



Departamento de Física e Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
"Júlio de Mesquita Filho"

Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais

**Caracterização de propriedades de
vidros polarizados do sistema
 $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Paulo Rodrigues da Costa Junior

Orientador: Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

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

Ilha Solteira – SP
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

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

C837c Costa Junior, Paulo Rodrigues da.
Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema
 $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$ / Paulo Rodrigues da Costa Junior. --
Ilha Solteira : [s.n.], 2009.
109 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2009

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso
Bibliografia: p. 105-109

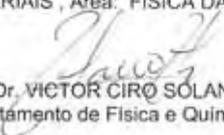
1. Vidros fosfo-boratos com titânio. 2. Polarização eletro térmica.
3. Índice de refração. 4. Íons Ti^{3+} e Ti^{4+} .

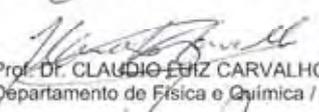
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

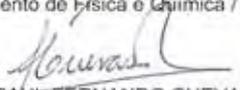
TÍTULO: Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema P2O5-B2O3-CaO-TiO2

AUTOR: PAULO RODRIGUES DA COSTA JUNIOR
ORIENTADOR: Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. RAÚL FERNANDO CUEVAS ROJAS
Faculdades Integradas do Pontal / Universidade Federal de Uberlândia

Data da realização: 27 de fevereiro de 2009.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo.

Ao professor Dr. Victor Ciro, pela atenção e dedicação como orientador ao longo deste trabalho.

A todos os professores do departamento de Física e Química, em especial aos professores Darcy Hiroe Fujii Kanda, Eudes Borges de Araújo, João Carlos Silos Morais, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Victor Ciro Solano Reynoso, Cláudio Luiz Carvalho, Edinilton Morais Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, João Manoel Marques Cordeiro, Mário Susumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Walter Katsumi Sakamoto e Washington Luiz Pacheco de Carvalho.

Aos funcionários do Departamento de Física de Química Nancy, Rosemary, Elza e Mário, pela atenção.

Às secretarias da seção de Pós-Graduação Adelaide, Maria de Fátima e Onilda pelo atendimento prestativo.

Aos técnicos de laboratório Gilberto, Mário e Levi, sempre dispostos a ajudar.

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Augusto, Cícero, Gilberto Campos, Giovana, Rudi, Élio, Cristiano, Élton, Guilherme, Anderson Maurity, Leonardo, Alaílson, Salmo, Márcio, Roberto Fujino, Reginaldo, Aline, Fabrícia, Eliza, Michael, João, Francine, Renata.

A todos os amigos e companheiros que fiz durante os anos que residi em Ilha Solteira, Danilo, Jone Dalton, Rafael Bonifácio, Amarildo, Márcia Aranha, Tia Florinda e em especial ao senhor José Correia zelado da UNESP e família, e ao senhor Noir de Jesus Aranha meu mestre de Capoeira aos quais muito me ajudaram e apoiaram enquanto nesta cidade vivi.

Aos meus Pais que sempre me incentivaram acreditando em meu potencial.

Ao meu irmão Eduardo que mesmo longe sempre esteve junto colaborando de todas as formas possíveis principalmente como exemplo de vida.

A minha noiva Marilene pelo carinho, apoio e compreensão.

E a todos que interferiram positivamente e de maneira direta ou indireta me auxiliaram.

COSTA JUNIOR, PAULO RODRIGUES. **Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$** . 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

Resumo

Estudamos o sistema $40P_2O_5 - 10B_2O_3 - (50-x)CaO - xTiO_2$, onde variou-se a composição do TiO_2 e CaO , com $x=25,20,15,10,05,03$ mol%. Neste sistema temos dois formadores de vidros, o P_2O_5 que pode incorporar na sua rede grande quantidade de Titânio e o B_2O_3 . Dois grupos de amostras foram estudados: um sem polarizar, e outro grupo submetido à polarização eletro térmica a $300^\circ C$ aplicando 1,5KV e 2,5 KV durante 60 minutos. Foram realizadas medidas de Análise Térmica diferencial e se observa que estes vidros possui transição vítrea entorno de $600^\circ C$, aumentando com maior quantidade de TiO_2 .

A evidência da polarização eletro térmica se observa nos espectros de infravermelho e Uv-Vis, nestas, as bandas de absorção correspondentes sofreram ligeiras mudanças. Para estes vidros são importantes as bandas de absorção na região visível que se estende desde 400nm até 900nm devido à existência de íons Ti^{3+} e pares $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ em estruturas de coordenação tetraedral e octaedral.

As medidas da dispersão dos índices de refração utilizando a técnica do ângulo de Brewster mostram variações conforme os comprimentos de onda. Foi avaliado o índice de refração complexo dos espectros de transmitância e refletância. A análise da parte real do índice de refração foi feita através do modelo de um único oscilador de Wemple-Didomenico que está relacionado com a dispersão normal dos vidros. Os parâmetros como energia média e energia de dispersão são baixos quando comparados com outro vidros com TiO_2 .

Os dados da absorção na forma da função dielétrica complexa foram ajustados utilizando funções gaussianas. Os resultados indicam a formação de bandas de absorção de íons Ti^{3+} com estruturas possivelmente distorcidas e de coordenação tetraedral e octaedral. Temos ainda as bandas devido à existência de pares de íons $Ti^{3+} - Ti^{4+}$ e sofrem modificações conforme a amostras polarizadas e não polarizadas.

PALAVRAS-CHAVE: vidros fosfo-boratos com titânio; polarização eletro térmica; índice de refração; íons Ti^{3+} e Ti^{4+} .

COSTA JUNIOR, PAULO RODRIGUES. **Characterization of properties of glass polarized of the system $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$** . 2009. 108 f. Dissertation (Master Degree in Materials Science)– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

Abstract

We studied the system $40 P_2O_5 - 10 B_2O_3 - (50 - x) CaO - x TiO_2$, which has varied the composition of CaO and TiO_2 , with $x = 25, 20, 15, 10, 05, 03$ mol%. In this system we have two glass formers, the P_2O_5 that can incorporate in its network great amount of titanium B_2O_3 . Two groups of samples were studied: one without polarize, and another group submitted to a thermal electric polarization by $300^\circ C$ applying 1.5 KV and 2.5 KV for 60 minutes. Measures were made of differential thermal analysis and observed that these glasses have glass transition around $600^\circ C$, increasing with a great amount of TiO_2 .

The evidence of thermal electric polarization is observed in the spectra of infrared and UV-Vis, in the corresponding absorption bands have slightly changes. For these glasses are important the absorption bands in the visible region that extends from 400nm to 900nm due to the existence of ion Ti^{3+} pairs and $Ti^{3+} - Ti^{4+}$ in co-ordination structures tetrahedral and octahedral.

The measures of dispersion of the indices of refraction using the technique of Brewster angle showed variations according to wavelengths. We evaluated the complex refractive index of the spectra of transmittance and reflectance. The analysis of the real part of the index of refraction was done by a single oscillator model of Wemple-Didomenico related to the normal dispersion of glass. The parameters such as average energy and energy dispersion are low when compared with other glasses with TiO_2 .

The data of absorption in the form of complex dielectric function were fitted using Gaussian functions. The results indicate the formation of absorption bands of ions Ti^{3+} with possibly distorted structures and coordination tetrahedral and octahedral. We have the bands due to the existence of pairs of ions $Ti^{3+} - Ti^{4+}$ and undergo changes as the samples polarized and not polarized.

KEYWORDS: glass fosfo-borates with titanium; thermal electric polarization; index of refraction; ions Ti^{3+} and Ti^{4+} .

SUMÁRIO

Capítulo I

1.1 Introdução.....	11
1.2 Íons de metais de transição.....	12
1.3 Teoria de campo Ligante.....	13
1.4 Vidros dopados com metais de transição.....	17
1.5 O Titânio em vidros.....	20
1.6 Justificativa do trabalho.....	22

Capítulo II

2.1 Vidros.....	23
2.2 A Transição vítrea.....	24
2.3 Obtenção de vidros a base óxidos.....	26
2.4 Vidros a base de Óxido de Boro e sua disposição para a formação de vidros.....	27
2.5 Vidros a base de P_2O_5 e sua disposição para a formação de vidros...29	

Capítulo III

Procedimento Experimental: materiais e métodos

3.1 Escolha do sistema vítreo.....	32
3.2 Compostos precursores do sistema estudado.....	34
3.3 Composição dos vidros.....	34
3.4 .Processo de obtenção dos vidros.....	35
3.5 Preparação das amostras para a caracterização (laminas e pó).....	37
3.6 Técnicas de caracterização empregadas.....	39
3.6.1. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	39
3.6.2.Difratometria de raios-X	40
3.6.3. Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.6.4.Espectroscopia UV-Vis.....	41
3.6.5.Determinação da Densidade.....	41
3.6.6.Índice de refração.....	42

3.6.7. Medida do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster.....	44
3.6.8 Arranjo experimental para as medidas do índice de refração pelo método do Ângulo de Brewster coleta dos dados da medição da Reflexão de luz polarizada.....	46
3.6.9 Método de avaliação dos parâmetros ópticos de amostras sólidas planas dos espectros de transmitância e reflectância a incidência normal.....	48
3.6.10 Refração molar.....	52
3.6.11 Absorção e densidade de estados em vidros.....	54
3.6.12 Avaliação experimental da energia de separação entre as bandas de valência e de condução (“gap óptico”).....	56
3.6.13 Avaliação da energia da cauda das bandas	57
3.6.14 Polarização Eletro térmica dos vidros.....	58

Capítulo IV

Resultados e discussões.

4.1 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	61
4.2 Medidas da densidade.....	63
4.3 Medidas de difração de Raio X.....	64
4.4 Polarização eletro térmica.....	65
4.5 Medidas de Infravermelho (FTIR).....	66
4.5.1 Medidas de laminas nos vidros.....	66
4.5.2 Medidas de infravermelho de amostras em pó.....	72
4.5.3 Medida de infravermelho de amostras em lâminas polidas por Reflexão Especular.....	74
4.6 Espectroscopia Ultravioleta -Visível (UVvis).....	76
4.7 Energia da banda proibida óptica e energia da cauda	79
4.7.1 Energia da banda proibida óptica.....	79
4.7.2 Energia da cauda.....	80
4.8 Índice de refração.....	81
4.9 Medidas de Transmitância e Refletância Especular a incidência quase normal, na região Uv-vis.....	81

4.10 Parâmetros das medidas de dispersão dos índices de refração, para o caso de uma dispersão normal dos vidros.	86
4.10.1 Ajuste pelo Modelo de Wemple.....	86
4.10.2 A função dielétrica complexa (parte imaginária (ϵ_2)).....	88
4.10.3 Bandas de energia dos íons de Ti utilizando a função dielétrica ϵ_2.....	91

Capítulo V

Conclusões

5.1 Medidas de Raios X.....	101
5.2 Nas Medidas Térmicas.....	101
5.3 Medidas de Infravermelho.....	101
5.4 As Medidas de UV-vis.....	102
5.5 Dispersão dos índices de refração e função dielétrica.....	102
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	104
Referências	105

CAPÍTULO I

1.1 Introdução

Para a utilização como meio óptico, os diversos materiais vítreos são amplamente requisitados, sendo que suas propriedades são cada vez mais estudadas com a finalidade de otimizar e aperfeiçoar materiais e dispositivos que disponibilizam, ou podem vir a apresentar tais propriedades.

Podendo ser utilizado como material óptico passivo ou ativo ao interagir com a luz, novos materiais e composições vítreas que possam apresentar-se como meio ativo à interação com a luz, tem sido procurado pelos pesquisadores, estudando fenômenos como modulação, amplificação e outras propriedades em relação às características iniciais da luz.

Para que o material vítreo possa ser utilizado como meio óptico ativo suas propriedades são aproveitadas mediante vários processos ópticos não-lineares. Dessa maneira, vários vidros têm sido estudados quanto a sua disponibilidade ativa conquistando aplicações como no uso de hospedeiros de íons para a geração de Laser e/ou amplificadores de fibra ótica, por exemplo, entre outros. ^[1]

Sabemos que as propriedades ópticas não-lineares em vidros são de baixa ordem limitando suas aplicações, dessa forma o estudo no sentido de elevar ao extremo essas propriedades tem sido de grande interesse a fim de aproveitar tais considerações em novas tecnologias. Algumas propriedades dos vidros como meio ativo não se apresentam naturalmente, no entanto é possível através dos processos de fusão e ajustando a composição e tratamento térmico fazê-lo apropriado para alguma aplicação.

Na tentativa de utilizar o vidro de maneira ativa, uma forma pode ser via a utilização das não linearidades ópticas, é procurar aplicações buscando composições apropriadas seja como hospedeiro de íons metálicos ou de terras raras, ou de nanocristais semicondutores, onde estes são adicionados aos vidros como dopantes da matriz vítrea hospedeira. Além disso, outra possibilidade para fazer o vidro um meio ativo independente da agregação ou não de íons ou nanocristais semicondutores como dopantes é produzir a

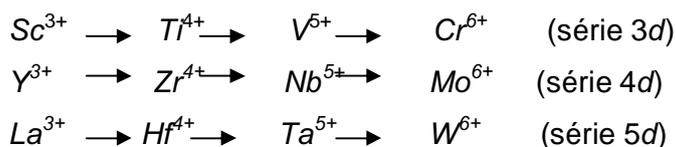
polarização dos íons constituintes. Isto pode ser feito via aplicação de altos campos elétricos AC ou DC, produzindo uma reordenação das moléculas ou íons na direção do campo aplicado. [2]

Uma possível propriedade alcançada através da polarização elétrica nos vidros pode ser a geração do segundo harmônico. Esse processo fundamenta-se em aplicar um feixe de luz de determinada frequência ω , num vidro previamente preparado para tal objetivo, obtendo na saída a dobra da frequência incidente 2ω . É possível por meio de algumas técnicas obterem esta propriedade nos vidros; uma dessas técnicas é a chamada polarização eletro térmica, que em suma, tem o objetivo de causar uma mudança na ordenação molecular do vidro para criar um campo elétrico interno permanente (congelado). [2,3]

1.2 Íons de metais de transição.

Metais de transição com alta valência e banda d vazia, apresentam pequenos valores de energia média. [4] Analisando a tabela periódica as séries dos metais de transição com bandas 3d, 4d e 5d, observamos as seguintes séries:

Tabela 1.2.1- Alguns metais de transição e seus estados de valência.



As bandas d caem progressivamente abaixo das bandas de condução s, p, reduzindo a sua energia média pelo fato de que os elementos d, não participam da ligação covalente. As bandas geradas são responsáveis pelas transições eletrônicas, sendo difícil seu estudo devido à presença de íons em diferentes estados de valência e coordenação. [4]

As tabelas 1.2.1 e 1.2.2 mostram a configuração eletrônica desses íons e os seus estados de oxidação, como também alguns elementos da primeira série desses metais e estados de valência.

Tabela 1.2.2: Elementos da primeira série dos metais de transição e estados de oxidação.^[5]

Elemento	Configuração Eletrônica	Estados de oxidação
Sc	3d14s2	(III)
Ti	3d24s2	(II), (III), (IV)
V	3d34s2	(II), (III), (IV), (V)
Cr	3d54s1	(II), (III), (IV), (V), (VI)
Mn	3d54s2	(II), (III), (IV), (V), (VI), (VII)
Fe	3d64s2	(II), (III), (IV), (VI)
Co	3d74s2	(I), (II), (III)
Ni	3d84s2	(II)
Cu	3d104s1	(I), (II), (III)
Zn	3d104s2	(II)

1.3 Teoria de campo Ligante

Para estudar a absorção e emissão destes íons o tratamento teórico adotado é o da Teoria de campo Ligante, assim chamado porque o íon metálico está submetido ao campo elétrico gerado pelos elétrons vizinhos, que é decrescente na razão $1/r^5$. Essa razão mostra que apenas os vizinhos diretamente ligados aos íons metálicos são efetivos na determinação do espectro.^[4] O tratamento teórico em questão depende essencialmente da simetria do campo local, fornecendo informações sobre as condições que os íons podem ter no vidro.

Os espectros obtidos nesses casos podem ser classificados em duas categorias bem distintas: na primeira, denominada de bandas fracas, as bandas de absorção são advindas de transições internas entre os níveis dos elétrons d do íon metálico modificado pelo campo elétrico dos vizinhos. Normalmente essas bandas são observadas em regiões de baixa energia,

números de onda de 6000 à 50000 cm^{-1} assim como também são proibidas pela regra de seleção de transição de dipolo elétrico $\Delta l = \pm 1$, conhecida como regra de Laporte.^[4] Apesar disso, quando acopladas as transições de dipolo às vibrações moleculares pode haver certa moderação nessa regra. Provocam-se com isso as transições que são responsáveis pelas bandas que ocorrem na região do visível para os vidros dopados com íons da primeira série dos metais de transição.

A próxima categoria a qual os espectros são classificados é chamada banda forte, que ocorrem quando há transferência de carga entre os ligantes, isto é, do íon metálico para os vizinhos e vice-versa. Essas bandas ocorrem essencialmente na região do ultravioleta, sendo essas de maior intensidade que a banda fraca. Essa categoria de espectros, que se engaja na banda forte, pode ocorrer também nos sistemas d^0, d^{10} como para transferência de carga entre dois átomos de mesma espécie em estados de oxidação diferentes, por exemplo $\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$.^[6]

Nos metais de transição, os orbitais d para cada elemento tem energia maior que os orbitais s no próximo valor, isto é, os orbitais $3d$ terão energia maior que os orbitais $4s$ devido à repulsão entre os elétrons nos orbitais s ser menor. As figuras 1.3.1 e 1.3.2 a seguir ilustram a forma dos orbitais s e d .

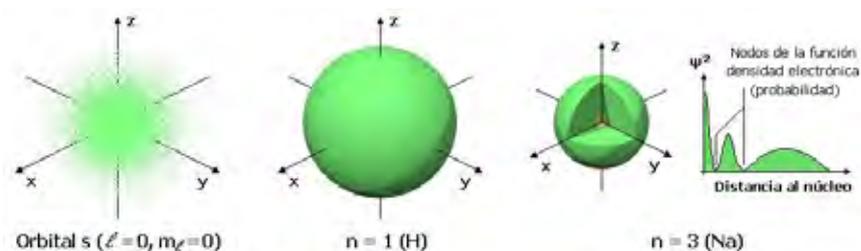


Figura 1.3.1: Ilustração dos orbitais s .^[6]

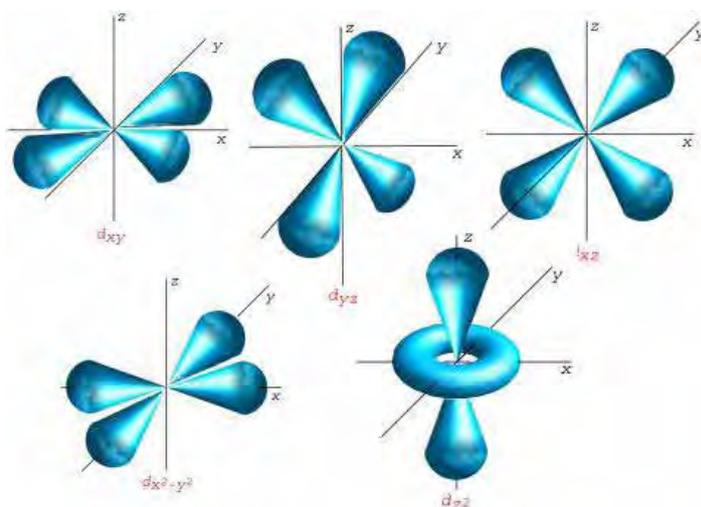


Figura 1.3.2: Ilustração dos orbitais d.^[6]

A maioria dos metais de transição apresenta a habilidade de formar íons com carga variável adotando assim diferentes estados de oxidação. A tabela 1.3.1 faz referência às configurações eletrônicas e estados de oxidação desses metais de transição.

Tabela 1.3.1: Os diferentes estados de oxidação e sua configuração eletrônica para os metais de transição.

Configuração	Íon
d^0	Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}
d^1	Ti^{3+}, V^{4+}, Mn^{6+}
d^2	V^{3+}
d^3	Cr^{3+}
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}
d^7	Co^{2+}
d^8	Ni^{2+}
d^9	Cu^{2+}
d^{10}	Cu^+

Quando introduzimos em um vidro base os íons dos metais de transição, esses íons são rodeados pelos ânions dos vizinhos mais próximos, normalmente os oxigênios denominados ligantes. Geralmente esses íons são coordenados por quatro ou seis oxigênios, conforme mostrado na figura 1.3.3.

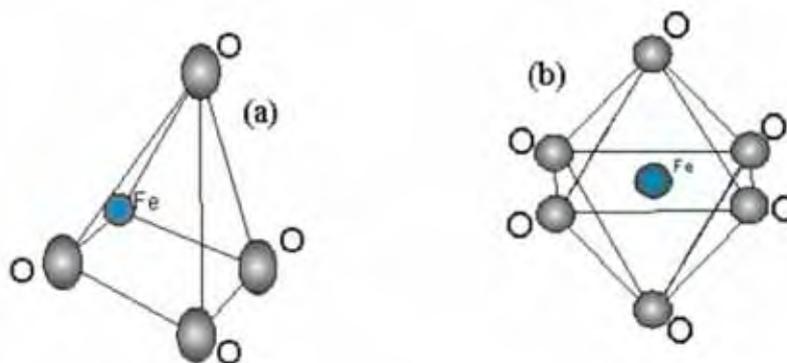


Figura 1.3.3: Coordenação dos cátions dos metais de transição em vidros. (a) Coordenação tetraédrica e (b) Coordenação octaédrica. ^[6]

Os tipos de arranjos, no caso os tetraédricos e os octaédricos, proporcionam uma minimização da energia de repulsão entre as camadas eletrônicas dos íons. A inserção de um íon isolado na estrutura do material provoca a separação dos níveis de energia em novos níveis.

Os novos estados eletrônicos e suas possíveis transições caracterizam as absorções decorrentes. As diferenças de energia entre os novos estados são dependentes da intensidade das interações com o campo ligante (átomos, íons ou moléculas diretamente ligados ao íon metálico).

