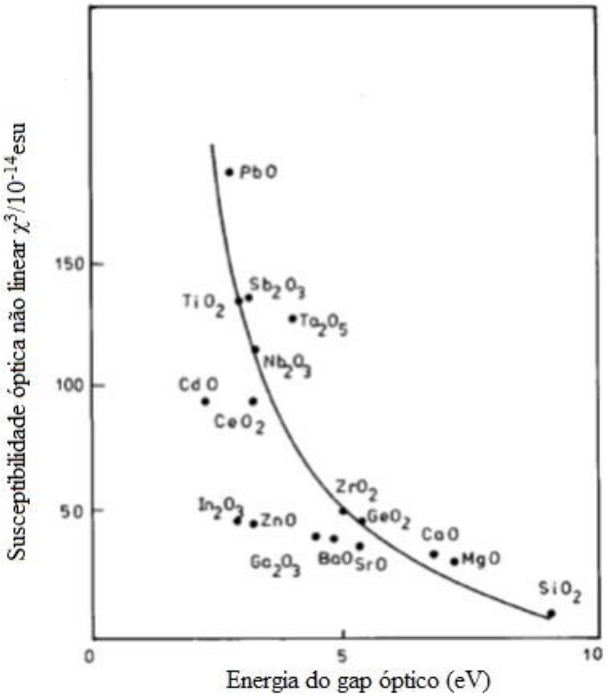
Figura 11- Índice de refração em função do gap óptico. Uma comparação entre os dados experimentais e os resultados empíricos.



Fonte: Tripathy (2015) [28]

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

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



Fonte Dimitrov (1996) [27].

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

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

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

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

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

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

Óxido	Índice de refração (n)	Energia do gap (eV)	Índice de refração não linear $n_2\times10^{14}$ (esu)	Critério de metalização	
				$1-(n_0^2-1)/(n_0^2+2)$	$(E_g/20)^{1/2}$
Li_2O	1.644	...	30.6	0.64	...
CuO	2.63	1.95	...	0.34	0.31
MgO	1.736	7.30	29.8	0.60	0.60
CaO	1.838	6.80	32.4	0.56	0.58
SrO	1.810	5.30	35.1	0.57	0.51
BaO	1.980	4.80	39.0	0.51	0.49
ZnO	2.008	3.40	42.8	0.50	0.41
CdO	2.49	2.30	95.2	0.37	0.34
B_2O_3	1.64	...	4.8	0.64	...
Al_2O_3	1.760	...	16.9	0.59	...
Ga_2O_3	1.952	4.40	40.9	0.52	0.47
In_2O_3	...	2.80	43.3	...	0.37
Sc_2O_3	...	5.40	...	...	0.52
Y_2O_3	1.92	...	27.1	0.53	...
$SiO_2(q)$	1.544	9.05	9.8	0.69	0.67
GeO_2	1.65	5.40	45.0	0.64	0.52
SnO_2	1.997	3.80	...	0.50	0.44
PbO	2.51	3.80	185.0	0.36	0.37
$TiO_2(a)$	2.554			0.35	
		3.00	132.0		0.39
$TiO_2(r)$	2.616			0.34	
ZrO_2	2.12	5.00	49.3	0.46	0.50
CeO_2	...	3.20	93.7	...	0.40
Sb_2O_3	2.087	3.25	134.4	0.47	0.40
Bi_2O_3	...	2.80	54.5	...	0.37
V_2O_5	...	2.80	...	...	0.37
Nb_2O_5	...	3.40	114.4	...	0.41
Ta_2O_5	...	4.0	127.8	...	0.45
TeO_2	2.27	3.79	...	0.42	0.44
MoO_3	2.21	3.80	...	0.44	0.44
WO_3	2.50	2.70	...	0.36	0.37
MnO	2.16	3.80	...	0.45	0.44
Fe_2O_3	3.01	2.0	...	0.27	0.32
CoO	...	2.70	...	...	0.37
NiO	2.1818	3.80	...	0.44	0.44

Fonte: [27].