As interações do campo ligante dependem da simetria em que o íon se encontra, portanto será analisado como ficam os orbitais *d* perante uma simetria octaédrica (principal simetria dos complexos com metais de transição) e tetraédrica. ^[7]

Inicialmente vamos considerar um caso mais simples: um íon metal de transição tendo um único elétron na camada *d*, como no Ti^{3+} . No íon livre, o elétron pode ocupar qualquer um dos cinco orbitais *d*, pois todos são degenerados. Em casos de degeneração desse tipo, a escolha de orbitais não é única, pois dada qualquer série apropriada de cinco orbitais, podemos combiná-los de diversas formas, obtendo-se cinco novos orbitais, mutuamente independentes e igualmente admissíveis. Desde modo a escolha de uma série

adequada de cinco funções reais que satisfaçam a equação de Schrödinger se torna muito complexa. A principal dificuldade está em encontrar ou escolher cinco funções que sejam independentes e que tenham a mesma configuração. Partindo desse pressuposto, é mais conveniente manter a independência das funções de onda através da introdução do orbital d_z^2 , que possui configuração diferente dos orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_x^2 - y^2$, o qual estão ilustrados na figura 1.3.2.^[5]

Os ligantes sempre apresentam uma carga negativa em torno do íon central, como podemos ver na figura 1.3.3. Sendo assim o elétron tenderá a evitar alguns orbitais de acordo com estudos voltados à essa temática.^[5] Observou-se que o efeito de um campo tetraédrico e de um octaédrico são semelhantes, ocorrendo casos de degenerescência devido à simetria com alguns orbitais. Na figura 1.3.4 observa-se um esquema representando os níveis de energia para o íon livre, num ligante octaédrico e tetraédrico:



Figura 1.3.4: Níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico e tetraédrico.

Atentando que os rótulos e_g e t_{2g} são utilizados para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa simetria octaédrica é e e t_2 para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa simetria tetraédrica. A origem dessa notação procede da Teoria de Grupo^[7].

Cada um dos íons d^x possuem configurações eletrônicas distintas, ocorrendo separações entre níveis de energia. Essas separações podem ser analisadas através dos estudos dos espectros de absorção eletrônica dos íons metálicos em seus compostos coordenados de acordo com a simetria em que se encontram.

1.4 Vidros dopados com metais de transição

A introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta destes

materiais.^[5] Pode ser obtida uma larga emissão e alto ganho no visível e infravermelho próximo.

Para a procura de aplicações as propriedades ópticas não lineares dos vidros de metais de transição pode ser correlacionada com parâmetros mensuráveis dos vidros pela utilização do modelo de Wemple^[8,9] e da teoria de orbitais moleculares de E. Lines.^[10] As teorias de uma resposta não linear em vidros são semi empíricas e unicamente relacionadas a resposta eletrônica não harmônica associado com os íons individuais. M. E. Lines introduziu o conceito de teoria de ligação de orbitais o qual leva a uma representação semi - quantitativa da resposta não linear em matérias opticamente semitransparentes com funções de parâmetros mensuráveis tais como valência formal, comprimento de ligação, raio iônico, etc.^[10]

A teoria de orbitais na sua forma mais simples descreve a resposta eletrônica não linear como uma perturbação de ligação de orbitais locais por um campo elétrico aplicado a comprimentos de ondas longos. Escrito em termos de quantidades físicas mensuráveis, temos que:

$$n_2(\text{média}) = \frac{25 f_L^3 (n_0^2 - 1) d^2 E_s^6}{n_0 [E_s^2 - (\hbar\omega)^2]^4} 10^{-13} \text{ cm}^3 / \text{erg} \quad 1.4.1$$

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

$$f \propto \frac{n_0^2 + 2}{3} (\text{lorentz}) \quad 1.4.2$$

E_s é medido em elétron volts como a média de um único oscilador comum chamado de "gap Sellmeier" caracterizando as excitações eletrônicas. Fisicamente esta energia representa a energia média da diferença de energias de todas as transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução. De acordo com o exposto acima o coeficiente não linear também pode ser escrito da seguinte forma:

$$n_2 = \frac{0,4(n_0^2 + 2)^3 \cdot (n_0 - 1) \cdot d^2}{n_0 E_s^2} 10^{-13} (\text{cm}^3 / \text{erg}) \quad 1.4.3$$

ou:

$$n_2 = \frac{3,4(n_0^2 + 2)^3 \cdot (n_0 - 1) \cdot d^2}{n_0 E_s^2} 10^{-16} (\text{cm}^2 / W) \quad 1.4.4$$

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

$$E_d \approx d^2 \quad 1.4.5$$

onde E_d é chamado energia de dispersão. Definiu-se, além disso, os parâmetros E_s (gap Sellmeier) e E_l , energia de ligação interiônica, introduzidos para caracterizar as excitações eletrônicas nos materiais. Todos esses parâmetros ópticos podem ser determinados experimentalmente através da dispersão do índice de refração na forma:

$$(n(\omega)^2 - 1) = \frac{E_d E_s}{[E_s^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad 1.4.6$$

Finalmente introduzindo estes parâmetros na equação de Lines, tem-se a expressão:

$$\chi^{(3)} = (n^2 + 2)^3 (n^2 - 1) \frac{E_d}{E_s^2} \quad 1.4.7$$

onde $\chi^{(3)}$ é a resposta óptica não linear. Sendo assim, podemos inferir que para maximizar n_2 temos que maximizar n_0 e d além de minimizar E_s^2 . Isto não entra em contradição, pois pela relação proposta por Wemple para o índice de refração linear obtem-se:

$$n_0^2 = \left[1 + \frac{k \cdot n_e D Z_A}{E_s} \right] \quad 1.4.8$$

sendo:

$Z_A = 1$ para fluoretos

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

k = direção á covalência.

D = denso empacotamento atômico.

n_e = número de elétrons de Valência.

Maiores valores de n_2 são obtidos em vidros que apresentam constituintes com pequenos gaps de Sellmeier (sujeito à limitação de absorção de dois fótons), grandes comprimentos de ligação, altos empacotamentos

atômicos e tendência em direção à covalência, pois, segundo a equação 1.4.8, necessita-se de um grande número de elétrons de valência para aumentar n_0 e, conseqüentemente n_2 .

No caso dos metais de transição os elementos com bandas d vazias maximizam o número de elétrons de valência, aumentado assim n_2 . Pequenos “gaps” eletrônicos apresentam um grande número de elétrons de valência e logicamente aumentam n_2 . Os metais de transição mais viáveis para tais fins são: Ti^{4+} , W^{6+} e Nb^{5+} .

1.5 O Titânio em vidros

Os íons de titânio pertencem à série de metais de transição com bandas d vazias e tem a configuração eletrônica $3d^4s$ como o V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+} , etc.

Um dos primeiros tipos de Laser foram construídos baseados no muito conhecido monocristal de titânio-safira $Ti:Al_2O_3$ que é um material utilizado para a geração de Laser sintonizável na faixa de 660nm-990nm^[11]. Embora as técnicas de crescimento de monocristais tenham avançado, continuam sendo altos os custos de produção. Sabe-se que o íon Ti^{3+} é utilizado como íon ativo para a emissão sintonizável e no caso da procura de outras aplicações de vidros opticamente ativos a utilização de vidros como hospedeiros destes íons de Ti é um dos desafios atuais na pesquisa de vidros para a obtenção de novos Laser com alta densidade de potência e baixo custo de produção.^[11]

A produção de vidros como hospedeiros de íons tem a vantagem da sua facilidade de produção em grande escala e o baixo custo comparado com os monocristais. Para o caso dos íons de Ti foram feitos trabalhos que verificaram a possibilidade de serem incorporados em vários tipos de vidros baseados em silicatos, boratos e fosfatos ou combinação destes formadores. A emissão do Ti^{3+} em temperatura ambiente num tipo de vidro fosfato foi estudada por L.E. Baussa et al.^[12]

Já foi observada em diversos trabalhos que durante a preparação sejam de cristais ou de vidros na etapa do processo de fusão a altas temperaturas o estado de valência dos íons metálicos é afetado pela atmosfera e temperatura de fundição. Para o caso dos vidros, foram observadas mudanças no estado de valência em dependência da pressão parcial de oxigênio durante a fundição.^[13]

Na ocorrência da incorporação de íons de titânio em vidros podem ocorrer dois estados de valência Ti^{4+} (d^0) e Ti^{3+} (d^1), ou pares $Ti^{3+} - Ti^{4+}$. A razão da formação de Ti^{3+} e Ti^{4+} depende fortemente das condições de fusão e da composição dos vidros, na qual as propriedades ópticas, elétricas etc. são afetadas. Neste ponto temos muitos questionamentos a serem analisados.

Sendo um dos elementos mais importantes dentre os metais de transição em termos de absorção em vidros, tanto prática como teoricamente, podemos destacar o titânio em dois pontos:

- No desenvolvimento de fibras ópticas obteve fundamental participação por aumentar o índice de refração do vidro base quando presente no estado Ti^{4+} .
- Por provocar mudanças intensas nas ligações do vidro base, como o rearranjo estrutural, ele é muito investigado em misturas com outros metais de transição.

Teoricamente, o titânio tem sido muito estudado por apresentar-se com uma configuração eletrônica mais simples de ser analisada segundo a teoria de campo ligante, por possuir apenas um elétron na camada eletrônica 3d. Deste modo, espera-se uma única transição de campo ligante do tipo ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E_2$. Já o titânio reduzido a Ti^{3+} , não é facilmente obtido na maioria dos vidros silicatos preparados em condições oxidantes. ^[14]

Foi observado por Bates (1962) que o íon Ti^{3+} em solução como $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ apresentava uma banda de absorção em 462nm e também um ombro em 574nm, o que pode ser advindo de uma distorção tetragonal da simetria octaedral do íon Ti^{3+} . Este autor verificou ainda que a absorção do Ti^{3+} em vidros borossilicato está em 572nm com um ombro em 700nm, confirmando a hipótese da distorção tetragonal mencionada. ^[15] Em outros tipos de vidros a base de fosfatos e boratos as bandas podem se apresentar em diferentes posições em dependência da composição.

1.6 Justificativa do trabalho.

A partir das colocações expressas nas seções anteriores observamos que a formação de íons Ti^{4+} nos vidros pode levar ao aumento dos índices de refração assim como nas propriedades ópticas não lineares destes. Por sua vez, a formação de íons Ti^{3+} pode propiciar ao vidro uma emissão óptica e boa chance de ser utilizado como hospedeiro e gerador de LASER. Nos vidros em geral ocorrem a formação destes dois tipos de íons Ti^{3+} e Ti^{4+} e na procura de aplicações devemos procurar aumentar e/ou diminuir um ou outro para maximizar uma propriedade específica, ou seja, controlar as quantidades formadas dos íons Ti^{3+} e Ti^{4+} .

O foco desta dissertação de mestrado está direcionado principalmente ao estudo da dependência do TiO_2 na composição, verificando como isso pode alterar algumas das propriedades dos vidros. Escolhemos o sistema $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$ na procura de entender como afeta as propriedades ópticas deste sistema quando é incorporado grandes quantidades de TiO_2 e não apenas como dopante. O titânio em vidros fosfatos é incorporado facilmente e a formação dos íons Ti^{3+} independe da composição e o resultado disso leva a sugerir que esses íons são incorporados em certos sítios quebrando as ligações $P=O$ [13].

Neste sistema temos dois formadores de vidro já conhecidos P_2O_5 e B_2O_3 sendo o fosfato aquele que pode incorporar na sua rede grandes quantidade de íons de Titânio. Neste trabalho foi utilizado dois grupos de amostras do sistema proposto em função da composição do TiO_2 , um grupo onde foi realizada a polarização eletro térmica e outro grupo sem polarizar.

CAPÍTULO II

2.1 Vidros

O vidro é um dos materiais mais antigos e mais utilizados pela humanidade desde a antiguidade. A partir do final da segunda guerra mundial o estudo desses materiais passou a ser intensificado, tornando-se cada vez mais importante, tendo em vista que na década de 70 as pesquisas se fizeram fundamentais para o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente no ramo dos sistemas de comunicação onde fora utilizado na forma de fibra óptica. ^[16] Apesar de saber que existem vários sistemas vítreos e que é possível estudar um sistema em particular, é preciso definir formalmente o que é um vidro.

Os levantamentos apontam que a primeira definição de vidro foi como sendo “materiais mais aparentes a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” proposta por Michael Faraday, em 1830. ^[16] Considerando que os estudos iniciais foram realizados em uma ocasião onde só se conhecia vidros obtidos por fusão/resfriamento, as definições iniciais apoiavam-se no conceito de viscosidade em sólidos.

As primeiras definições do século XX citavam o vidro como “produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização.” ou então como “um fundido comum constituído de cristais altamente dispersos”. Essas definições citadas nesse parágrafo e no anterior já foram abandonadas, já que o método de fusão/resfriamento não é o único possível para a obtenção do vidro e a hipótese de cristalitos para a explicação da estrutura vítrea não é mais aceita. Em 1932 Zachariasen ^[17] propôs que o arranjo em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade. Além disso, propôs que as forças interatômicas eram comparáveis às do cristal correspondente. Com o aparecimento e evolução dos métodos espectroscópicos, a difração de raios-X e outros métodos de análise de estruturas, foi possível confirmar a ausência da ordem de longo alcance em vidros. Com o avanço acerca dos métodos de análise e síntese foi possível o advento de vidros das mais variadas espécies além dos tradicionais vidros de sílica, vidros óxidos dos mais variados tipos

possíveis, além de vidros metálicos e orgânicos, obtidos a partir de métodos variados. Desta forma mostra-se evidente a necessidade de uma renovação contínua da definição de vidro, de acordo com os avanços obtidos. Atualmente podemos considerar como uma definição aceitável aquela que nos diz que um “vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.^[17]

2.2 A Transição vítrea

Um dos métodos mais utilizados para a produção de vidros é o de fusão/resfriamento. Esse processo consiste na fusão de uma mistura de reagentes, normalmente em altas temperaturas, seguido de um rápido resfriamento do material fundido. A medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode tomar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. Quando no estado líquido e resfriando, chegamos à temperatura de fusão simbolizada por T_f . Nessa temperatura podem ocorrer dois fenômenos: a cristalização do material, caracterizada por uma descontinuidade do volume específico do material (geralmente uma contração), ou então a passagem a um estado de líquido super-resfriado. Para o caso do super-resfriamento não temos descontinuidade para o volume específico em T_f . O líquido super-resfriado continua com praticamente a mesma taxa de contração de volume que apresentava acima de T_f . Nesse momento o material encontra-se em uma região de equilíbrio metaestável, ou seja, que pode ceder a pequenas perturbações, podendo cristalizar-se. Para a cristalização, é necessário certo tempo até que as pequenas unidades se orientem e atinjam posições adequadas para a formação de um cristal. Um resfriamento rápido faz com que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, permanecendo o líquido em um estado metaestável.

Quando continuada a diminuição da temperatura chega-se a um momento em que a mobilidade a nível atômico torna-se bastante reduzida e então os átomos fixam-se em suas posições em uma determinada temperatura

T_g . Essa temperatura (T_g) é então definida como a temperatura de transição vítrea. A região de transição vítrea é o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural, momento em que algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão. ^[17]

A relaxação estrutural ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional). O ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de vidro, é o parâmetro conhecido como temperatura de Transição Vítrea (T_g).

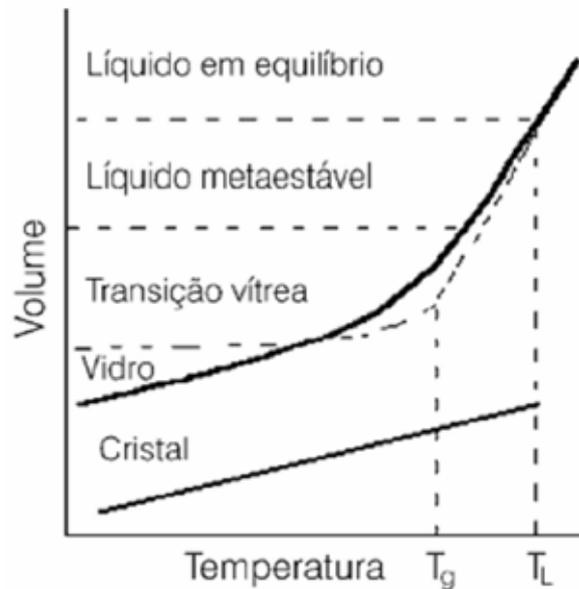


Figura 2.2.1.: Variação do volume em função da temperatura. ^[16]

Usualmente podemos dizer então que a temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a temperatura que separa o comportamento vítreo e visco-elástico do material. Acima de T_g temos o comportamento visco-elástico. Este estado se refere a um comportamento em que o corpo responde elasticamente a uma força aplicada sendo essa resposta não instantânea, devido à presença de uma considerável viscosidade. Neste processo é possível ocorrer o escoamento das cadeias formadas. Já o estado vítreo é caracterizado por uma impossibilidade dos comportamentos elástico ou plástico

do material, ou seja, o material está mais propenso a quebrar quando sujeito a uma força.

2.3 Obtenção de vidros a base óxidos

Os conceitos relacionados às teorias estruturais dos vidros óxidos são muito importantes, onde os melhores e mais aceitos são aqueles que definem como se dá a formação destes vidros. Um importante conceito bastante utilizado desde as mais antigas teorias é o conceito de Goldschmidt que serve-se da relação das razões entre os raios iônicos do cátion e do oxigênio. As idéias de Goldschmidt foram confirmadas por Zacharisen (1932) ^[17], em um trabalho que explica que certos números de coordenação (número de oxigênio ao redor do cátion) favorecem a formação do vidro. O trabalho referido de Zacharisen (1932) reportava que os silicatos possuíam uma capacidade de formar cadeias de conjuntos tetraédricos, ligados entre si pelos vértices e em nenhuma hipótese por arestas ou faces. Com o objetivo de se distanciar o máximo possível dos cátions, colocou ainda a consideração do caráter tridimensional da rede vítrea, ou seja, que pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio sejam compartilhados com outros poliedros da estrutura formada. Sendo assim ocorreria uma disposição maior na formação do vidro, tomando em conta que no vidro essas cadeias perdem a periodicidade de longo alcance.

Zacharisen estabeleceu que a formação de cadeias fosse uma condição para existência de um vidro, e com isso chegou a outras conclusões sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede. Afirmou que nenhum oxigênio deveria estar ligado a mais do que dois cátions da rede, posto que um número de coordenação maior pudesse impedir as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio, exigidas para a formação da rede amorfa (não-cristalina), observou ainda que, entre os vidros conhecidos até então, a estrutura era formada apenas por cátions de rede em coordenação triangular (B_2O_3) ou tetraédrica (SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2) e existia nessas estruturas necessidade dos cátions se localizarem o mais afastados dos outros o possível. ^[17.]

O conceito de formadores de rede surgiu com Stanworth que afirmava que os cátions, que possuíssem ligação com oxigênio em algo próximo de 50%

iônica e 50% covalente, atuam como formadores de rede.^[18] Os cátions que possuíssem eletro-negatividade mais baixa foram classificados como modificadores de rede, os quais misturados com os intermediários facilitarão na formação do vidro. A tabela 2.3.1 ilustra de como agregando alguns tipos de óxidos no vidro base é possível modificar algumas propriedades dos vidros.

Tabela 2.3.1: Algumas propriedades dos vidros à base de óxidos:^[19]

Vidros	Óxidos
Índice de refração	PbO e TiO ₂
Cor	MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ e CuO (colocados como dopante)
Condutividade (iônica)	Li ₂ O e Na ₂ O
Solubilidade em água	K ₂ O
Baixa dilatação	B ₂ O ₃
Densidade	BaO (óxidos pesados)
Viscosidade (Maior)	SiO ₂
Resistência Química	Al ₂ O ₃
Devitrificação	CaO, MgO e ZnO

2.4 Vidros a base de Óxido de Boro e sua disposição para a formação de vidros.

Considerando que os vidros da nossa pesquisa contem como formador de rede o óxido de boro, comentaremos brevemente sobre as propriedades do boro para formar os vidros.

Os vidros boratos são produzidos principalmente por ácido bórico ou ácido polibóricos, com N combinações diferentes. É característico dos boratos sua dureza acima de 7 e alguns casos dureza baixa para combinações com Na, Ca, e possui insolubilidade em água e na maioria dos ácidos.^[20]

As propriedades cristalóquímicas dos boratos são similares às dos silicatos e dos fluoretos de Al, com a propriedade comum de se polimerizar formando cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados.^[20]

É possível preparar uma estrutura tridimensional constituída exclusivamente de triângulos BO₃, gerando a fórmula B₂O₃, todavia esta

apresenta baixa estabilidade e se desintegra rapidamente, produzindo vidro. ^[20] Devido a este fato e a tendência de formar redes de triângulos BO_3 , algo desordenado, o boro é utilizado na fabricação de vidros como um "formador de rede", sendo empregada na preparação de vidros especiais de baixa densidade e elevada transparência.

No vidro de B_2O_3 a coordenação do oxigênio em torno de cada boro é três, e a unidade estrutural básica é o triângulo BO_3 . Acredita-se que o boro (B) esteja ligeiramente acima do plano dos três oxigênios. Muitos pesquisadores atribuem que a unidade estrutural é baseada em grupos boroxol. ^[20] A figura 2.4.1 ilustra a rede de vidros B_2O_3 com as unidades básicas do grupo boroxol (BO_3).

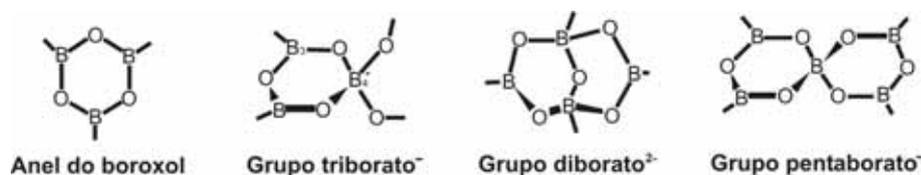


Figura. 2.4.1 Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos. ^[20]

Um forte argumento da formação dos vidros baseados em anéis boroxol tem sido derivado de medidas Raman do óxido B_2O_3 . Tem-se mostrado que o equilíbrio dos triângulos boroxol $BO_{3/2}$ deslocam para a direita com o incremento da temperatura. A natureza das ligações dos anéis boroxol, com sua configuração de conexões triangulares no vidro borato, fazem com que a estrutura não seja muito rígida. O íon boro é trivalente positivo e é um formador de vidro. A introdução de um óxido modificador em vidros baseados em óxido de boro traz duas possibilidades:

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

No grupo BO_3 , os oxigênios estão completamente ligados. Sendo assim há uma carga negativa para cada oxigênio satisfazendo as três cargas positivas do íon boro. Após a conversão de B_3 para B_4 , é gerada uma carga

negativa do grupo $[BO_4]$, estando este disponível para uma ligação com outros íons positivos.

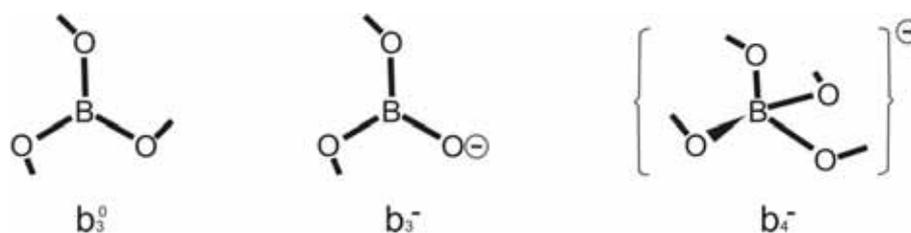


Figura 2.4.2 - Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em boratos. ^[20]

2.5 Vidros a base de P_2O_5 e sua disposição para a formação de vidros.

A estrutura do P_2O_5 foi estudada inicialmente por medidas de espectroscopia Raman, feitas por Bobovich, em 1961^[21], e confirmadas por Galeener em 1979^[22]. A presença de pontes de P-O-P e da ligação de P = O, indicando a possibilidade de interconexão dos tetraedros PO_4 , através de três de seus vértices, evidenciou a existência de redes tridimensionais. A introdução de cátions alcalinos provoca despolimerização das cadeias do vidro e diminuição da ordem da ligação P=O, cuja banda sofre um deslocamento da ordem de $225cm^{-1}$.

A estrutura de um vidro fosfato multicomponente pode conter desde metafosfatos tridimensionais até unidades lineares de cadeias curtas, dependendo da quantidade e natureza dos componentes modificadores, M_2O e MO ^[23], onde M pode ser um metal alcalino, ferro ou cobre. De acordo com a razão molar $R=M_2O/P_2O_5$, as cadeias podem ser divididas em polifosfato ($1 < R < 3$), metafosfato ($R=1$) e ultrafosfato ($0 < R < 1$)^[24]. As composições binárias mais estudadas contêm cátions alcalinos e alcalinos terrosos, tais como Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , sendo que foi o polimetafosfato de sódio vítreo (descrito desde 1834, conhecido como sal de Graham) um dos primeiros a serem estudado. A figura 2.5.1 ilustra alguns tipos mais comuns de agrupamentos fosfatos.

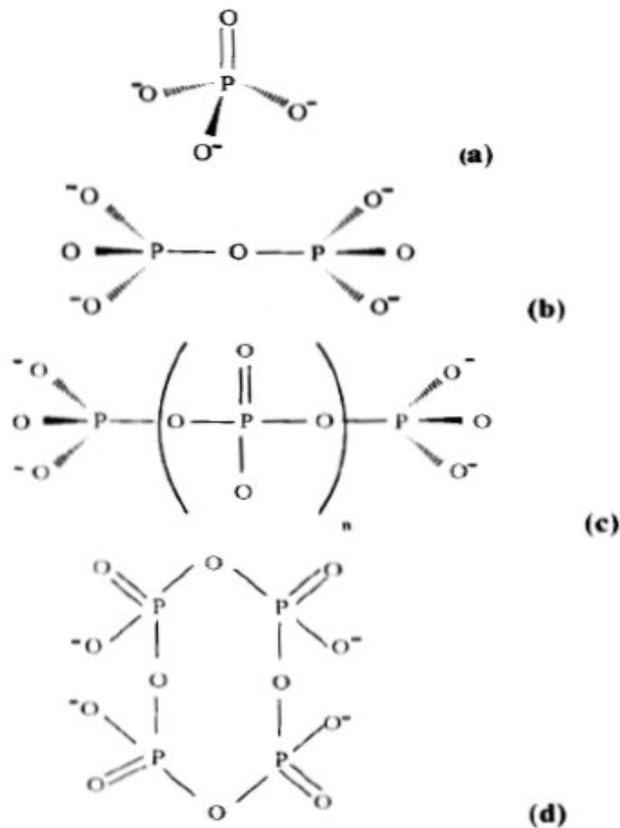


Figura 2.5.1: Tipos mais comuns de grupamentos fosfatos, onde (a): ortofosfato; (b): pirofosfato; (c): metafosfato linear e (d): metafosfato cíclico.

Vidros fosfatos ternários, contendo formadores adicionais, podem exibir redes mistas, apresentando grande melhoria na estabilidade química. São dotados, ainda, de importantes propriedades eletrônicas, ópticas e térmicas. Os vidros fosfatos apresentam maior valor de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados com os vidros silicatos e boratos.

Os sistemas ternários mais comuns são os dos tipos $P_2O_5 - M_2O - Mx$ ($M =$ metal alcalino, ferro ou cobre e $X =$ haleto)^[23], que apresentam condutividade iônica, e $K_2O - M_2O_3 - P_2O_5$, caracterizados por grande estabilidade química e altos coeficientes de expansão térmica^[25].

A estrutura básica dos vidros fosfatos são ligações tetraédricas fósforo – oxigênio. Assim a estrutura ^[26] do vidro P_2O_5 , é uma rede tridimensional de tetraedros fósforo – oxigênio como mostra a figura 2.5.2.

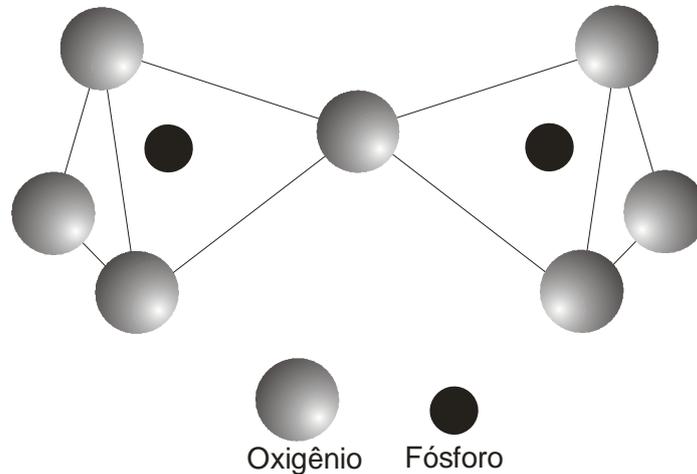


Figura 2.5.2- Estrutura tetragonal vidro fosfato

Assim como os vidros boratos, os vidros fosfatos ^[26] *Erro! Indicador não definido.* são de pequena importância comercial, mas, isto é devido a que muitas das composições são higroscópicas principalmente quando contem elementos alcalinos, pois reagem facilmente com a atmosfera do meio ambiente. Entretanto, é possível obter composições que sejam altamente estáveis e as soluções destes vidros são importantes devido à habilidade complexa das longas ligações do fósforo.

CAPÍTULO III

Procedimento Experimental: materiais e métodos

3.1 Escolha do sistema vítreo.

Neste trabalho foi escolhido um sistema vítreo baseado no formador P_2O_5 (vidros fosfatos) e do formador B_2O_3 (vidros boratos) com os óxidos CaO e TiO_2 para formar o sistema: $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$ (PBCT).

A fim de determinar a faixa de composições dos vidros para serem estudados, foi realizado um levantamento na literatura sobre vidros com aplicações na óptica linear e não linear.^[27] Foi verificado que algumas propriedades, como a variação no índice de refração por exemplo, poderiam ser observadas em vidros a base de titânio, fósforo, boro e cálcio. A combinação desses reagentes proporciona a possibilidade de formar um vidro multicomponente contendo formadores, modificadores e intermediários, e ainda com grande campo de estudo como, por exemplo, para a caracterização de suas propriedades ópticas.

Algumas das características destes óxidos na formação do sistema em estudo são:

- O pentóxido de Fósforo P_2O_5 . Este é um excelente formador de vidro e tem ponto de fusão baixo. A sua rede é formada por tetraedros sendo uma delas com ligação dupla. É um composto bastante higroscópico.^[28] Pode formar vidros com muitos outros tipos de óxidos; ajustando a composição podemos eliminar a higroscopicidade destes. A sua rede pode aceitar grande quantidade de dopantes de vários tipos. Isto é útil para dopar com terras raras ou íons metálicos.
- O tri-óxido de Boro B_2O_3 . O óxido B_2O_3 é um excelente formador de vidro, a estrutura dos vidros boratos é baseada nas unidades triangulares BO_3 , e também unidades BO_4 . É sempre utilizado junto com outros componentes para formar os vidros e tem propriedade de reduzir o coeficiente de expansão térmica, reduz a viscosidade em altas temperaturas e aumenta esta em baixa temperatura. Este composto

depois de atingir o ponto de fusão acima de 1000°C torna-se vidro a partir do resfriamento e é muito difícil obtê-lo na forma cristalina.^[28] Pelo fato dele ser higroscópico não é muito utilizado sozinho e sim incorporado junto com outros óxidos em diversos vidros tanto nas aplicações industriais como especiais. O B_2O_3 , incorporado nos vidros reduz o coeficiente de expansão térmica, reduz a viscosidade em alta temperatura e aumenta a mesma em baixa temperatura.

- O óxido de Cálcio CaO : Este composto nos vidros atua como modificador de rede, por ser o cálcio um alcalino, aumenta a basicidade do vidro em dependência da composição.^[28] Melhora a resistência química do vidro e geralmente ajuda na fusão dos vidros; sua solubilidade permite incorporar óxidos de maior ponto de fusão nos vidros. Geralmente é utilizado em vidros ópticos para ajudar a estabilizar a rede vítrea.
- O óxido de Titânio TiO_2 : Este composto como parte dos metais de transição, com bandas d vazias possibilita a melhora da qualidade mecânica (dureza) dos vidros.^[28] É um composto que agrega aos vidros um ponto de fusão mais elevado, que é aumentado na medida em que se aumenta a concentração de mol% de TiO_2 . Este pode aumentar o índice de refração devido ao fato destes serem altamente polarizáveis. Isto pode ser entendido na medida em que os elétrons d estão longe não participam da ligação covalente, motivo pelo qual o elemento de transição fica tetraedricamente coordenado.

Em geral as bandas d nos metais de transição caem progressivamente abaixo das bandas de condução s, p , reduzindo a média da sua energia, pelo fato de que os elementos d , não participam da ligação covalente. Por esta razão os elementos de transição possuem alta valência necessária para manter uma banda d vazia. Qualquer redução significativa da população dos níveis d via redução de valência podem introduzir absorção ressonante na janela óptica, isto significaria o aparecimento de uma banda de absorção na região UV-Vis, devido a redução dos íons ao estado de menor valência.^[29]

Pelos fatos acima expostos os vidros baseados em TiO_2 apresentam a característica de dar aos vidros elevados índice de refração e possivelmente boas qualidades ópticas não lineares.

3.2 Compostos precursores do sistema estudado.

Os vidros preparados para esta pesquisa são provenientes do ácido bórico, (H_3BO_3), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de cálcio (CaO) e pentóxido de fósforo (P_2O_5). A tabela 3.2.1 aponta a procedência dos reagentes utilizados para a preparação dos vidros.

Tabela 3.2.1: Procedência dos principais componentes utilizados nas preparações das amostras vítreas do vidro fosfato PBCT

Produto	Fórmula molecular	Procedência	Grau de pureza (%)
Ácido Bórico	H_3BO_3	Vetec (P.A.)	99,5
Dióxido de Titânio	TiO_2	Alfa Aesar	99,99
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	Caal Reagentes	99,98
Pentóxido de Fósforo	P_2O_5	Vetec (P.A.)	98

3.3 Composição dos vidros

Os percentuais molares utilizados na composição e os códigos das amostras estão listados na tabela 3.3.1.

Tabela 3.3.1: Percentual molar e códigos das amostras.

	P_2O_5	B_2O_3	CaO	TiO_2	código
%mol	40	10	25	25	PBCT 1
%mol	40	10	30	20	PBCT 2
%mol	40	10	35	15	PBCT 3
%mol	40	10	40	10	PBCT 4
%mol	40	10	45	5	PBCT 5
%mol	40	10	47	3	PBCT 6

As quantidades dos componentes foram definidas após o exame (tentativas de formação de vidro) de quais composições seriam adequadas

para obter vidros de boa qualidade e sobre tudo não sejam higroscópicos. Foi fixada a quantidade molar do pentóxido de fósforo juntamente à do óxido de boro para 50 mol%. Na tabela 3.3.1 observamos que o principal formador do vidro é o pentóxido de fósforo, o óxido de boro ajuda a aumentar o ponto de fusão e melhorar a viscosidade dos vidros.

A escolha do óxido de boro (B_2O_3) como componente formador do vidro é importante devido ao fato de permitir, durante o processo de tratamento térmico de cristalização a formação de possíveis fases ferroelétricas conforme referências ^[28].

Na procura por propriedades, principalmente no que faz menção as ópticas, procuramos dentro das composições relacionar o percentual de TiO_2 e CaO tendo em vista variações nos índices de refração dos vidros.

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

3.4 Processo de obtenção dos vidros

Já escolhida a composição e realizada a medida das devidas quantidades de massa dos compostos, foi realizada uma mistura dos componentes e compactação dos compostos em um cadinho de alumina de alta pureza para o processo de fusão. O cadinho foi colocado na câmara de um forno de resistência elétrica Super Kantal. Para ajudar a decompor o ácido bórico e os carbonatos além de eliminar a umidade e possível formação de hidroxilas (OH), o forno foi aquecido no início até $550^\circ C$, com taxa de $05^\circ C/min$, permanecendo assim por uma hora. Ocorrera durante o processo a decomposição térmica e emissão de gases capazes de ocasionar o aumento do volume do material fundido, podendo causar transbordamento, sendo assim, essa etapa deve ser realizada com uma taxa de aquecimento menor. Seguidamente, já com uma taxa mais elevada de $10^\circ C/min$ o forno foi aquecido até atingir a temperatura de $1500^\circ C$ para a fusão completa dos reagentes, permaneceu então nesta temperatura por 2 horas para um completo processo de fusão e homogeneização.

Todos os vidros foram preparados seguindo este mesmo procedimento. Um aspecto bastante relevante do processo de fusão dos vidros é o necessário controle e acompanhamento sistemático quando se atinge a temperatura de fusão. Em estado líquido, vidros a base de titânio, são muito ácidos e podem perfurar o cadinho de alumina. Alguns materiais utilizados e processos de preparação do vidro podem ser ilustrados resumidamente nas figuras 3.4.1 (a), (b) e (c) e suas respectivas informações na tabela 3.4.1.

Tabela 3.4.1: Processo de fusão do vidro.

	Descrição
 <p data-bbox="258 1234 459 1272">Figura 3.4.1(a)</p>	<p data-bbox="874 1039 1174 1072">Cadinhos de Alumina:</p> <p data-bbox="874 1093 1334 1227">-Tipo de cadinho utilizado para fundir os reagentes à temperatura acima dos 1500°C.</p>
 <p data-bbox="258 1742 459 1780">Figura 3.4.1(b)</p>	<p data-bbox="874 1397 1334 1480">Retirada da massa fundida do forno e despejada em um molde.</p> <p data-bbox="874 1554 1334 1944">-A figura 3.4.1 é meramente ilustrativa, sendo o processo exemplificado realizado na preparação de outra composição de vidro, desta vez a temperaturas bem menores e para tanto foi utilizado um cadinho de platina.</p>

 <p><i>Figura 3.4.1(c)</i></p>	<p><i>Processo onde o molde é levado ao recozimento.</i></p>
---	--

3.5 Preparação das amostras para a caracterização (lâminas e pó).

As amostras dos vidros foram fatiadas em lâminas atingindo espessuras de aproximadamente 0,6 mm, como mostrado na figura 3.5.1. Foram polidas ambas as faces com lixas de diferentes tamanhos de grãos, partindo dos números 600, passando por 800, 1000 e 1200, depois então no pano com óxido de cério, chamado de polimento óptico, o qual possui tamanho de grãos da ordem de 0,2 μ m.



Figura 3.5.1: processo de fatiamento do vidro.

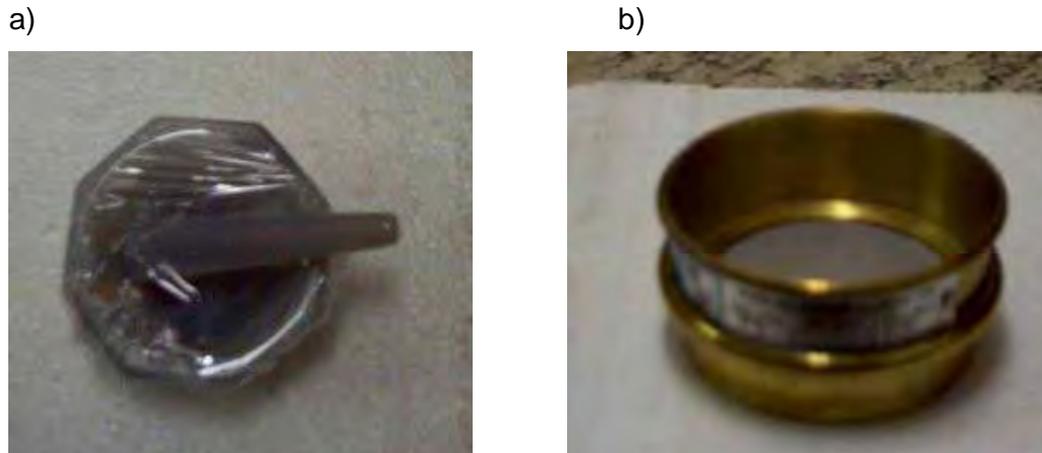


Figura 3.5.2: Processo de moagem e separação das partículas do vidro a) Almofariz utilizado para transformar o vidro em pó. b) Peneiras para a separação das partículas.

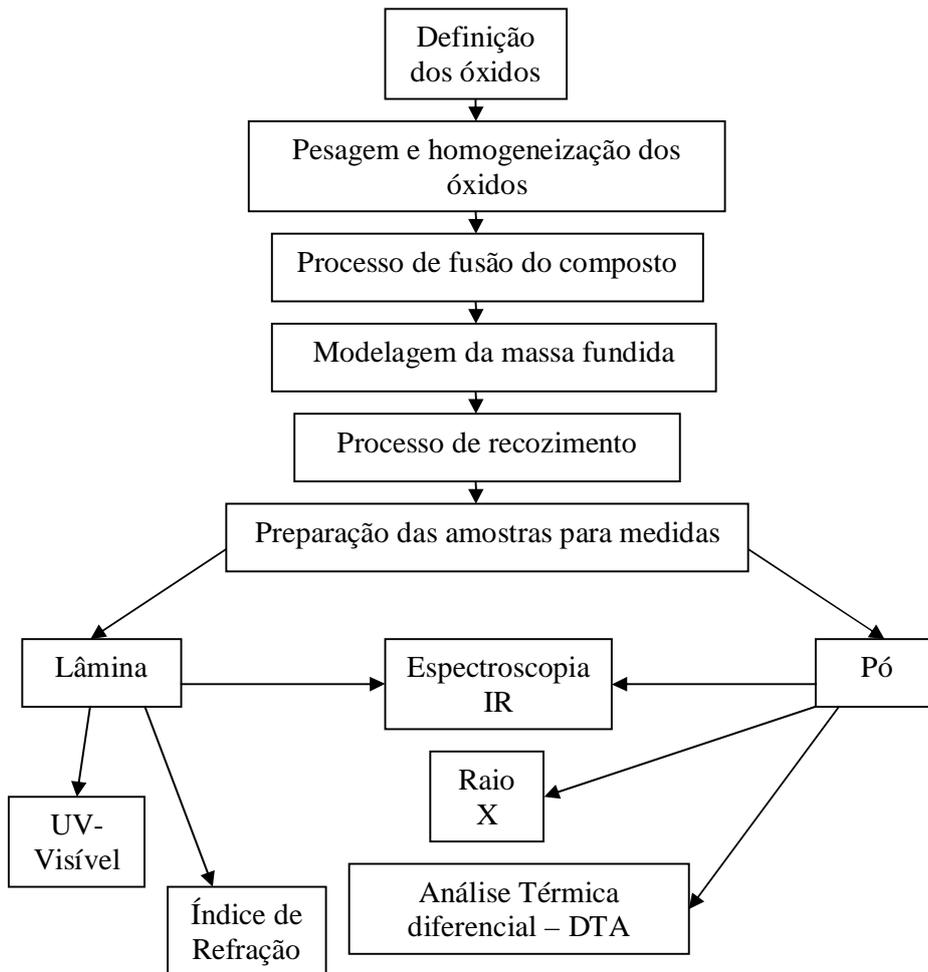


Figura 3.5.3: Esquema descrevendo o processo de preparação e caracterização dos vidros.

Algumas frações das amostras foram trituradas em um almofariz de ágata e logo após o pó foi peneirado em uma peneira de 53 micrômetros de espessura, garantindo tamanhos de grãos adequados a fim de utilizá-los em medidas de IR, DTA e DRX. A figura 3.5.2 ilustra alguns instrumentos utilizados no processo de moagem e separação das partículas do vidro.

As amostras foram preparadas e sujeitas às técnicas de caracterização na ordem e seqüência do processo descrito pelo fluxograma da figura 3.5.3.

3.6 Técnicas de caracterização empregadas

3.6.1. Análise Térmica Diferencial (DTA).

A técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA- do inglês *Differential Thermal Analysis*), acompanha a variação de energia da amostra em relação a um material de referência durante o processo de aquecimento/resfriamento do conjunto (amostra e referência). Um espectro característico desta técnica pode ser observado na figura 3.6.1.1.

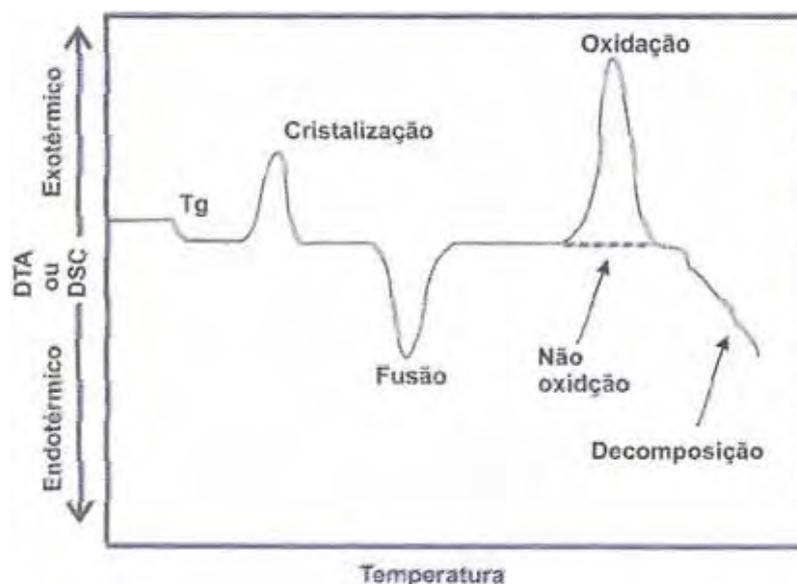


Figura 3.6.1.1: Espectro característico de análise térmica (DTA) realizada em vidros.

O primeiro fenômeno endotérmico observado é a temperatura de transição vítrea T_g , sendo apresentado no espectro na forma de um declínio na linha base. Logo após é observado um processo exotérmico, referente à temperatura de cristalização. Em seguida novamente é verificado um declínio

decorrente novamente de um processo endotérmico agora caracterizado como temperatura de fusão. Dando continuidade ao processo de aquecimentos das amostras (amostra + referência), ocorre um processo exotérmico relacionado com a oxidação, sendo que após essa temperatura os reagentes iniciam o processo de decomposição.

Para a caracterização térmica dos vidros, utilizamos o sistema DTA da TA Instruments do Departamento de Física e Biologia da UNESP Presidente Prudente, utilizamos a taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. A análise foi realizada a partir da temperatura ambiente até 1000°C.