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

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

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

$$D = \epsilon E \tag{6}$$

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

$$D = \epsilon_0 E + P \tag{7}$$

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

$$\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{8}$$

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

$$n = \sqrt{\kappa} \tag{9}$$

assim podemos escrever

$$n^2 - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \tag{10}$$

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

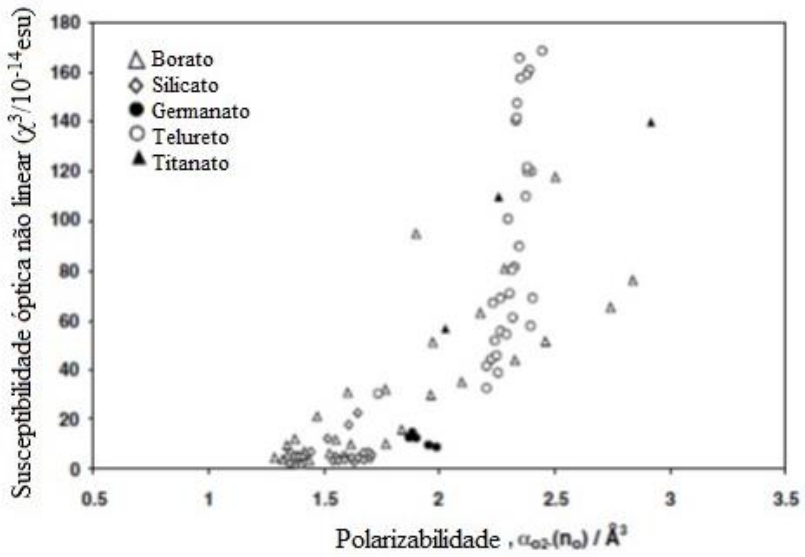
$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \cdots \tag{11}$$

e

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

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

Figura 13: Susceptibilidade óptica não linear em função da polarizabilidade



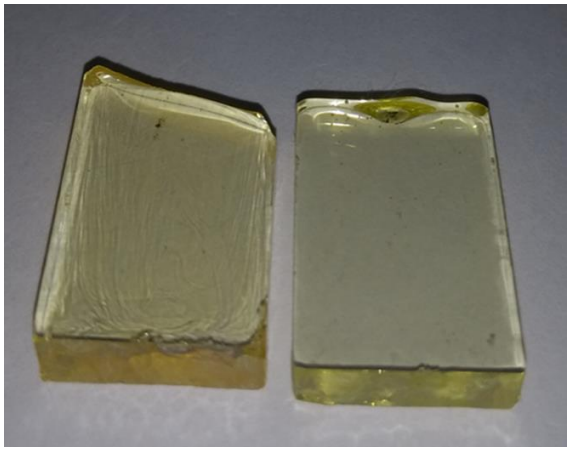
Fonte: [9]

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

1.4 Defeitos em vidros

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

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



Fonte: Próprio autor.

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

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

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

$$x_i = c_i t_i^{1/2} \tag{13}$$

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

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

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

5 CONCLUSÃO

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

[1] KESHAVAMURTHY, K. Europium-doped boro-bismuth-tellurite glasses for multicolor phosphor applications. *Can. J. Phys.,* Ottawa, v. 94, p. 188-191, 2016.

[2] EL-MALLAWANY, R. A. H. *Tellurite glasses handbook*: physical properties and data. Boca Raton: CRC, 2002.

[3] ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. New York: Cambridge University Press, 1991.

[4] ZHOU, Y. Characterization of new tellurite glasses and crystalline phases in the TeO2–PbO–Bi2O3–B2O3 system. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 386, 2014.

[5] CALLISTER JR., W. *Materials science and engineering*: an Introduction. 7th ed. New York: J.Wiley, 2007.

[6] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc,* Easton, v. 54, p. 3841-3851, 1932.

[7] SESHADRI, M. Optical characterization, infrared emission and visible up-conversion in Er3+ doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 402, p. 141-148, 2014.

[8] WANG, C. Empirical relation between the linear and the third-order nonlinear optical susceptibilities. *Physical Review B,* New York, v. 2, p. 2045-2048, 1970.

[9] DIMITROV, V. Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 249, p. 160-179, 1999.

[10] ARAÚJO, C. B. Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. *Rep. Prog. Phys.,* Bristol, v. 79, p. 1-30, 2016.

[11] CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: g-TeO2. *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* New York, v. 61, p. 1499–1507, 2000.

[12] MIRGORODSKY, A. P. Dynamics and structure of TeO2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new g- and d-phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* New York, v. 61, p. 501-509, 2000.

[13] SAKIDA, S. Part 1. 125Te NMR study of tellurite crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids,* v. 243, p. 1-12, 1999.

[14] ALY, K. Effect of WO3 on the glass transition and crystallization kinetics of borotellurite glasses. *Philosophical Magazine,* London, p. 1-13, 2010.

[15] SHALTOUT, I. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. *Phys. chem solids,* New Yok, v. 57, p. 1223-1230, 1996.

[16] BURGER, H. Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO2-B2O3 system. *Journal of Materials Science,* Norwell, v. 19, p. 403-412, 1984.

[17] YARDIMCI, D. Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO2-B2O3 system. *Materials Chemistry and Physics,* Lausanne, v. 137, p. 999-1006, 2013.

[18] EDUKONDALU, A. Vibrational spectra and structure of mixed alkali borotungstate glasses: evidence of mixed alkali effect. *Vibrational Spectroscopy,* Amsterdam, v. 71, 2014.

[19] SADDEEK, Y. Effect of B2O3 on the structure and properties of tungsten-tellurite glasses. *Philosophical Magazine,* London, v. 89, p. 41-54, 2009.

[20] SAYYED, M. Variation of energy absorption and exposure buildup factors with incident photon energy and penetration depth for boro-tellurite (B2O3-TeO2) glasses. *Radiation Physics and Chemistry,* Oxford, v. 130, p. 335-342, 2017.