3.6.2. Difratometria de Raios X

Em nossa pesquisa foram realizadas medidas de difratometria de raios X (XRD) dos vidros em forma de pó. Para satisfazer a condição de difração, as partículas de pó estão aleatoriamente orientadas e pode difratar em diferentes ângulos conforme a varredura dos ângulos com o auxílio de um goniômetro. Assim é possível verificar a periodicidade da estrutura analisando o quão cristalino ou amorfo é o material.

Utilizamos para realizar as medidas um difratômetro Shimadzu do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

3.6.3. Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR).

O espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através da amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. A energia em que alguns picos aparecem no espectro de absorção corresponde à frequência vibracional dos átomos de uma molécula.

As posições das bandas nos espectros de infravermelho são apresentadas em função da intensidade versus o número de onda medido em cm^{-1} . A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o

logaritmo na base 10 do inverso da transmitância, ou seja, expresso por

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

O equipamento utilizado para as medidas de transmitância e refletância especular é um FTIR Nicolet Nexus do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

3.6.4. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia na região UV-vis do espectro eletromagnético foi uma das técnicas analíticas mais empregadas para a caracterização óptica. Com essa técnica é possível analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda, permitindo estudar o que acontece na interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes e das estruturas com cargas ligadas dos vidros. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e parte da região do infravermelho próximo. Sendo assim, é possível avaliar prováveis aparecimentos de bandas de absorção, devido a nanocristais e/ou estruturas com cargas e relacionar estes com os parâmetros ópticos.

As medidas de UV-vis foram coletadas com um espectrofotômetro CARY Varian 50conc, na faixa de 200nm a 1100nm, pertencente ao Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira. Os espectros medidos foram de transmitância e de reflexão especular a incidência quase normal (6-10°).

3.6.5. Determinação da Densidade

A avaliação da massa específica (ou densidade) que é definida como a relação entre massa e volume, é de grande importância para a análise de vidros. Para tanto, é possível determinar a densidade utilizando o princípio de Arquimedes, que afirma que qualquer sólido imerso em um fluido “perde” um peso igual ao peso do fluido deslocado por tal sólido. Sendo assim, a massa específica da amostra pode ser determinada com a ajuda de um líquido de densidade conhecida, como a água destilada, por exemplo, e uma balança de alta precisão.

Primeiramente a amostra é pesada isoladamente. Logo em seguida medimos a massa da amostra quando imersa no fluido de densidade conhecida. Desta forma é possível obter a massa do fluido deslocado e usando o princípio de Arquimedes obter o volume do fluido deslocado. Como o volume do fluido deslocado coincide com o volume da amostra podemos determinar assim o valor da densidade da amostra.

Equacionando tais considerações podemos chegar a uma simples relação para a determinação da densidade.

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} \quad (3.6.5.1)$$

Como os volumes da amostra e do fluido deslocados são iguais temos:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{V_{H_2O}} \quad (3.6.5.2)$$

onde o volume deslocado esta sendo representado por V_{H_2O} . Com isso relacionando as possíveis obtenções de dados chegamos a:

$$\rho_{amostra} = \left(\frac{m_{amostra}}{M} \right) \rho_{H_2O} \quad (3.6.5.3)$$

onde M representa a diferença entre as medidas de massa da amostra isolada e da amostra imersa em água.

3.6.6. Índice de refração

O estudo dos índices de refração $n(\omega)$, ou paralelamente o estudo da função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ é de extrema importância na análise das propriedades ópticas de qualquer tipo de material. As características e parâmetros físicos e químicos de diferentes tipos de materiais resultam em diferentes comportamentos do índice de refração que geralmente depende do tipo de estrutura molecular cristalina, anisotropia, propriedades eletrônicas entre outras.

A função dielétrica não é acessível diretamente a partir de medidas ópticas, sua determinação pode ser feita por meio de métodos que possibilitam o acesso ao valor complexo do índice de refração. A partir de $n = n' + ik$

complexo, onde n' é o índice de refração usual e k é o coeficiente de extinção, pode ser calculada a função dielétrica complexa na forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (3.6.6.1)$$

relacionados com o índice de refração complexo por:

$$\epsilon'(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (3.6.6.2)$$

$$\text{e} \quad \epsilon''(\omega) = n(\omega)k(\omega) \quad (3.6.6.3)$$

Para muitos tipos de vidros o valor de $k(\omega)$ é muito pequeno, pelo que com boa aproximação podemos utilizar a relação: $\epsilon(\omega) = n^2(\omega)$

Algumas vezes se faz necessário a obtenção de n e k separadamente, com métodos e hipóteses distintos, o que pode possibilitar resultados inconsistentes. Algumas técnicas e metodologias diversas utilizadas para determinar $n=n'+ik$ estão listadas abaixo:

- Experiência de interferometria;
- Análises de medidas de refletância a incidência normal usando as relações de Kramers-Kronig;
- Medida de refletância especular e transmitância a incidência normal.;
- Medidas elipsométricas.
- Medidas baseadas no Ângulo de Brewster.

Dentre os métodos experimentais para a medição do índice de refração complexo $n=n'+ik$, pode ser adotado um método baseado em medições da reflexão de luz polarizada em função do ângulo de incidência. Alguns detalhes que são destaques da utilização desse método são: não é necessário espelho padrão; não é requerido um alto grau de polimento da superfície refletora; é aplicável também a materiais altamente absorventes e não é preciso conhecimento de dados a frequências diferentes da usada para realizar a medição.

Para a utilização de tal método em vidros observou-se que o valor de k esta vinculado com a presença de componentes absorventes no vidro e

quando este é fracamente absorvente o parâmetro k é desprezível e a absorção pode ser estimada pelas medidas espectroscópicas. Verifica-se que no método da refletividade em função do ângulo de incidência da luz polarizada, para o caso dos vidros, a lei de Brewster pode ser usada para calcular o índice de refração n com uma aproximação maior que 99% e com base nesse parâmetro podemos propor um método simples e não destrutivo para a determinação do índice de refração dos vidros.

3.6.7. Medida do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster

O método baseado na reflexão da luz pode ser descrito a partir de um modelo de osciladores eletrônicos simples no qual a luz interage com os elétrons do material. Consideremos uma onda plana incidente linearmente polarizada de tal forma que seu campo elétrico E seja perpendicular ao seu plano de incidência, a onda se refrata na interface entrando com um ângulo de transmissão θ_T . O campo elétrico da onda impulsiona os elétrons ligados, neste caso normalmente ao plano de incidência, e estes elétrons por sua vez re-irradiam. Uma parte dessa energia re-emitida aparece sob a forma de onda refletida. Sob estas circunstâncias, para uma onda incidente não polarizada conformada por dois estados P incoerentes se refletira somente a componente polarizada paralela ao plano de incidência. A componente perpendicular é abafada (absorvida). Desta forma, o ângulo ao qual ocorre esta situação é chamado de ângulo de polarização ou Ângulo de Brewster. Um feixe de luz não polarizado ao incidir num ângulo menor do que o ângulo de Brewster sobre uma superfície é parcialmente refletido e parcialmente refratado apresentando polarização. ^[30]

No caso de fazermos incidir luz polarizada ajustada perpendicular ao plano de incidência a intensidade do feixe refletido irá diminuindo com o aumento do ângulo de incidência. O ângulo de incidência particular para o qual ocorre a situação onde a luz polarizada tem uma intensidade mínima é designado por θ_B , e recebe igualmente o nome de ângulo de Brewster. Ou seja, esse é o maior ângulo que um feixe incidente consegue ser refratado ao passar de um meio para outro, sendo que acima deste ângulo o feixe é totalmente

refletido. Este ângulo máximo de refração depende dos índices de refração dos meios envolvidos na reflexão e refração.

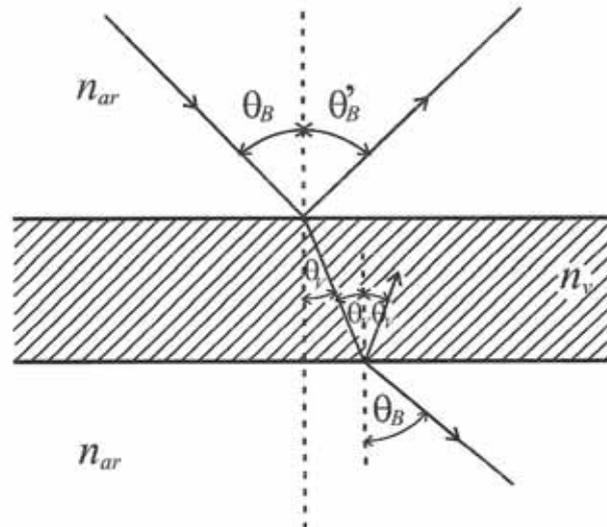


Figura 3.6.7.1: Esquema para mostrar o raio incidente de tal forma a obter a condição de Brewster.

A relação entre o ângulo de transmissão e o ângulo de Brewster é dada por:

$$\theta_B + \theta_T = 90^\circ \quad (3.6.7.1) \quad \text{ou} \quad \theta_T = 90^\circ - \theta_B \quad (3.6.7.2)$$

A relação de Snell é:

$$\frac{n_{ar}}{n_v} = \frac{\text{sen} \theta_T}{\text{sen} \theta_B} \quad (3.6.7.3)$$

sendo n_{ar} o índice de refração do ar e n_v o índice de refração do meio, no caso o vidro. Utilizando a relação entre o ângulo de transmissão e do ângulo de Brewster na Lei de Snell temos:

$$\frac{n_{ar}}{n_v} = \frac{\cos \theta_B}{\text{sen} \theta_B} \quad (3.6.7.4)$$

Chegando a conhecida Lei de Brewster demonstrada por:

$$\theta_B = \text{arctg} \left(\frac{n_v}{n_{ar}} \right) \quad (3.6.7.5)$$

Se considerarmos o índice de refração do ar de valor $n_{ar}=1$ assim como já é conhecido na literatura, podemos simplificar a relação entre o ângulo de Brewster e o índice de refração do material fazendo:

$$n_V = \operatorname{tg}(\theta_B) \quad (3.6.7.6)$$

O módulo do campo elétrico E ao quadrado equivale à intensidade da luz. Na condição do ângulo de Brewster, o valor da intensidade da luz depende do material e do ângulo de incidência. O valor mínimo da intensidade não será o mesmo para os vários tipos de materiais. Baseado nisso, experimentalmente através de um detector torna-se possível determinar com precisão a intensidade mínima refletida e desta forma podemos conhecer o ângulo de Brewster e assim determinar o índice de refração do vidro.

3.6.8 Arranjo experimental para as medidas do índice de refração pelo método do Ângulo de Brewster e coleta dos dados da medição da Reflexão de luz polarizada

As medidas foram feitas utilizando um sistema como o ilustrado na figura 3.6.8.1. Esse sistema é constituído basicamente por um monocromador espectrógrafo P150 da Acton Research com fendas micrométricas para uma melhor seleção dos comprimentos de onda na saída da luz. Este monocromador é acoplado a uma fonte de luz estabilizada e produzida por uma lâmpada alógena de 250 Watt de potência.

O arranjo permite a utilização de LASERS de diferentes comprimentos de onda. O feixe monocromático passa por um sistema óptico composto de lentes e diafragma, na intenção de convergir o sinal da luz para um ponto em especial atravessando o polarizador ajustado para produzir a polarização no ângulo de Brewster. A luz polarizada atinge a amostra que está previamente posicionada e alinhada no suporte de amostras do goniômetro. Este equipamento é parte de um difratômetro de raios x antigo modelo HZG 4/B VEB da Freiburger Präzisionsmechanick (Alemanha). Foi automatizado no laboratório de Vidros e Cerâmica do DFQ da FEIS para as medidas ópticas devido a sua grande precisão. O goniômetro, para a rotação mecânica e medida dos ângulos, é comandado por um motor de passos de 5 fases. Possui dois suportes, um central que gira em θ e outro denominado braço que gira em

2θ . Em geral, um goniômetro é construído de forma a obter um alto grau de precisão na rotação permitindo medidas principalmente com alta precisão angular. O nosso sistema automatizado pode medir ângulos com precisão angular de $\pm 0,001^\circ$.

O motor de passos do goniômetro é comandado por um computador via uma Placa de aquisição PCI 6024E e caixa de conectores SCB – 68 da National Instruments.

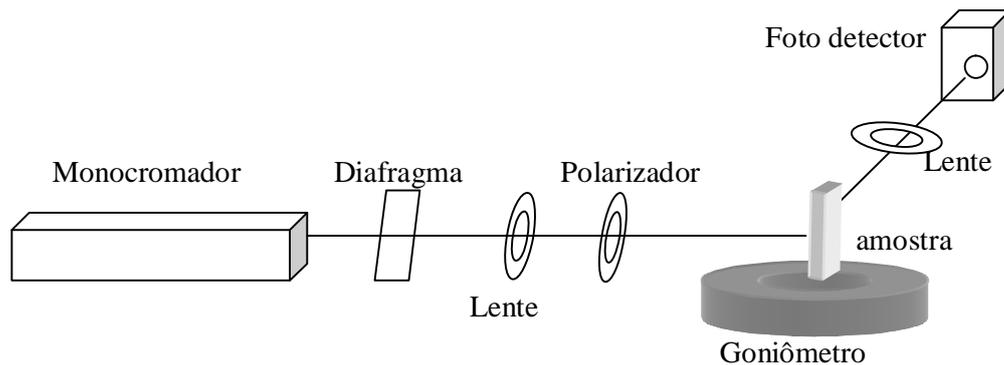


Figura 3.6.8.1.: Sistema utilizado para medir o índice de refração

Este sistema permite o envio de pulsos de controle para o motor e recebe dados para aquisição por suas portas de saída e entrada respectivamente. O software utilizado é o LabView versão 6i da National Instruments. O programa prevê o movimento angular do goniômetro e lê os ângulos e a intensidade do sinal coletado por um fotodetector Fotodiodo TSL 250 que permite fazer a leitura da tensão (volts) proporcional a intensidade da luz incidente.

Na coleta de dados o sistema de aquisição produz um gráfico da intensidade luminosa em função do ângulo de incidência. A curva obtida mostra a diminuição da intensidade alcançando um mínimo e logo após um aumento no sinal.

Um exemplo da coleta dos dados pode ser visto na figura 3.6.8.2. Esta ilustra uma medida típica realizada para um vidro. A curva pode ser ajustada a uma função polinomial de segunda ou terceira ordem. Deste ajuste podemos determinar o ponto de menor intensidade para o ângulo correspondente que é o Ângulo de Brewster procurado. Com essa informação é possível calcular o índice de refração da amostra.

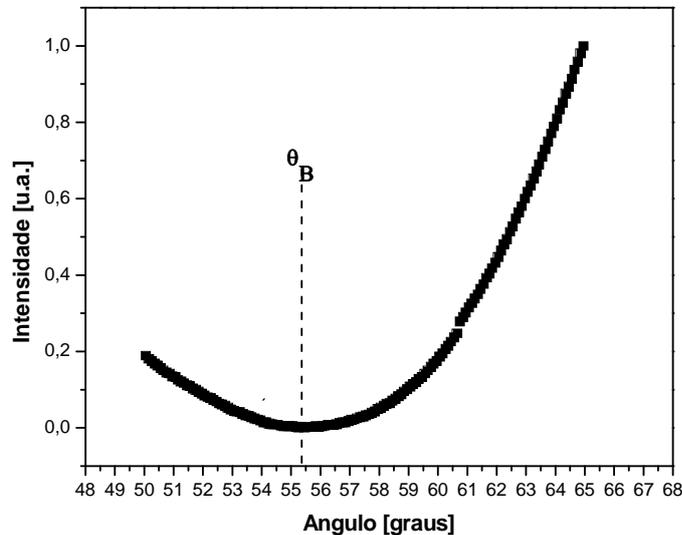


Figura 3.6.8.2: Medida experimental da reflexão de luz polarizada num vidro em função do ângulo de incidência

3.6.9 Método de avaliação dos parâmetros ópticos de amostras sólidas planas através dos espectros de transmitância e refletância a incidência normal.

Neste método a refletância e a transmitância são medidas utilizando espectrômetros convencionais sobre amostras na forma de lâminas de faces paralelas com alto grau de polimento. A forma do tratamento dos dados é realizada segundo o método proposto por M.A. Khashan^[31]. Os dados medidos são obtidos na forma de $R=R(\lambda)$ e $T=T(\lambda)$. Temos na figura 3.6.9.1 as medidas de transmitância e refletância especular para o vidro pbct3. Dados semelhantes para os outros vidros são obtidos e utilizados para determinar o índice de refração complexo, quer dizer, a parte real e imaginária do índice de refração:

$$n^* = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad (3.6.9.1)$$

Onde, n é a parte real relacionado com o índice de refração usual; o termo k é chamado de coeficiente de extinção, relacionado com a absorção (α) através de :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.6.9.2)$$

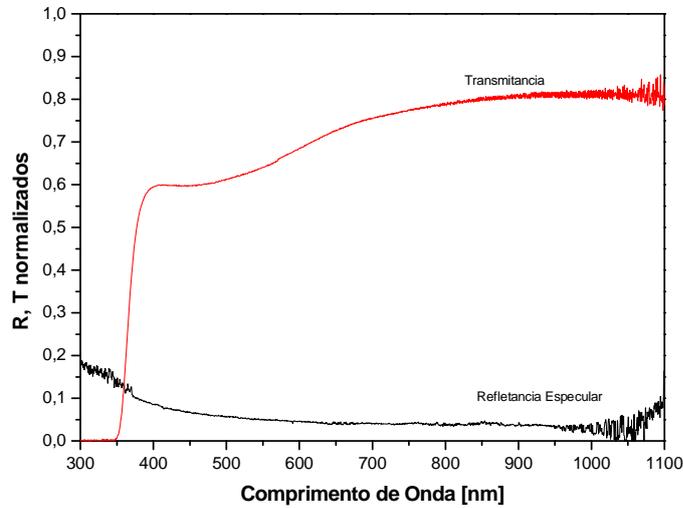


Figura 3.6.9.1: Medida experimental da transmitância e reflexão especular a incidência normal em função do comprimento de onda

Remetendo-nos à figura 3.6.9.2 podemos observar como pode ocorrer a passagem da luz pelo meio para as amostras homogêneas de faces planas paralelas. As interfaces são: passagem da luz do ar-amostra e da amostra-ar. As setas indicam a transmitância T e a refletância R internas na amostra e transmitâncias e refletâncias externas T'_s e R'_s respectivamente. Reflexões e transmissões múltiplas nas interfaces podem ocorrer nas amostras de acordo com a espessura. Os efeitos de interferência incoerentes das ondas refletidas e transmitidas podem ocorrer no interior da amostra dando um valor global de $T(\lambda)$ e $R(\lambda)$ nas medidas experimentais.

Neste caso todas as intensidades da reflexão e transmissão podem ser adicionadas para obter uma refletância R e uma transmitância T a qualquer ângulo de incidência que é modelado pelas relações:

$$R = R'_s + R_s \frac{\eta^2 T_s T'_s}{1 - \eta^2 R_s^2} \quad (3.6.9.3)$$

$$T = \eta \frac{T_s T'_s}{1 - \eta^2 R_s^2} \quad (3.6.9.4)$$

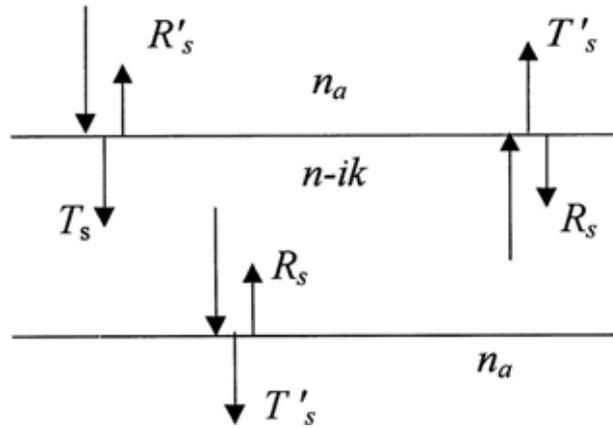


Figura 3.6.9.2: Esquema das Múltiplas transmitâncias e refletâncias na interface ar-amostra e amostra-ar

Nestas relações, aparece um importante fator η chamado fator de atenuação, que está relacionado com a medida do coeficiente de absorção α , o qual está relacionado com a lei de absorção de Lambert-Beer^[32] na forma:

$$\eta = \text{Exp}(-\alpha t) \quad (3.6.9.5)$$

Onde, t é a espessura do material. No caso que o feixe de luz incide normal à superfície da amostra das equações de Fresnel temos que:

$$R_s = R'_s = \frac{(n - n_{ar})^2 + k^2}{(n + n_{ar})^2 + k^2} \quad (3.6.9.6)$$

$$T_s = T'_s = \frac{4n_{ar}\sqrt{n^2 + k^2}}{(n + n_{ar})^2 + k^2} \quad (3.6.9.7)$$

n_{ar} , é o índice de refração do ar, meio onde se mede as transmitâncias e refletâncias. Tomando em conta as relações acima e combinado-as podemos expressar as transmitâncias e refletâncias na forma:

$$R_s = \frac{R}{1 - \eta T} \quad (3.6.9.8)$$

$$T_s = \sqrt{(1 - \eta^2 R_s^2) \frac{T}{\eta}} \quad (3.6.9.8)$$

Segundo a lei de conservação da energia devemos ter que a refletância e transmitância devem ser:

$$R_s + T_s = 1, \quad (3.6.9.9)$$

Como temos o fator de atenuação η , então deveremos escrever a lei de conservação como:

$$R_s + T_s + A_t = 1 \quad (3.6.9.10)$$

Onde, A_t é a absorbância, entendida como um desvio da transmitância e refletância da unidade, quer dizer, do total da luz que incide na amostra.^[32]

Pode ser mostrado que a relação da absorbância A_t com o fator de atenuação η , estão relacionados por:

$$A_t = 1 - \eta \quad (3.6.9.11)$$

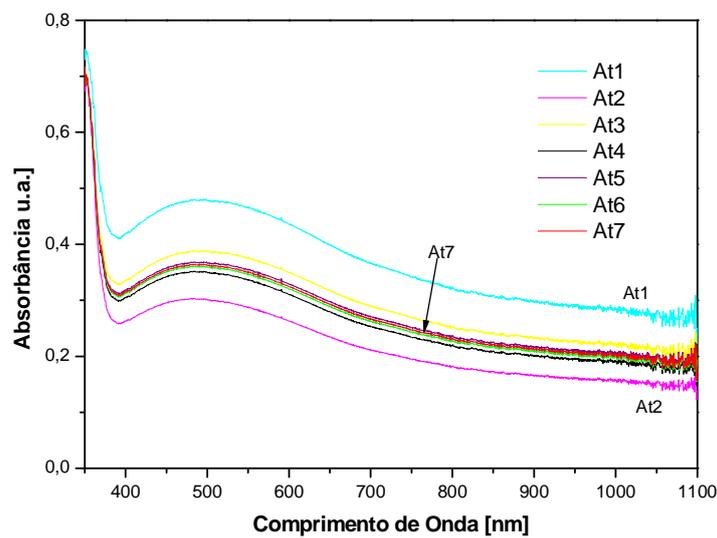


Figura [3.6.9.3]. Absorbâncias calculadas para vários valores de η

Foi adotado um procedimento iterativo para poder avaliar a Absorbância A_t dando diferentes valores de η . O procedimento é repetido até obter valores de

A_t estacionários, quer dizer, até que não variem apreciavelmente. Este fato podemos observar na figura 3.6.9.3 para o vidro pbct1-nP, onde após 6 variações de η obtivemos A_{t7} , considerado como estacionário (sem variação). Obtida a absorvância na condição estacionaria, seguindo este método, podemos re-calcular a atenuação $\eta(\lambda)$. Este parâmetro nos permite calcular a absorção $\alpha(\lambda)$ e o coeficiente de extinção $k(\lambda)$. Os valores da atenuação $\eta(\lambda)$ assim avaliados são utilizados para calcular $R_s(\lambda)$ e $T_s(\lambda)$. Utilizando a refletância pela utilização da equação de Fresnel a incidência normal os índices de refração são avaliados por:

$$n = n_{ar} \left[\frac{1 + R_s}{1 - R_s} + \sqrt{\frac{4R_s}{(1 - R_s)^2} - \frac{k^2}{n_{ar}^2}} \right] \quad (3.6.9.12)$$

3.6.10 Refração molar

A velocidade de fase da luz passando através do vidro e o índice de refração dependem da interação do campo elétrico com os elétrons, íons e moléculas, de acordo com a complexidade estrutural do vidro. Quando a velocidade de fase dos raios de luz é baixa, mais altas serão as polarizabilidades dos elétrons exteriores.

Como a velocidade de passagem do raio de luz através do vidro depende, dentre outros fatores, da interação mutua do campo elétrico com os elétrons, íons ou com as moléculas que constituem a estrutura do material, acontece a polarização induzida desses componentes estruturais pelo campo elétrico. ^[33] Essa polarização consiste no deslocamento do centro de carga, negativa com relação às positivas e ao núcleo atômico. O átomo, íon ou molécula sofre um momento de dipolo induzido P , a magnitude da qual depende de forças que ligam elétrons ao núcleo. Podemos escrever o momento de dipolo induzido como sendo:

$$P = \sum \frac{e^2}{k} E = lq \quad (3.6.10.1)$$

onde:

$\sum \frac{e^2}{k} = \alpha$, é a polarizabilidade dos íons ou moléculas.

e é a carga do elétron.

K , é a força agindo na unidade de distância.

A refração molar de uma substância está diretamente ligada ao índice de refração e é igual à polarizabilidade da mesma. Entende-se por polarizabilidade a facilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula. O índice de refração, ao fornecer a diminuição da velocidade da luz quando a mesma penetra em uma substância em relação ao vácuo, quantifica o grau de interação do campo elétrico da radiação com as moléculas da substância, ao distorcer a nuvem eletrônica das mesmas. Desta forma, a refração molar nos fornece uma medida do grau de polarizabilidade da molécula de uma substância.

A refração molar é uma propriedade com certo caráter aditivo, considerando-se que a refração molar de uma molécula seria a soma das refrações molares dos seus átomos constituintes. Da mesma forma, a refração molar de um composto iônico seria a soma das refrações molares dos seus íons constituintes.^[33] Posteriormente, tal noção foi revista, pois como a refração molar está diretamente relacionada com a polarizabilidade da nuvem eletrônica da molécula, é razoável supor que os tipos de ligação presentes na molécula, ou seja, como os orbitais atômicos dos átomos se unem dando origem aos orbitais moleculares influenciem consideravelmente na polarizabilidade das mesmas.

Devido a seus saltos nas estruturas, os ânions presentes nos vidros são mais polarizáveis do que os cátions. Os ânions podem ser organizados como mais polarizáveis que são aqueles mais eletronegativos e os menos polarizáveis, aqueles menos eletronegativos.

3.6.11 Absorção e densidade de estados em vidros.

Vidros e materiais amorfos, de uma maneira geral, apresentam bandas que contem uma densidade de estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas. As medidas da borda de absorção fornecem ou dão uma idéia das transições eletrônicas entre pares de estados, ou seja, da a densidade conjunta dos pares de estados e possuem um espectro bastante amplo de energia.

As informações que podem ser adquiridas através dessas medidas podem ser qualitativas e de três tipos de transições que podem ocorrer: transições banda-banda, cauda-banda e gap-banda. A figura 3.6.11.1 ilustra o diagrama de densidade de estados para três sistemas.

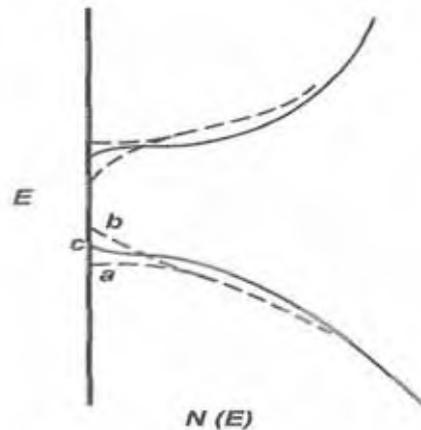


Figura 3.6.11.1: Diagrama de densidade de estados para três sistemas diferentes.

Na figura 3.6.11.1 verificamos que:

Em (a) é observado o que acontece para o material em sua forma cristalina.

Em (b) é observado o que acontece para o material na forma de um filme fino produzido por assopramento de um vidro.

Em (c) é verificado o comportamento em um filme fino evaporado.

A teoria mostra que o filme e o vidro apresentam caudas no interior do gap, sendo que através de estudos nesse contexto os especialistas apontam que quanto maior a cauda maior será a densidade de defeitos presentes no material. ^[33] Em alguns materiais de acordo com os modelos amorfos as bandas de valência e condução apresentam “caudas” de estados que são chamados de estados ligados. Para diferenciar e distinguir os valores de energia da cauda e do gap diremos que entre a banda de valência e a banda

de condução existe um gap de mobilidade de energia E_G e a energia da cauda será ΔE_v para a banda de valência e ΔE_c para a banda de condução como ilustra a figura 3.6.11.2.

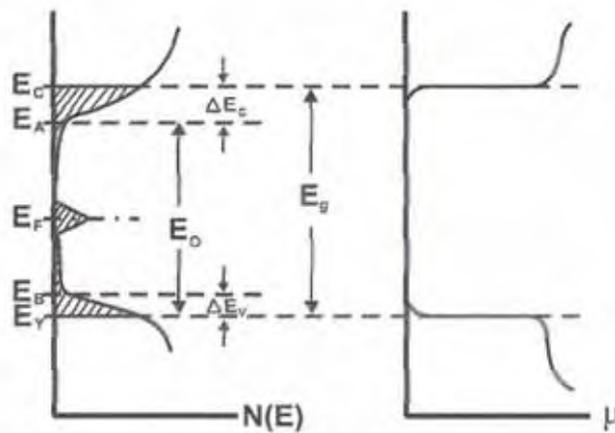


Figura 3.6.11.2.: Densidade de estados $N(E)$ e mobilidade μ em função da energia.

Quando o coeficiente de absorção está entre 10 e 10^3 cm^{-1} muitos materiais amorfos apresentam uma dependência exponencial com a energia do fóton, e obedecem a uma relação empírica descoberta por Urbach.^[34]

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\frac{h\omega/2\pi}{\Delta E}} \quad (3.6.11.1)$$

Onde, α_0 é uma constante, ω é a frequência angular da radiação, $h\omega/2\pi$ representa a energia e ΔE a largura das caudas dos estados localizados de acordo com o modelo de Davis-Mott. A relação 3.6.11.1 foi primeiramente proposta para descrever a borda de absorção em cristais, mas esta relação também tem validade para muitos vidros na faixa baixa da borda de absorção.

Para coeficientes de absorção acima de 10^3 cm^{-1} , ou altos valores de absorção, foi proposta outra relação por Tauc et al e deduzida de maneira mais geral por Davis-Mott.

$$\alpha(\omega) = \frac{A}{h\omega/2\pi} \left(\left(\frac{h\omega}{2\pi} \right) - E_{gap} \right) \quad (3.6.11.2)$$

No caso dos vidros A pode ser escrito em função da condutividade elétrica quando $1/T=0$, em função de n_0 que é o índice de refração e de c que representa a velocidade da luz, tomando a seguinte relação:

$$A = \frac{4\pi\sigma_0}{n_0 c \Delta E} \quad (3.6.11.3)$$

3.6.12 Avaliação experimental da energia de separação entre as bandas de valência e de condução (“gap óptico”)

Os vidros estudados nesse trabalho, após as medidas de absorção da espectroscopia UV-Vis, foram submetidos à análise e após conversão dos comprimentos de onda em energia (E) em eV plotamos gráficos de $\sqrt{\alpha E}$ em função da energia. Utilizando o modelo de Tauc encontrou-se a energia do gap.

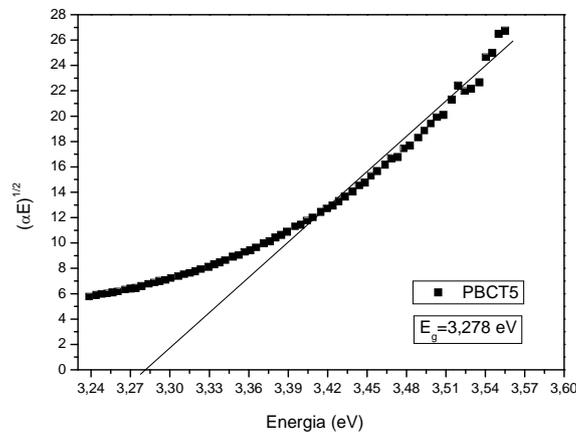


Figura 3.6.12.1: Ajuste da energia de separação óptica para a amostra com 5% de TiO_2 .

Foi realizado um ajuste linear na região de forte absorção do vidro onde a interseção da linha que intercepta o eixo das abscissas representa a energia procurada. Este reproduz o valor da energia de separação óptica dos vidros. A

figura 3.6.12.1 mostra esta extrapolação para ajuste dos valores para uma das amostras estudadas.

3.6.13 Avaliação da energia da cauda das bandas

A partir dos mesmos espectros de UV-Vis representamos o gráfico de $\ln(\alpha)$ em função da energia. Fazendo a extrapolação de uma reta na região de forte absorção até o eixo da energia para o ajuste dos valores faz-se possível obter os valores das energias da cauda de Urbach ^[34]. A figura 3.6.13.1 ilustra esse processo para amostras contendo 3% de TiO_2 .

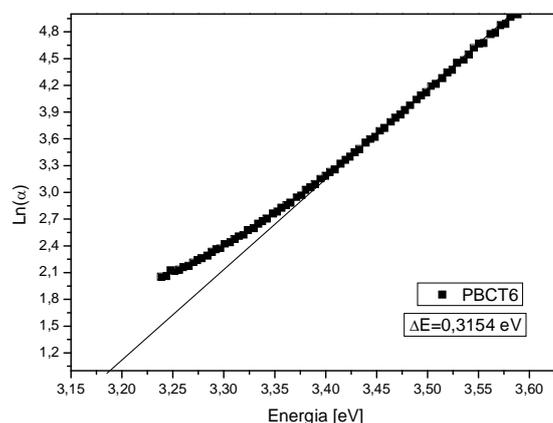


Figura 3.6.13.1.: Ajuste da energia da banda de cauda para a amostra com 3% de TiO_2 .

O valor da cauda das bandas, como já comentado, é relacionado com a densidade dos estados localizados na região de separação das bandas e da uma idéia quantitativa da quantidade de defeitos existentes nos vidros.

3.6.14 Polarização Eletro térmica dos vidros.

Para polarizar os vidros utilizamos equipamentos disponíveis no laboratório e alguns confeccionados no próprio laboratório para tal finalidade.

Estes foram:

- Eletrômetro analógico Pracitronic MV40 que foi utilizado para medir a corrente.
- Fonte digital de alta tensão, modelo PS350 da Stanford Research Systems, utilizada para dar origem ao campo elétrico dc. Possui um limite de tensão mínimo de 50 Volts e máximo de 5000 Volts.
- Termopar tipo K com um multímetro digital Minipa ET-2507 Brymen para a leitura da temperatura da amostra.
- Forno elétrico construído no departamento, exclusivamente para esse tipo de medidas. Possui um controlador de temperatura Therma modelo TH2131P com unidade de potência. Este tipo de controlador possui rampas de temperatura e controle tipo PID para maior precisão.
- Sistema de suporte e blindagem das amostras confeccionadas na oficina mecânica do departamento de física e química.
- Caixa de conexões para as amostras e fonte de alta tensão.

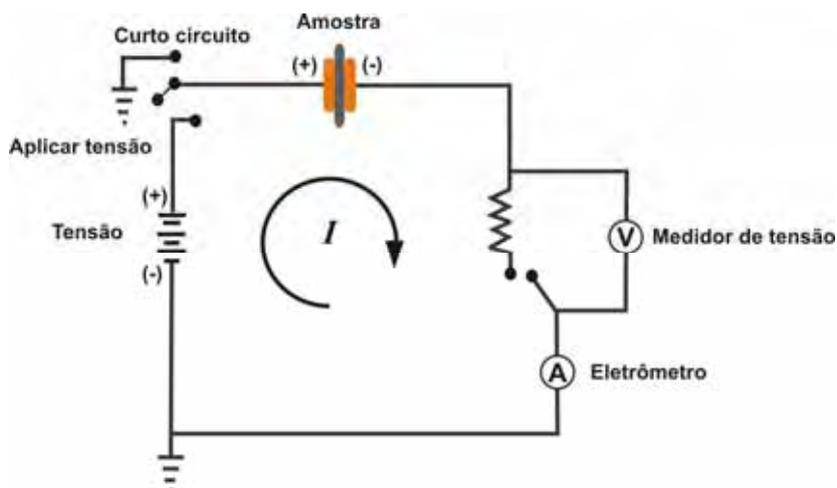


Figura 3.6.14.1: Esquema do circuito utilizado para o processo de polarização.

Para que as medidas fossem realizadas foi necessário interligar os equipamentos utilizados. A Figura 3.6.14.1 ilustra o circuito utilizado com o objetivo de efetuar as medidas elétricas. A amostra encontra-se conectada a dois eletrodos comportando-se como um capacitor e em série encontra-se uma resistência de $10M\Omega$. Foi possível coletar os dados da corrente que passa no circuito.

A Figura 3.6.14.2 ilustra a seqüência do processo de polarização eletro térmica. Primeiramente, a amostra é submetida a aquecimento dentro do forno até alcançar uma determinada temperatura de polarização T_p . A seguir é aplicado o campo elétrico dc, denominado E_p . A temperatura e o campo são mantidos constantes durante um tempo de polarização denominado t_p , esta etapa é representada pela parte *a* da Figura 3.6.14.2 onde se observa que no caso é possível coletar a corrente de polarização em função do tempo.

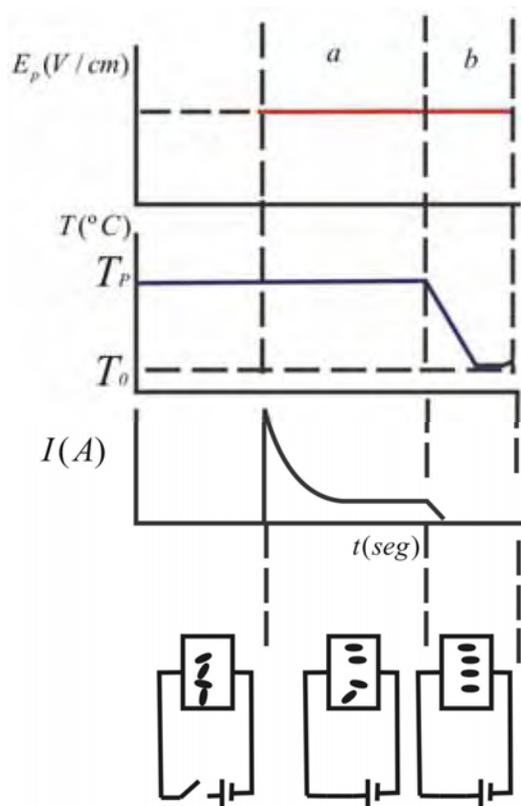


Figura 3.6.14.2 – Ilustra o comportamento simultâneo do campo elétrico, da temperatura e a corrente durante as etapas a e b, da técnica utilizada para polarizar o material.

A temperatura de polarização deve ser elevada o bastante, no entanto abaixo da temperatura de transição vítrea, para garantir o alinhamento das cargas ao aplicar o campo. O comportamento da polarização é semelhante à descarga de um capacitor. Uma vez que a corrente é muito pequena isto pode ser depois de um tempo de minutos ou horas. Na seqüência ainda com o campo aplicado a amostra é resfriada até T_0 , ao atingir essa temperatura o campo é removido, sendo esta etapa é denominada b , e tem como objetivo impedir a movimentação de cargas no interior do material, “Congelando” as cargas que foram polarizadas e finalizando o processo de polarização da amostra.

CAPÍTULO IV

Resultados e discussões.

4.1 Análise Térmica Diferencial (DTA).

As amostras foram submetidas à análise térmica diferencial a fim de verificar de acordo com a composição, as temperaturas características como da transição vítrea e fusão, por exemplo. A verificação foi feita nas amostras PBCT1, PBCT2, PBCT3, PBCT4, PBCT5 e PBCT6, sendo que suas composições estão descritas na tabela 3.3.1. As medidas DTA foram realizadas utilizando a taxa de 10°C/min para todas as amostras da faixa de temperatura ambiente até 1200°C. Pelas características das amostras foi possível observar o evento que corresponde ao fenômeno da transição vítrea e determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). Na figura 4.1.1 são mostradas as curvas características de DTA para cada amostra.

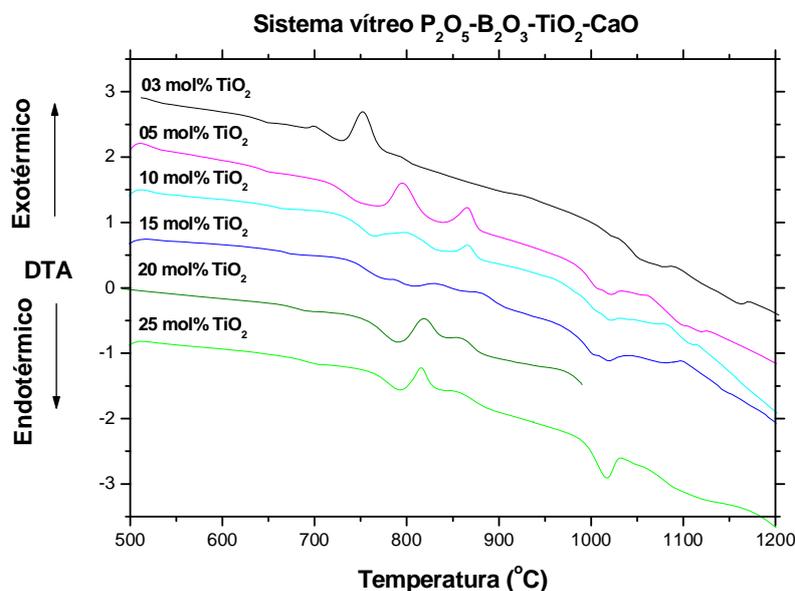


Figura 4.1.1.: Curva de DTA do vidro P₂O₅-B₂O₃-TiO₂-CaO para diferentes composições.

Com muita dificuldade pode-se verificar que possivelmente temos separação de fases nestes vidros devido a duas possíveis transições vítreas que foram observadas. Uma temperatura de transição vítrea é observada

abaixo de 700°C para todas as composições seguida de um processo exotérmico um pouco acima de 700°C. Uma segunda possível transição vítrea é apresentada acima de 700°C sendo que essa aparece pouco acima do processo exotérmico de cristalização. A amostra com 25 mol% de TiO₂ ilustra com mais clareza esta possibilidade.

Das curvas de DTA mostrada na figura 4.1.1 extraímos as temperaturas características destes vidros como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x) e a temperatura do pico de cristalização (T_p) e feito um gráfico relacionando esses parâmetros e mostrado na figura 4.1.2. As duas possíveis temperaturas de transição vítreas encontradas na matriz é ilustrada na figura 4.1.2 e supõe a formação de duas fases distintas no material.

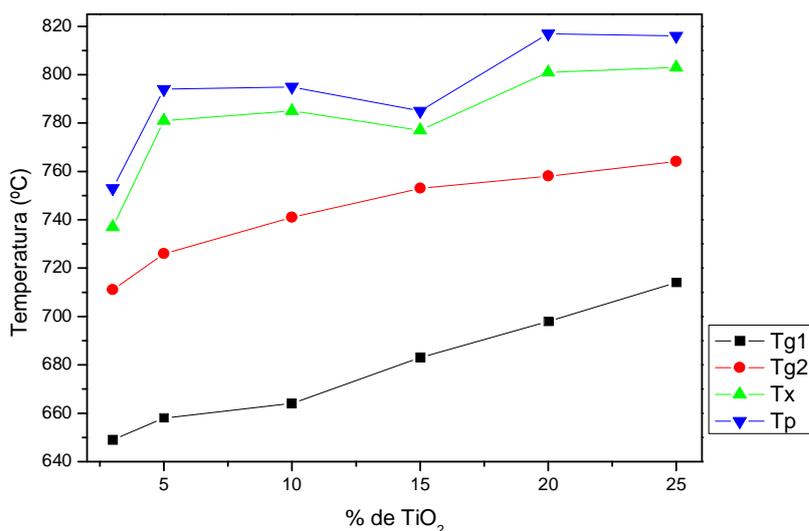


Figura 4.1.2.: Temperatura de transição vítrea T_g , temperatura de cristalização T_x e temperatura do pico de cristalização T_p em função da quantidade de TiO₂.

Como foi assinalada, a composição molar dos óxidos formadores fosfato e boratos em todos os vidros, se manteve igual e podemos observar que as temperaturas de transição vítrea são grandes. Geralmente é verificado em vidros silicatos temperaturas de transição vítrea acima de 580°C. Podemos acreditar que estes valores altos podem ser devido à introdução do CaO na composição que ajuda a elevar o ponto de fusão do vidro. O aumento da concentração de TiO₂ eleva mais ainda os valores da transição vítrea. Assim

podemos concluir que neste sistema os responsáveis pelas altas temperaturas de transição vítrea são o CaO e o TiO₂. Os baixos valores da temperatura de cristalização entre 700 e 800°C indicam que estes vidros, se submetidos a tratamento térmico, podem cristalizar.

4.2 Medidas da densidade.

A tabela 4.2.1 apresenta a densidade para cada composição de amostra estudada avaliada conforme citada no capítulo III.