[21] KOZHOKHAROV, V. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. *Polyhedron,* New Yok, v. 5, p. 771, 1986.

[22] AZURAIDA, A. Comparative studies of bismuth and barium boro-tellurite glass system: structural and optical properties. *Chalcogenide Letters,* [S. l.], v. 12, p. 497-503, 2015.

[23] KAUR, A. B-O and Te-O speciation in bismuth tellurite and bismuth borotellurite glasses by FTIR, B MAS-NMR and Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 470, p. 16-26, 2017.

[24] ZHAO, G. Properties and structures of Bi2O3-B2O3-TeO2 glass. *J. Mater. Sci. Technol.,* [S. l.], v. 29, 2013.

[25] ABDEL-WAHAD, F. A. Electrical conduction and dielectric properties of Bi2O3-B2O3-TeO2 glass. *J. Mater. Sci.,* Norwell, v. 49, p. 720-728, 2014.

[26] KUNDU, R. Bismuth modified physical, structural and optical properties of MID-IR transparent zinc boro-tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds,* Lausanne, v. 587, p. 66-73, 2014.

[27] DIMITROV, V. Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II. *Journal of Applied Physics,* New York, v. 79, p. 1741-1745, 1996.

[28] TRIPATHY, S. Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical Materials,* Amsterdam, v. 46, p. 240-246, 2015.

[29] RAVINDRA, N. S. V. Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Physics,* Amsterdam, v. 19, p. 603-604, 1979.

[30] HERVE, P.; VANDAMME, L. K. J. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infared Phys. Technol.,* Amsterdam, v. 35, p. 609-615, 1994.

[31] KUMAR, V.; SINGH, J. Model for calculating the refractive index of different materials. *Journal of Pure and Applied Physics,* New Delhi, v. 48, p. 571-574, 2010.

[32] MOSS, T. A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proceedings of the Physical Society. Section B,* Bristol, v. 63, p. 167-174, 1950.

[33] REDDY, R.; ANJANEYULU, S.; VISWANATH, R. Optical and electronic properties of compound semi-conductors. *Infrared Physics,* Amsterdam, v. 33, p. 385-388, 1992.

[34] DUFFY, J. Chemical bonding in the oxides of the elements: a new appraisal. *Journal of Solid State Chemistry,* Maryland Heights, v. 62, p. 145-157, 1986.

[35] WEST, G. F. Straie in fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 161, p. 52-55, 1993.

[36] JENSEN, M. Quantification of chemical striae in inorganic melts and glasses through picture processing. *J. Am. Ceram. Soc.,* Westerville, v. 93, p. 2705-2712, 2010.

[37] JENSEN, M. Effect of stirring on striae in glass melts. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 358, p. 349-353, 2012.

[38] SUBBOTIN, K. A. Fabrication of the Cr4+:LiGaSiO4 nano-glass–ceramics. *Journal of Crystal Growth,* Amsterdam, v. 328, p. 95-101, 2011.

[39] MANDAL, A. K. Preparation of homogeneous barium borosilicate glass using microwave energy. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 371-372, p. 41-46, 2013.

[40] EISBERG, R. Física quântica. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1979.

[41] OKUNO, E. Física das radiações. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

[42] IONASHIRO, M. G. *Fundamentos da termogravimetria:* análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

[43] YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. *Revista Brasileira de Física Médica,* [S. l.], p. 57-67, 2009.

[44] HALLIDAY, D. *Fundamentos de física*. Rio de Janeiro: LTC, 1995. v. 4.

[45] ANDREWS, C. L. Optics of the electromagnetic spectrum. São paulo: Prentice-Hall, 1960.

[46] WIKIVERSITY CONTRIBUTORS. *Waves in composites and metamaterials/Airy theory*. [S. l.],2018.

[47] RADA, S. Structure of TeO2 . B2O3 glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, v. 354, p. 5491-5495, 2008.

[48] GUPTA, N. Structure-property correlations in TiO2-Bi2O3-B2O3-TeO2. *Journal of Non-Crystalline Solids,* Amsterdam, p. 168-177, 2017.

[49] BERWAL, N. Physical, structural and optical characterization of silicate modified bismuth-borate-tellurite glasses. *Journal of Molecular Structure,* Amsterdam, v. 1127, p. 636-644, 2017.

[50] UPENDER, G. Infrared spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides. *Scholarly Research Exchange,* New York, p. 1-6, 2010.

[51] ARDELEAN, I. Structural investigations of CuO B2O3 Bi2O3 Glasses by means of epr and ft-ir spectroscopies. *Modern Physics Letters B,* Singapore, v. 18, n. 16, p. 803-810, 2004.

[52] URBACH, F. *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absortion of solids.* [S. l.], 1953.

[53] WAGH, A. Gamma rays interactions with Eu2O3 doped lead fluoroborate glasses. *Journal of Alloys and Compounds,* Amsterdam, v. 695, p. 2781-2798, 2017.