Tabela 4.2.1.: Densidade das diferentes composições de vidros estudada.

Porcentagem de TiO ₂	Código da amostra	Densidade (gramas /cm ³)
3%	PBCT 6	4,17
5%	PBCT 5	3,75
10%	PBCT 4	2,68
15%	PBCT 3	2,26
20%	PBCT 2	3,01
25%	PBCT 1	3,87

Os valores da densidade apresentam variação conforme a figura 4.2.1. Devido a composição dos vidros ser, no fundamental, formados por compostos de peso atômico baixo: Boro, PA=10,81 gr/mol; Fósforo, PA= 30,974 gr/mol; Cálcio, PA=40,078 gr/mol; Titânio PA=47,90/mol e finalmente como ânion o Oxigênio, PA=16 gr/mol, vemos que quanto maior for a quantidade de CaO e menor TiO₂ as estruturas do vidro aparentam ser mais fechadas, pode-se assumir que o CaO, muito conhecido por ser um modificador de rede, pode ajudar a formar estruturas mais fechadas no vidro. O Ti também pode influenciar na massa, provocando por conseqüência variação na densidade. Conforme é adicionado aos vidros uma maior quantidade de TiO₂ a densidade atinge um mínimo em 15 mol% de TiO₂ e aumenta indicando uma mudança estrutural destes vidros verificando que a influência do TiO₂ é maior. Podemos relacionar este fato com a formação das estruturas dos íons Ti³⁺, Ti⁴⁺ redes tetraedrais ou octaedrais distorcidas em grande quantidade, conforme

evidência das medidas no infravermelho, assim como formação de bandas de absorção na região visível com a introdução de maior quantidade de TiO_2 . As conformações das estruturas destes vidros aparentam ser mais abertas, apresentando então uma densidade menor quando colocado maior quantidade de TiO_2 .

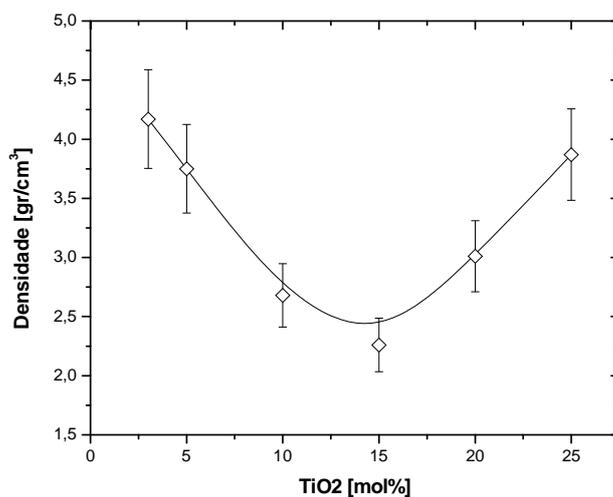


Figura 4.2.1: Variação da Densidade em função do percentual de TiO_2 .

4.3 Medidas de difração de Raios X

As medidas de difração de raios x para estas amostras mostram que os vidros são amorfos em todas as composições indicando a formação de halos na região centrada em $2\theta = 25^\circ$. Entretanto na figura 4.3.1 são apresentados difratogramas de Raios X das amostras PBCT1, PBCT3, PBCT5 e PBCT6 que foram submetidas a tratamento térmico no entorno da transição vítrea por aproximadamente 300 horas. Observamos a tendência de cristalização, destes vidros pela formação de picos de cristalização. Neste estágio do tratamento térmico pudemos observar visualmente que os vidros mantêm a sua transparência diferenciando-se pouco dos vidros sem tratamento. Esta situação pode tornar estes vidros um sistema interessante para o estudo de propriedades ópticas em vidros com fases cristalinas.

As amostras submetidas a tratamento térmico passam a ser vidro - cerâmicas. O processo de cristalização destes vidros pode ser tema de outros

trabalhos a serem desenvolvidos. Para o desenvolvimento deste trabalho utilizamos amostras totalmente amorfas sem tratamento térmico.

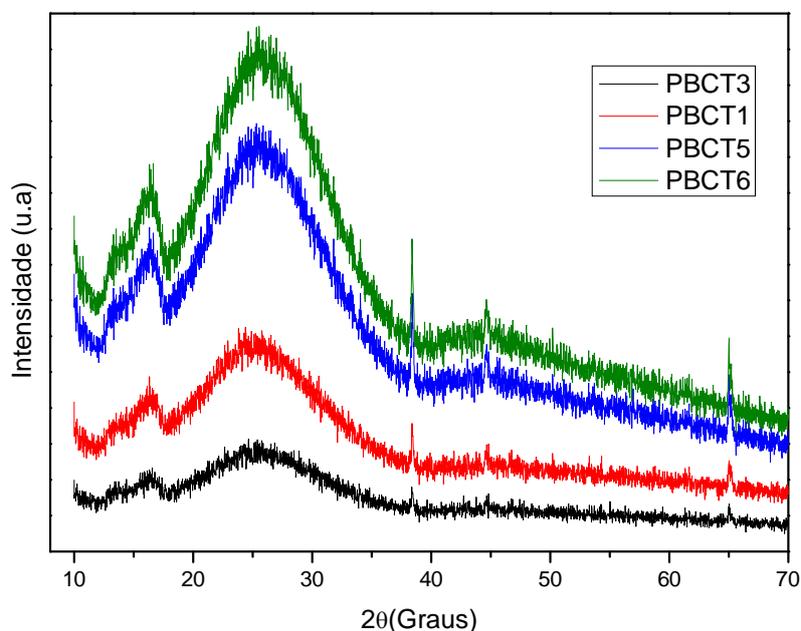


Figura 4.3.1.: Difratogramas de Raio X para os vidros do sistema $P_2O_5-B_2O_3-TiO_2-CaO$ amostras PBCT1, PBCT3, PBCT5 e PBCT6.

4.4 Polarização eletro – térmica.

A figura 4.4.1 ilustra o comportamento da corrente dos vidros pbct1, pbct3, e pbct5. É observado o efeito da polarização pela descida do valor da corrente conforme aumenta o tempo de polarização. Este comportamento é típico do efeito de polarização. A corrente diminui conforme se esgotam os íons polarizáveis. As flutuações da corrente durante a polarização podem ocorrer, a natureza deste fato não é muito claro, mas conforme o campo elétrico é aplicado, movimenta os íons ou moléculas e possivelmente durante a polarização orienta as estruturas que contem os íons Ti^{4+} e Ti^{3+} altamente polarizáveis. Este processo de fato não é linear, por esse motivo que se observa variações na corrente medida pelo eletrômetro. O vidro pbct1 foi polarizado com 1,5 Kv a $300^{\circ}C$ durante 1 hora; Os outros vidros pbct3 e pbct5, foram polarizados com 2,5 Kv a $300^{\circ}C$ e igualmente durante uma hora. Todos estes vidros apresentam valores da corrente da ordem de μA , o qual é bastante

alto. A amostra pbct1 foi polarizada de forma diferente exclusivamente por não suportar uma tensão maior.

Este efeito como será comentado correlaciona com os valores baixos da banda proibida destes vidros que é da ordem de 3 eV. Os demais vidros das outras composições têm um comportamento semelhante.

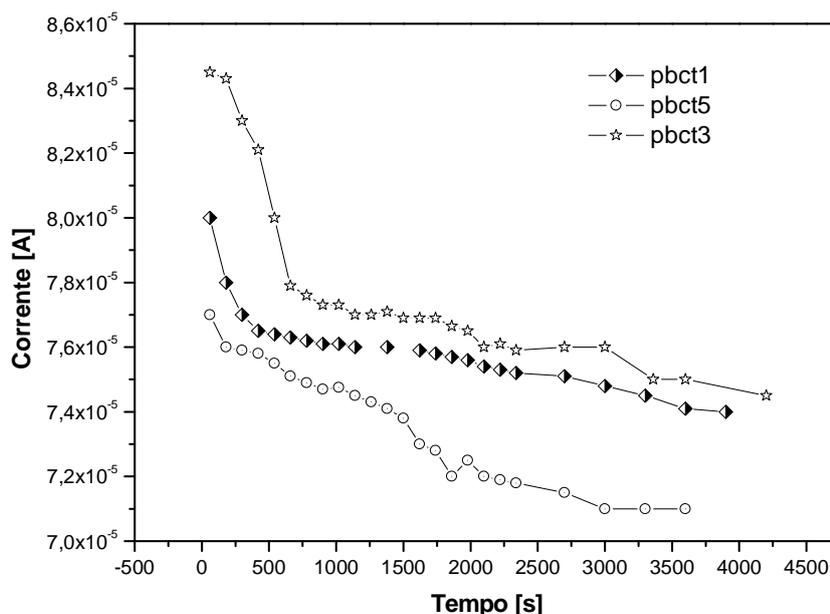


Figura 4.4.1 - Medida da corrente vs. tempo da polarização eletro – térmica, das composições 25 mol%, 15mol% e de 5% de TiO_2 . Polarizados com 1,5Kv e 2,5 Kv durante 1 hora a 300°C

4.5 – Medidas de Infravermelho (FTIR).

4.5.1 – Medidas de lâminas dos vidros.

Foram obtidos espectros de transmitância por espectroscopia de infravermelho para os conjuntos de amostras baseadas nas concentrações citadas na tabela 3.3.1, sendo que as medidas foram efetuadas em amostras em forma de lâmina e em pó. Foram analisados espectros de infravermelho dos conjuntos de amostras polarizadas e não polarizadas, onde as figuras 4.5.1 e 4.5.2 apresentam tais espectros.

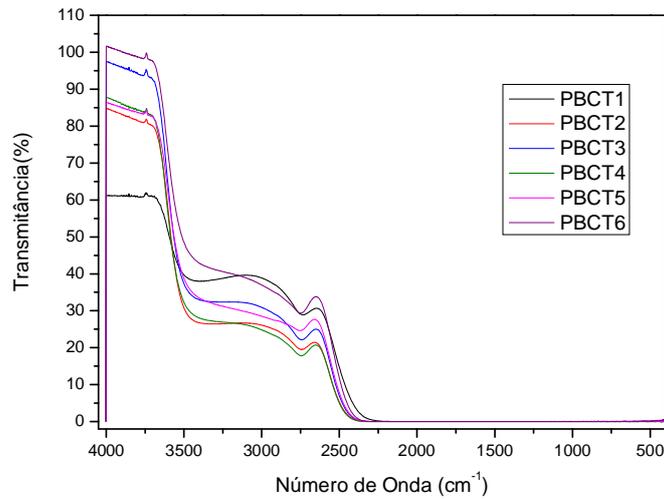


Figura 4.5.1: Espectro de infravermelho para as amostras PBCT1, PBCT2, PBCT3, PBCT4, PBCT5 e PBCT6 não polarizadas.

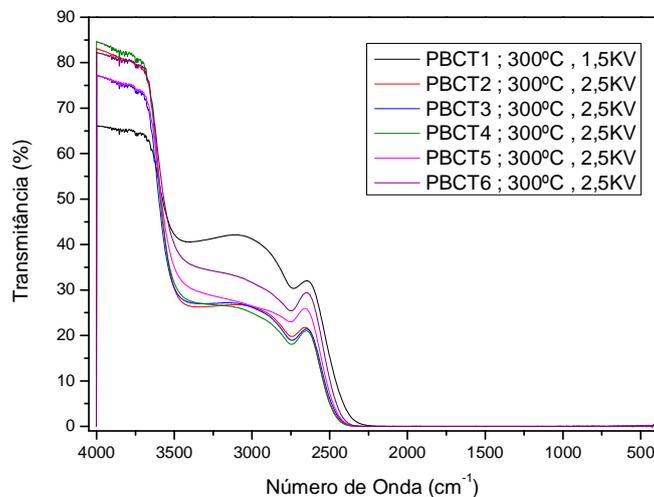


Figura 4.5.2: Espectro de infravermelho para o conjunto de amostras polarizadas. As amostras foram polarizadas à temperatura de 300°C por 30 minutos, com tensão de 2,5 KV, exceto a amostra PBCT1 que foi polarizada com tensão de 1,5 KV.

Foi feita a comparação dos espectros de infravermelho para cada uma das amostras separadamente, comparando o comportamento das amostras

polarizadas com as não polarizadas, conforme é mostrado da figura 4.5.3 à figura 4.5.8.

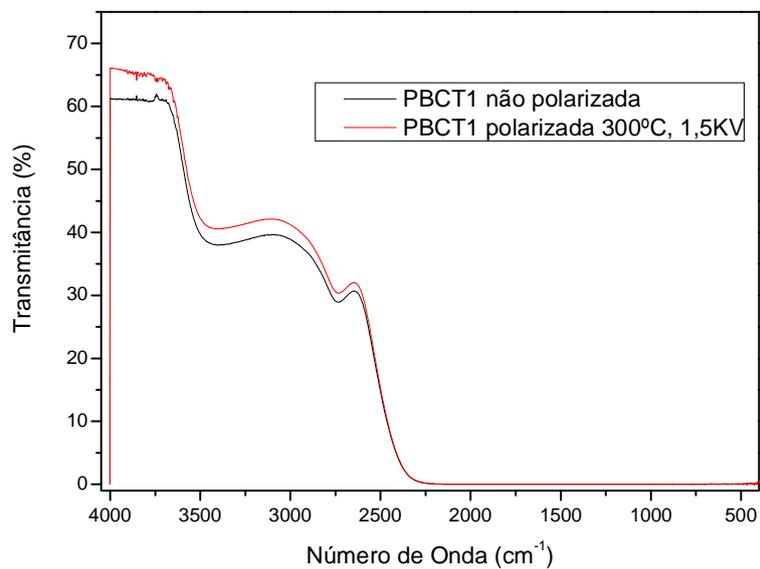


Figura 4.5.3.: Medida de infravermelho na amostra PBCT1 polarizada e não polarizada.

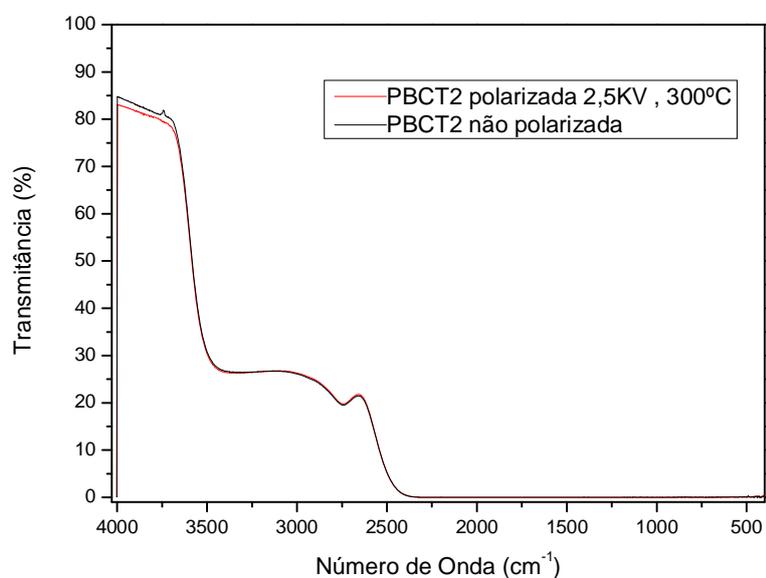


Figura 4.5.4.: Medida de infravermelho na amostra PBCT2 polarizada e não polarizada.

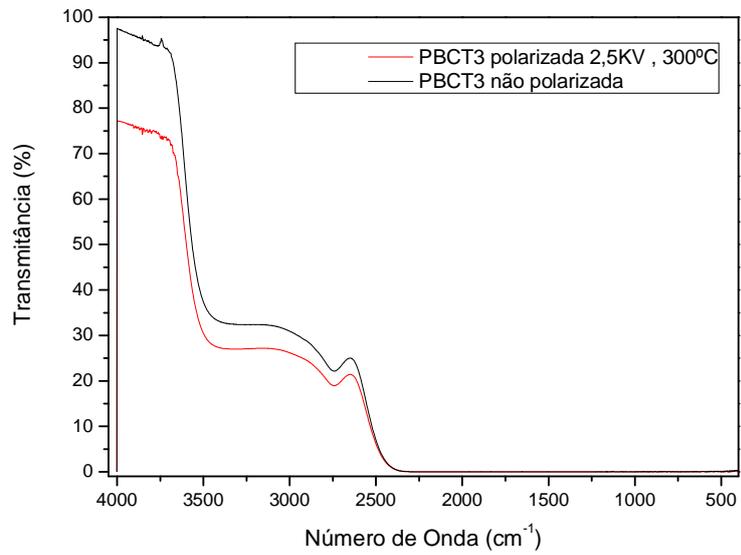


Figura 4.5.5: Medida de infravermelho na amostra PBCT3 polarizada e não polarizada.

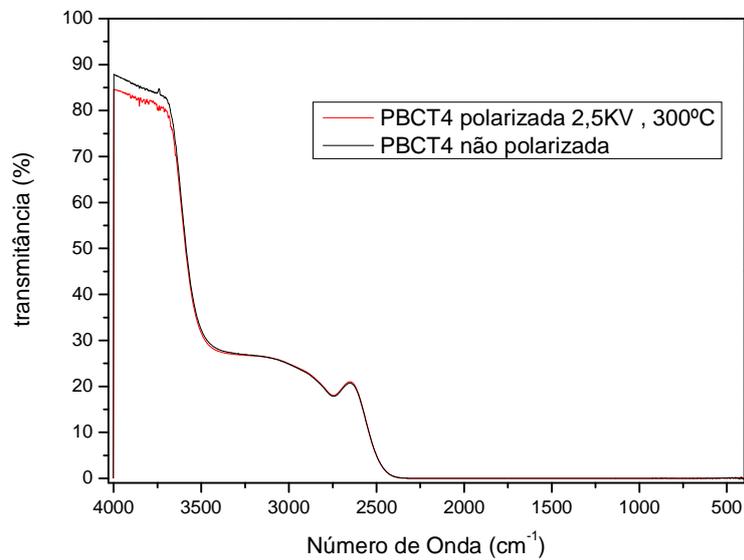


Figura 4.5.6.: Medida de infravermelho na amostra PBCT4 polarizada e não polarizada.

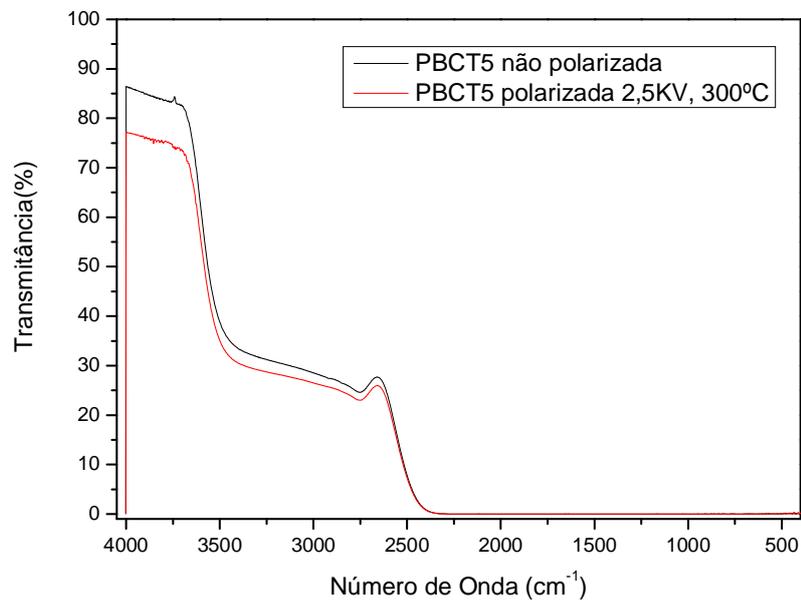


Figura 4.5.7: Medida de infravermelho na amostra PBCT5 polarizada e não polarizada.

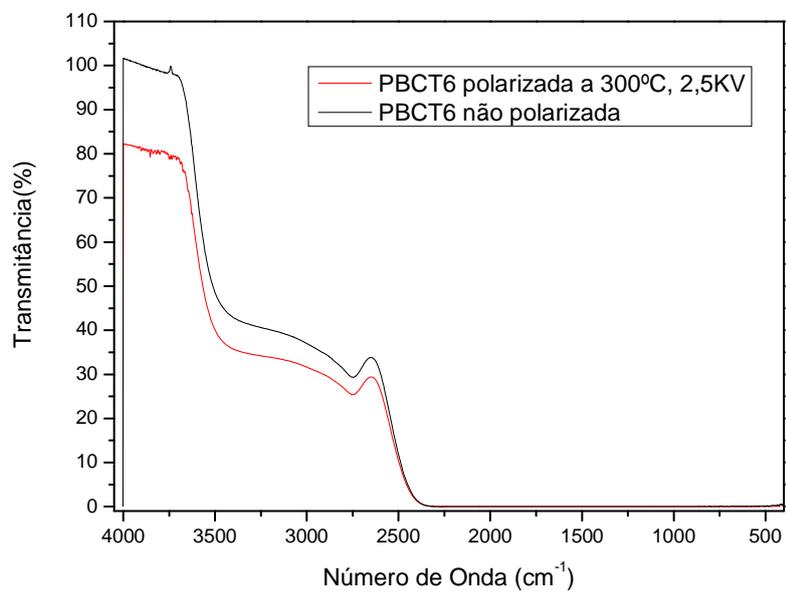


Figura 4.5.8: Medida de infravermelho na amostra PBCT6 polarizada e não polarizada.

Ao relacionar todas as amostras entre as não polarizadas e as polarizadas podemos verificar que realmente houve o fenômeno da polarização como também algumas mudanças na amostra. A transmitância para todas as amostras não polarizadas foram acima de 67% e para as amostras polarizadas acima de 60%, fazendo notória a diminuição da transmitância das amostras polarizadas com relação as não polarizadas.

As medidas permitiram verificar a presença de 3 bandas praticamente nas mesmas regiões independente das amostras. As bandas assinaladas em 3500 cm^{-1} podem ser atribuídas a grupos hidroxilas OH, bandas de forte absorção em 2300 cm^{-1} associadas às ligações de Boro e Oxigênio, para todas as composições. Podemos destacar destas medidas que um efeito da polarização está relacionada com as ligações hidroxilas OH presentes nos vidros.

A comparação entre os comprimentos de onda de corte na região do infravermelho próximo das amostras polarizadas e não polarizadas em função da composição é ilustrada na figura 4.5.9. O corte no infravermelho das amostras polarizadas quando comparadas com as não polarizadas sofrem ligeiro deslocamento para baixas frequências indicando re-ordenamento das estruturas devido à polarização.

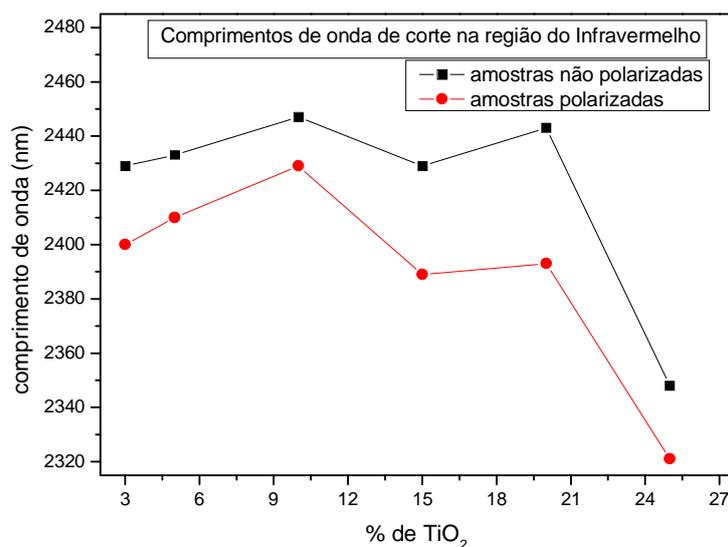


Figura 4.5.9.: Relação entre a composição e o comprimento de onda de corte na região do infravermelho.

4.5.2 Medidas de infravermelho de amostras em pó.

As bandas de absorção analisadas nas medidas de infravermelho das amostras em pó não polarizadas podem ser atribuídas e baseadas na ocorrência das bandas das ligações do fósforo-oxigênio e boro oxigênio. Em geral em vidros fosfatos ocorrem a formação de vários tipos de bandas, por exemplo, acima de 1200 cm^{-1} temos bandas de ligações duplas $\nu\text{P}=\text{O}$; na região entre 1200 cm^{-1} e 900 cm^{-1} bandas de ligações $\nu\text{P}-\text{O}$; as vibrações assimétricas dos grupos $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ em 870 cm^{-1} , também as vibrações simétricas dos grupos $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ em aproximadamente 700 cm^{-1} e 780 cm^{-1} e as vibrações de torção (bending) (δ) de ligações $\text{P}-\text{O}$ em aproximadamente entre 470 cm^{-1} e 560 cm^{-1} .^[35]

No caso das bandas de absorção em vidros boratos, aparecem na região de $(1500 - 1200)\text{ cm}^{-1}$, bandas que são atribuídas as Vibrações de estiramento das ligações $\text{B}-\text{O}$ das unidades triangulares BO_3 ; de $(1100 - 900)\text{ cm}^{-1}$ bandas devido as vibrações de estiramento assimétricas $V_{as}(\text{B}-\text{O})$ das unidades BO_4 que corresponde as estruturas dos anéis boroxol contendo estruturas BO_4 ; e de $(850 - 600)\text{ cm}^{-1}$, bandas de vibrações auxiliares de deformação $\delta(\text{B}-\text{O}-\text{B})$ e/ou $\delta(\text{O}-\text{B}-\text{O})$ dentro das unidades estruturais complexas compostas de triângulos (BO_3) e de anéis contendo um ou dois (BO_4).^[35]

Para o caso do sistema em estudo vale lembrar que foram preparadas as composições $40\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{CaO} - 10\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x)\text{TiO}_2$, para $x=25, 20, 15, 10, 05, 03$ respectivamente. Foram mudados o percentual de TiO_2 e CaO . Em vidros as vibrações das ligações de fósforo-oxigênio e boro-oxigênio no infravermelho são bastante ativas, motivo pelo qual podem existir na região entre $(1300-600)\text{ cm}^{-1}$ possíveis vibrações misturadas das ligações destes. Entretanto, baseado na composição dos vidros onde foi introduzido 40 mol% de P_2O_5 e apenas 10mol% de B_2O_3 , podemos inferir que temos mais possibilidades de mostrar nos espectros as bandas fosfatos-oxigênios.

O Ca^{2+} participa no vidro preferencialmente como modificador de rede devido a isto podem atuar como pontes entre os diferentes poliedros estruturais na rede do vidro. Sendo assim, é difícil assinalar as bandas de vibração ativas

de infravermelho devido, por exemplo, a ligações Ca-O. Baseados nestas considerações podemos assinalar as possíveis bandas de vibração das medidas experimentais de todas as composições deste sistema ilustradas na figura 4.5.10

Podemos ter em $1271,5 \text{ cm}^{-1}$ vibrações de estiramento simétrico devido as ligações de grupos terminais de ligações (P=O); as bandas em $1168,67 \text{ cm}^{-1}$ e $1114,67 \text{ cm}^{-1}$ podem ser assinaladas para ligações de cadeias de grupos metafosfatos e/ou nesta região vibrações de estiramento das ligações B – O das unidades triangulares BO_3 .^[35]

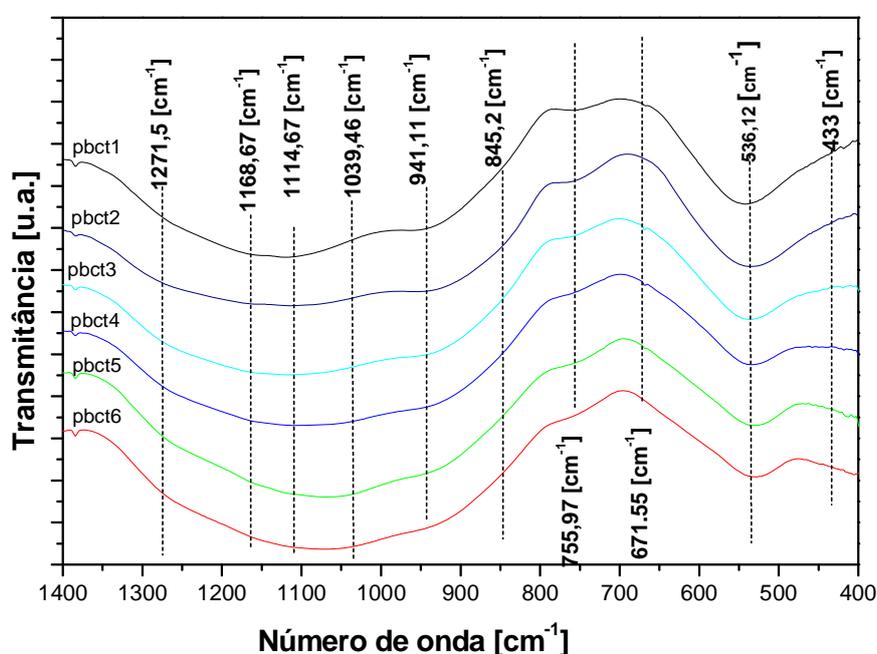


Figura 4.5.10: Espectro de infravermelho para as amostras PBCT1, PBCT2, PBCT3, PBCT4, PBCT5 e PBCT6 não polarizadas em forma de pó.

Em vidros baseados em TiO_2 , as bandas na região de $(690 - 800) \text{ cm}^{-1}$ são assinalados para vibrações das ligações de estruturas TiO_4 presentes nos vidros. Neste caso temos o cátion Ti^{4+} ; por sua vez, no caso de formar estruturas TiO_6 octahedral, as bandas de vibração aparecem na região $(500 - 650) \text{ cm}^{-1}$.^[35] Para os vidros do nosso sistema em estudo, é possível que na posição $536,12 \text{ cm}^{-1}$ as bandas sejam referentes as ligações $\text{O} = \text{P} - \text{O}$ vibrações laterais (bending) e/ou de ligações $\text{Ti} - \text{O}$ nas estruturas TiO_6 . O

relativo aumento destas bandas com o aumento da quantidade molar de TiO_2 nos vidros reforça esta possibilidade; no entanto, o relativo aumento destas bandas com o aumento de TiO_2 pode indicar igualmente as modificações na estrutura devido a despolimerização das estruturas fosfatos ou boratos.

As bandas em $755,97cm^{-1}$ podem ser atribuídas as ligações $Ti - O$ das estruturas TiO_4 , esta idéia é reforçada ao fato de que quando agregado mais quantidade molar de TiO_2 estas bandas aparecem quando o Ti entra como formador de rede nos vidros.

Na região de $(1100 - 900)cm^{-1}$ temos possíveis bandas devido as vibrações de estiramento assimétricas $V_{as}(B-O)$ das unidades BO_4 e/ou por sua vez, na posição de $941 cm^{-1}$ podemos ter ligações $\nu P-O^-$ de oxigênios não ligados.

4.5.3 Medidas Infravermelho de lâminas polidas por Reflexão Especular.

Foram realizadas estas medidas em amostras de lâminas dos vidros com alto grau de polimento. O intuito destas medidas foi de comparar as possíveis mudanças na forma das bandas devido à polarização eletro térmica.

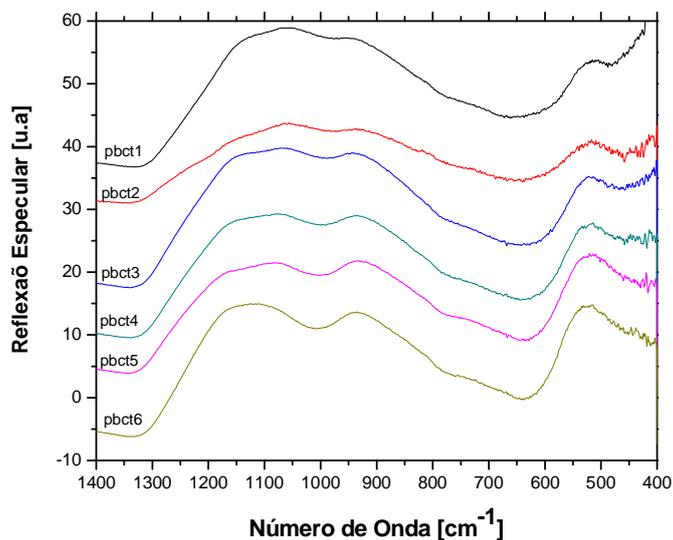


Figura 4.5.11: Espectro de Reflexão Especular da superfície polida dos vidros não polarizados

Verificamos na figura 4.5.11 que os vidros polidos sem polarizar, quando estudada a reflexão especular, exibem no geral as mesmas bandas mostradas nas medidas das amostras em forma de pó. Neste caso as bandas correspondem aos picos e podem ser comparados com as bandas (vales das transmitâncias de pó) medidas na forma de pó.

A figura 4.5.12 ilustra as medidas da superfície do cátodo dos vidros submetidos à polarização eletro térmica. Sabe-se que a polarização eletro térmica, na superfície dos vidros, produz uma camada de depleção de espessura micrométrica onde o campo elétrico proporcionou uma polarização nas estruturas ou dos íons presentes. Na comparação com as amostras não polarizadas observamos que estas mantêm as mesmas bandas dos vidros, mas, aparentemente as bandas aumentaram ligeiramente de intensidade, assim como um estreitamento, podendo propor que a polarização pode ter induzido uma melhor uniformidade na ligação ou um tipo de cristalização que age desde a superfície para o interior do vidro. Caso particular do vidro Pbct4P que sofreu uma mudança diferenciada onde se observa que definiu melhor a banda em 800 cm^{-1} ; as bandas entre 650 e 700 cm^{-1} .

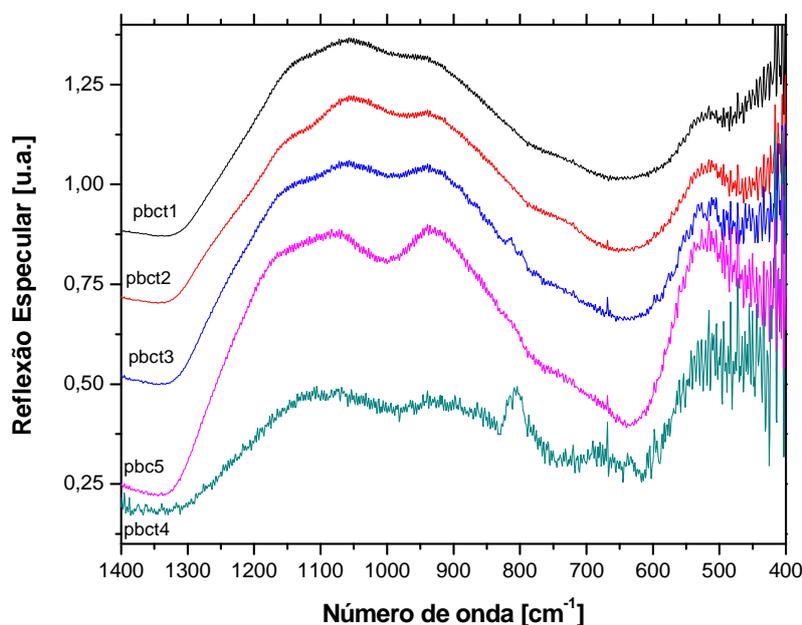


Figura 4.5.12. Espectro de Reflexão Especular da superfície do cátodo dos vidros Polarizados eletro-termicamente

Destes resultados podemos concluir que as estruturas dos vidros na região de depleção incluindo a sua superfície, sofreram re-arranjo estrutural. Este resultado é mais uma comprovação que a polarização eletro térmica foi realizada com sucesso.

4.6 Espectroscopia Ultravioleta -Visível (UVvis)

Foram obtidos espectros de transmitância no ultravioleta – visível para cada uma das composições das amostras propostas no trabalho. Os espectros foram obtidos para as amostras PBCT1, PBCT2, PBCT3, PBCT4, PBCT5 e PBCT6 polarizadas como também para as não polarizadas. As figuras 4.6.1 e 4.6.2 mostram os espectros citados.

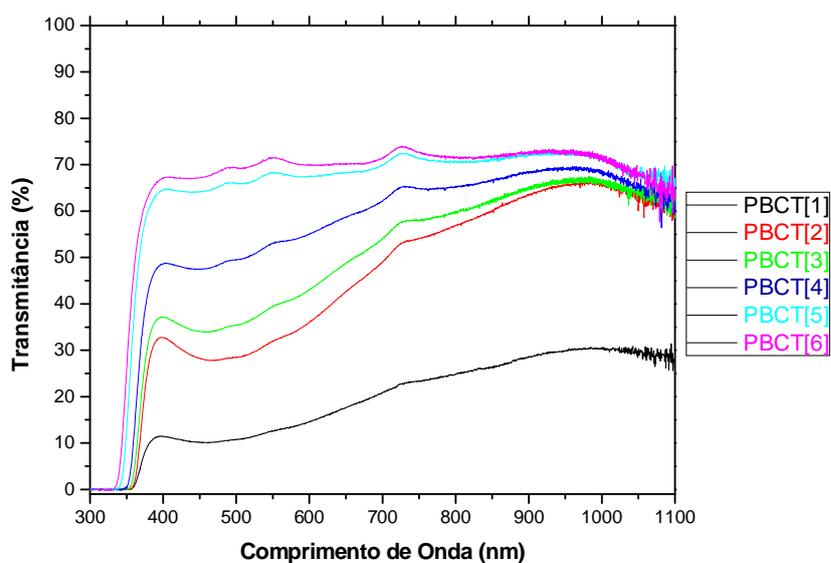


Figura 4.6.1.: Espectro de absorção UV-Vis para o conjunto de amostras não polarizadas.

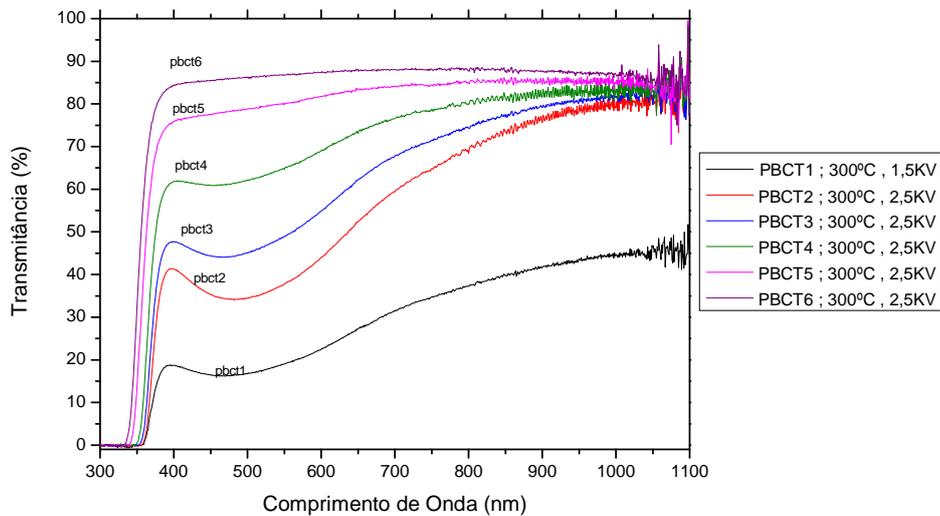


Figura 4.6.2.: Espectro de absorção UV-Vis para o conjunto de amostras polarizadas, à temperatura de 300°C por 60 minutos, com tensão de 2,5 KV, exceto a amostra PBCT1 que foi polarizada com tensão de 1,5 KV.

Podemos observar em geral para os vidros polarizados e não polarizados que os espectros de transmittância mostram bandas de absorção que se estende desde os 400 nm até 900 nm aproximadamente. Estas bandas estão relacionados com vidros fosfatos e boratos com a existência de estruturas com íons Ti^{3+} , Ti^{4+} e pares $Ti^{3+} - Ti^{4+}$ que mostram bandas centradas em diferentes comprimentos de onda na região de 400 nm até 900 nm conforme o ambiente estrutural em que podem estar.

Nota-se que as amostras sem polarizar se apresentam com transmittância abaixo de 70%. Observamos um aumento na absorção com o aumento da concentração de TiO_2 na amostra. Observamos também a inibição de algumas bandas de absorção, como as encontradas em 730nm.

Ao comparar as medidas de transmittância das amostras polarizadas com as não polarizadas observamos que estas se apresentam com curvas mais definidas e em geral com uma maior transmittância. Nota-se uma propensão ao aumento da absorção à medida que se acrescenta oxido de titânio diminuindo o percentual de oxido de cálcio. Assumindo que no vidro temos grande quantidade de estruturas distorcidas de íons de Ti, a tendência de se aprofundar as bandas com a polarização eletro térmica podem estar

relacionadas com o re-ordenamento destas ou de pequenas variações das estruturas.

O comprimento de onda de corte na região do ultravioleta de acordo com o percentual de óxido de titânio está representado na figura 4.6.5. Se observa um deslocamento do comprimento de onda de corte para valores maiores em ambos os dois tipos de vidros. Isto é um indicativo de que a introdução de maior quantidade de TiO_2 cria mais oxigênios não ligados, que correspondem a estruturas octaédricas ou tetraédricas distorcidas.

As amostras polarizadas seguem a mesma tendência, mas observamos a diminuição do comprimento de onda de corte ao respeito das não polarizadas. Este fato indica possivelmente uma melhor ordenação ou distorção das estruturas.

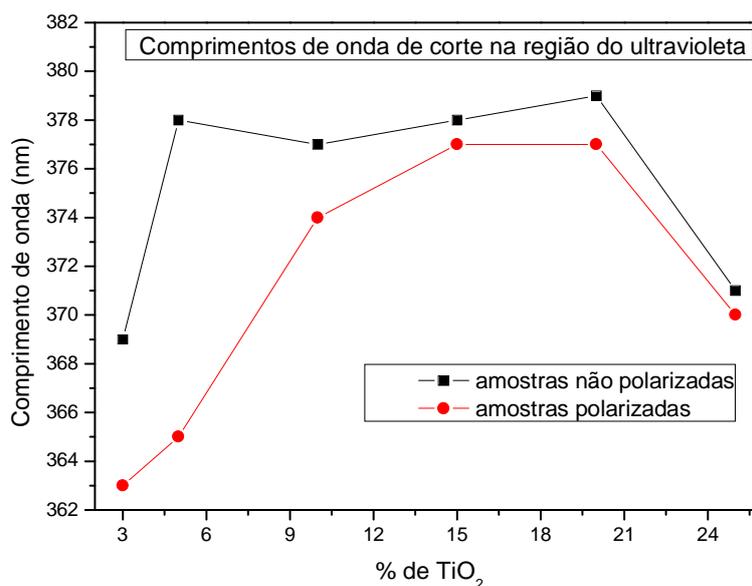


Figura 4.6.5.: Relação entre a composição e o comprimento de onda de corte na região do ultravioleta.

4.7 Energia da banda proibida e energia da cauda

4.7.1 Energia da banda proibida

Os vidros, como qualquer outro material amorfo, possui uma região de banda proibida entre a banda de valência e banda de condução. Em geral, nos materiais amorfos as bandas possuem caudas que se estendem no interior da banda proibida diferente dos cristais. Conforme já explicado no capítulo III. Foram obtidos valores da banda proibida para estes vidros. A figura 4.7.1.1 ilustra a variação molar do TiO_2 em função dos valores da banda proibida. Estes são pouco diferentes da ordem de 3 eV e apenas com diferenças de meV entre uma composição e outra. Observamos uma tendência a diminuir conforme aumenta a quantidade molar de TiO_2 e diminuição do CaO.

O valores da ordem de 3 eV da banda proibida para todos os vidros deste sistema indicam que, para efeitos das propriedades de transporte são importantes, mas o fato destes valores serem baixos para materiais isolantes indicam que podem possuir algumas propriedades de semi-condutores. Neste caso nota-se fortemente a influência do TiO_2 no comportamento da banda proibida dos vidros.

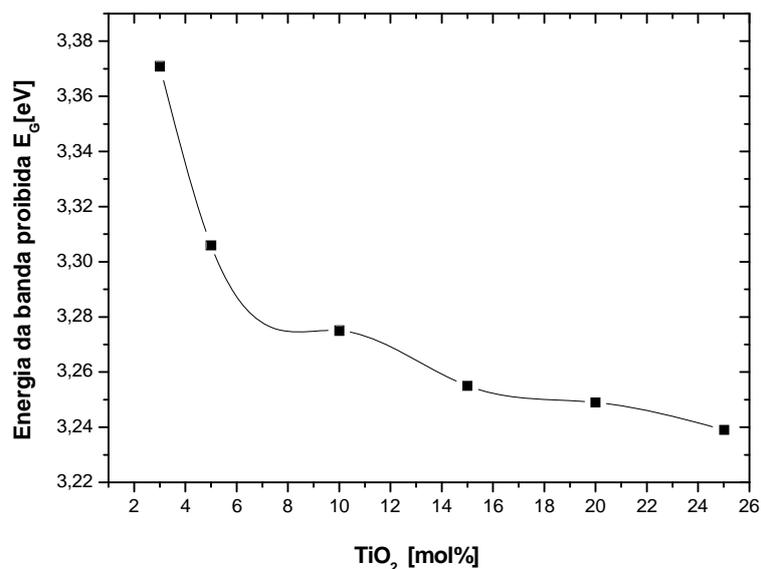


Figura 4.7.1.1: Energia da banda proibida em função da quantidade molar de TiO_2 .

4.7.2 Energia da cauda

Segundo a colocação de P. W. Anderson^[36] a desordem num material amorfo ou vítreo pode ser associada com os valores da energia da cauda de Urbach. Quanto maior a energia da cauda maior é a desordem, portanto, espera-se que no interior da banda proibida os vidros possuam estados localizados, os quais podem ser devido a defeitos de estruturas, ligações incompletas, etc.

A figura 4.7.2.1 representa a energia da cauda dos estados localizados, os valores encontrados para energia da cauda destes vidros estão dentro dos valores estabelecidos para semicondutores a qual apresenta uma tendência de ser baixo para o vidro Pbct6 com menor quantidade molar de TiO_2 e maior CaO. Observa-se uma tendência a aumentar conforme aumenta o TiO_2 . Portanto, estes resultados indicam que os vidros com maior quantidade de TiO_2 podem possuir maior quantidade de defeitos onde as estruturas podem conter cargas livres em excesso ou falta de elétrons, estas igualmente podem ser bastante distorcidos e possivelmente altamente polarizáveis que podem influenciar os valores dos índices de refração destes vidros.

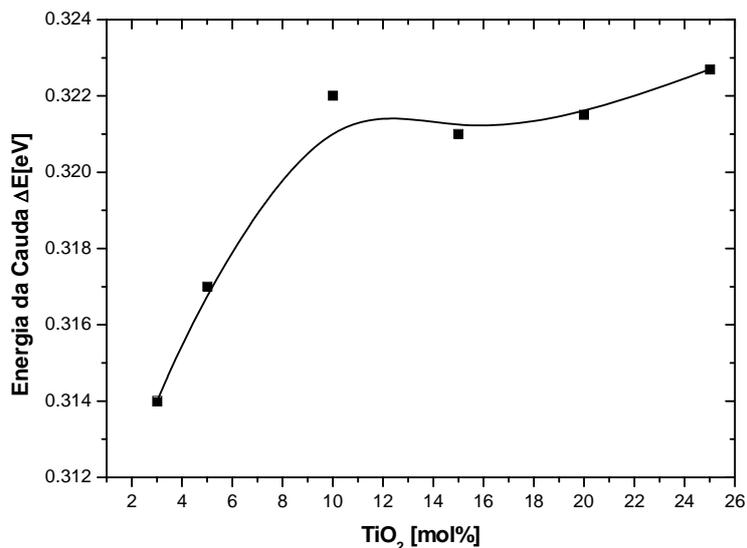


Figura 4.7.2.1: Energia da cauda em função do percentual de TiO_2 .

4.8 Índice de refração

Com a finalidade de observar se ocorreram alterações nas propriedades ópticas dos vidros do sistema $P_2O_5-B_2O_3-TiO_2-CaO$ com as composições estudadas, é de grande importância a verificação do índice de refração das amostras. Foi medido o índice de refração das amostras polarizadas utilizando a técnica do ângulo de Brewster. As medidas foram realizadas em vários comprimentos de onda entre 400 e 1100nm. A figura 4.8.1 mostra o comportamento do índice de refração para as diferentes amostras que foram polarizadas.

Observamos uma grande variação de acordo com os comprimentos de onda. Todos os índices de refração diminuem na região entre os 400nm e 600 nm, se correlacionando com as bandas de absorção dos íons de Ti. Ao longo da região visível a interpretação para explicar as variações dos índices de refração, está na existência em todos os vidros da grande quantidade de defeitos e ou estruturas de íons de Ti que se distribuem em toda a região de absorção dando efeitos de dispersão anômala. ^[13]

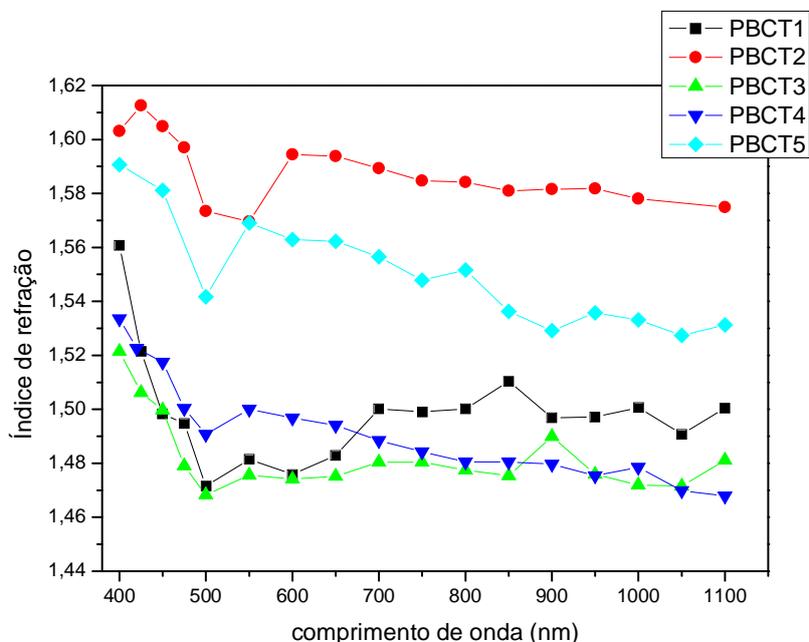


Figura 4.8.1: índice de refração das amostras polarizadas de diferentes composições.

O efeito da variação assim observada corresponde a uma adição global de todos as bandas dos íons nessa região. As bandas podem se apresentar largas para um tipo de íon devido a seu ambiente estrutural. Ao longo destes centros de absorção existem variações dos índices de refração e podem apresentar máximos e mínimos conforme em uma dispersão anômala.

Todas as amostras polarizadas, quando comparadas com as não polarizadas, apresentaram diferenças no índice de refração. A figura 4.8.2 faz um comparativo entre o índice de refração obtido exclusivamente na amostra polarizada e não polarizada de composição 10% de TiO_2 , devido ao mesmo comportamento nas demais amostras. De acordo com as medidas realizadas foi possível observar que a partir de 600nm as amostras que continham maior percentual de TiO_2 obtiveram menor variação do índice de refração. Ainda assim, em alguns comprimentos de ondas para cada composição, foi observada uma diminuição e aumento dos índices de refração, indicando possivelmente a existência de centros de absorção. Um exemplo deste fato, é que entre 800 e 900nm as amostras apresentaram acréscimos nos índices de refração. Uma justificativa para tais eventos podem ser que devido ao aumento da quantidade molar de TiO_2 nessa região também produz mais centros de absorção que fazem com que varie o índice de refração.

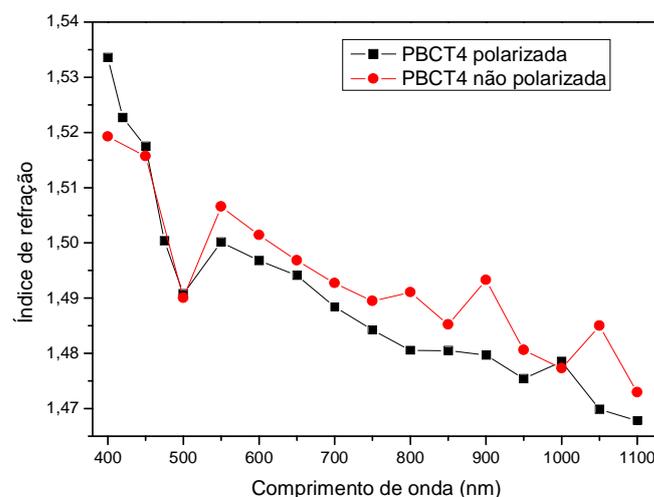


Figura 4.8.2: Índice de refração da amostra PBCT4 polarizada e não polarizada.

Normalmente quando utilizado o TiO_2 em sistemas vítreos, o índice de refração tende a aumentar consideravelmente devido a que possui nas suas estruturas de bandas de energia, estado d vazios. No entanto, não foi observado altos índices de refração conforme mostra a dispersão medida para as amostras estudadas. Os índices de refração tendem a aumentar devido à existência de estruturas com número de coordenação maior que quatro que são estruturas mais densas. De fato em vidros de TiO_2 poderia ser obtida estruturas TiO_4 e TiO_6 mais densas que podem aumentar o índice de refração. Mas, as variações da dispersão no índice de refração apresentada para todas as amostras como mostrada na figura 4.8.1 pode ser atribuída a existências de centros de absorção que podem estar relacionados com as estruturas dos íons de Ti podendo também ser do tipo TiO_4 distorcidos e TiO_6 distorcidos, proporcionando a criação de íons Ti^{3+} com absorção centrada em diferentes comprimentos de onda. Esta situação pode fazer com que se tenha muita variação nos índices de refração principalmente na região de absorção dos vidros.

A figura 4.8.2 faz a comparação das medidas de dispersão da amostra pbct4 polarizada e não polarizada. Aparentemente temos menos variação nos índices de refração da amostra polarizada, indicativo de que foram eliminados pela polarização alguns centros de absorção dos vidros (mudança estrutural).

As medidas dos índices de refração pela técnica do ângulo de Brewster podem ainda ser melhoradas. O sistema implementado ainda apresenta erros na determinação do ângulo mínimo de incidência com mais ou menos 2%, (pouca resolução do detector) isto leva também a erros na avaliação dos índices de refração.

Mas, de fato, as medidas apresentadas, fornecem uma idéia da variação dos índices de refração com o comprimento de onda. As amostras polarizadas aparentemente têm menos variação que aquelas sem polarizar. Isto pode ser explicado no sentido de que a polarização elimina ou alinha os centros de absorção de tal forma que isso é mostrado na medida.

4.9 Medidas de Transmitância e Refletância Especular a incidência quase normal, na região Uv-vis.

Para uniformizar o estudo das propriedades ópticas em relação as amostras polarizadas e não polarizadas, utilizamos uma outra técnica através das medidas espectroscópicas de transmitância e refletância especular a incidência normal na região Uv-vis.

Estas medidas pela aplicação do método já explicado no capítulo III permitem encontrar a dispersão dos índices de refração complexos e assim a função dielétrica destes vidros. Os resultados estão nas figuras 4.9.1 e 4.9.2. Observamos que a variação dos índices de refração dos vidros pbct1 e pbct2 são muito próximas e em geral se observa nas curvas da dispersão a diminuição dos índices de refração conforme menor quantidade molar do TiO_2 e maior de CaO .

Abaixo de 400 nm se observa a região da dispersão normal dos vidros onde temos altos índices de refração desde valores acima de 1,6 até 3 conforme maior quantidade molar de TiO_2 aproximadamente. Na região entre 400nm e 900 nm se observa uma variação apreciável dos índices de refração. A figura 4.9.3 ilustra a comparação da variação dos vidros polarizados e os não polarizados. É apreciável a mudança na região entre 400 nm e 900 nm relacionado com a existência das estruturas com os íons de Ti. Também se observa para os vidros polarizados uma melhor definição da variação conforme a composição molar do TiO_2

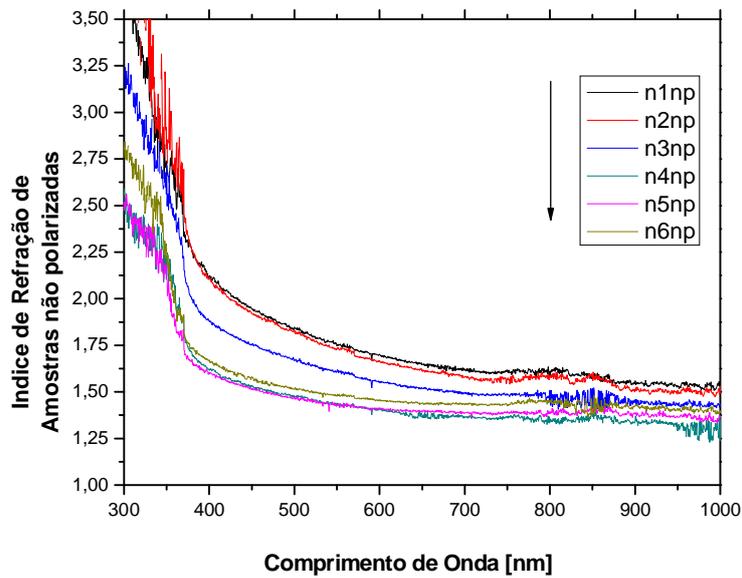


Figura 4.9.1: Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras não polarizadas.

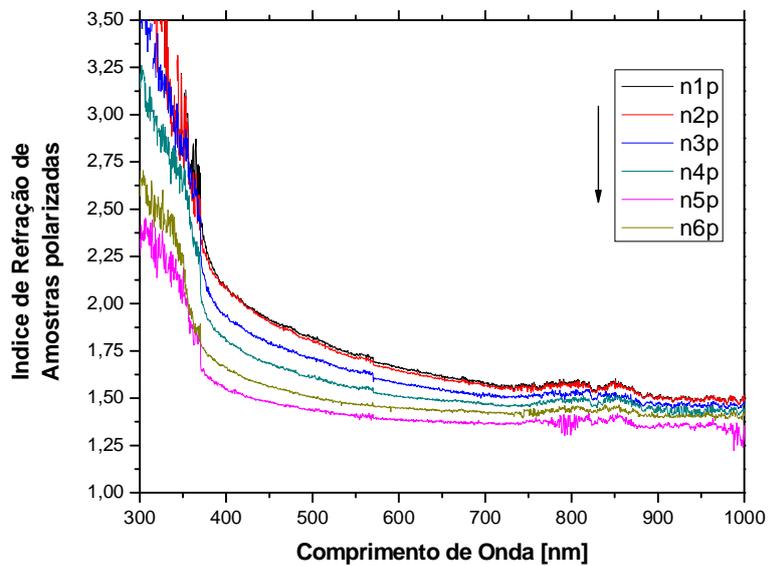


Figura 4.9.2: Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras polarizadas.

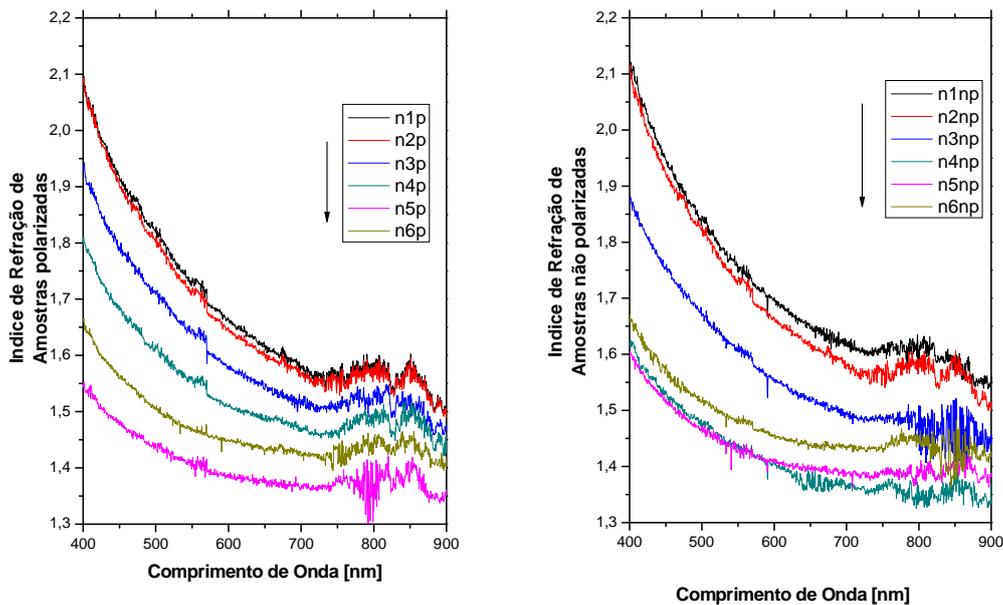


Figura 4.9.3: Índice de refração das amostras polarizadas e não polarizadas de 400nm até 900 nm

4.10 Parâmetros das medidas de dispersão dos índices de refração, para o caso de uma dispersão normal dos vidros.

4.10.1 Ajuste pelo Modelo de Wemple.

A dispersão dos índices de refração avaliados para os dois grupos de amostras ilustram a influência dos íons de Ti na região de 400 nm até 900nm. Se os vidros não tivessem centros de absorção o comportamento dos índices de refração seria diferente, acercando-se mais a uma curva de dispersão normal. Pode ser obtida uma dispersão normal utilizando o modelo de um oscilador de Wemple-Didomenico^[37] que permite obter alguns parâmetros, tais como energia de dispersão E_d (energia da intensidade do oscilador) e energia média E_o em função do percentual de TiO_2 nas amostras polarizadas e não polarizadas.

Muitos dos valores dos índices de refração avaliados não se ajustam ao usar uma função que apresenta comportamento normal, quer dizer, supondo apenas um único oscilador. Como ilustração deste fato pode-se observar na figura 4.10.1.1 que a função da dispersão normal para o vidro pbct2 não polarizado é ligeiramente diferente do que dos valores medidos. A diferença se

deve como foi assinalado aos centros de absorção do vidro nessa região. Curvas semelhantes são obtidas para todas as amostras com e sem polarização.

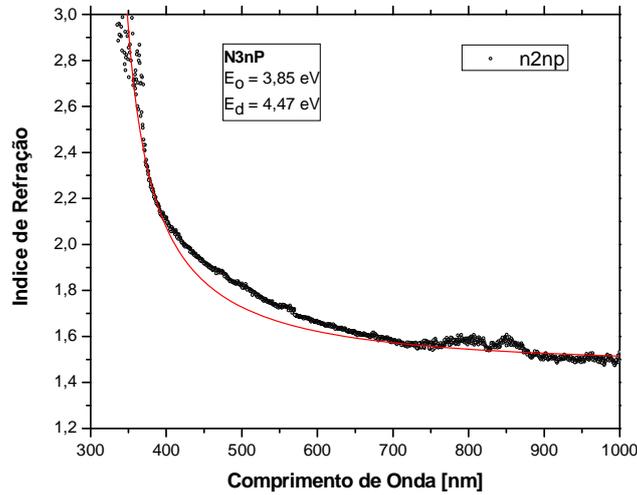


Figura 4.10.1.1: Variação dos índices de refração e ajuste com a curva de dispersão normal com um único oscilador para a amostra pbct2 não polarizada

Os parâmetros da função de dispersão de Wemple são obtidos e ilustrados nas figuras 4.10.1.2 e 4.10.1.3 que mostram a variação com a composição de TiO₂.

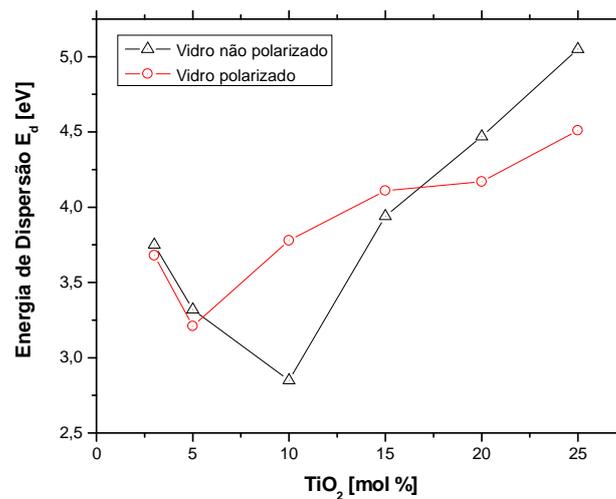


Figura 4.10.1.2: relação entre energia de dispersão e o percentual de TiO₂.

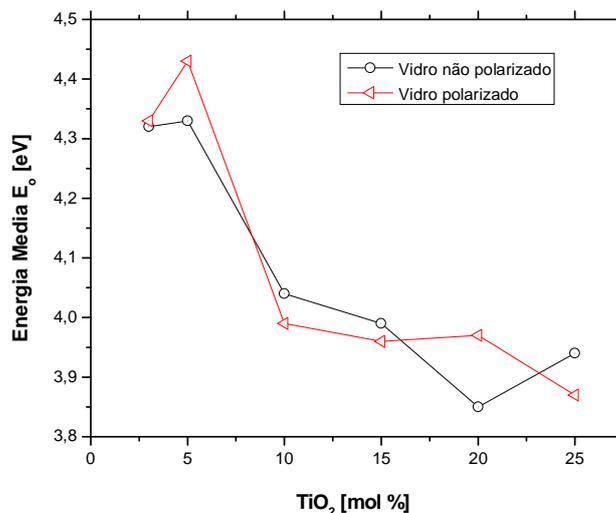


Figura 4.10.1.3: relação entre energia média e o percentual de TiO₂.

É observado a tendência de aumentar a energia de dispersão E_d com a composição de TiO₂ e por outro lado a energia média do oscilador E_0 tem a tendência de diminuir. Estes comportamentos são semelhantes para os vidros polarizados e não polarizados. Os baixos valores da energia de dispersão indicam um forte ambiente iônico para o íon central, neste caso do Ti. Esta é diferente conforme aumenta a composição molar do TiO₂. A tendência da energia média E_0 diminuir, indica o mesmo comportamento de se deslocar para maiores comprimentos de onda do corte da absorção dos vidros. Os valores relativamente baixos indicam também a existência de muitos centros de absorção no interior da banda proibida nos vidros. Isto faz com que nas possíveis transições a energia média diminua conforme o aumento da quantidade molar do TiO₂. Este resultado se correlaciona com o aumento da energia da cauda Urbach conforme aumenta a quantidade molar do TiO₂.

4.10.2 A função dielétrica complexa (parte imaginária (ϵ_2)).

A parte imaginária da função complexa está relacionada com a absorção que ocorre nos vidros. As curvas obtidas podem ser utilizadas para realizar uma deconvolução e possivelmente descobrir as bandas das estruturas dos íons Ti³⁺ presentes nos vidros. As figuras 4.10.2.1 e 4.10.2.2 ilustram os gráficos da função dielétrica imaginária relacionada com a absorção dos vidros.

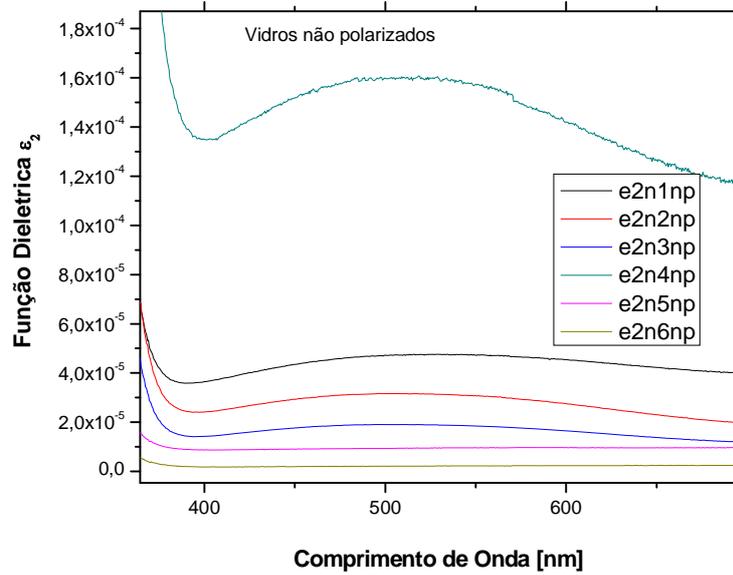


Figura 4.10.2.1: Parâmetro imaginário do índice de refração em vidros não polarizados em função do comprimento de onda.

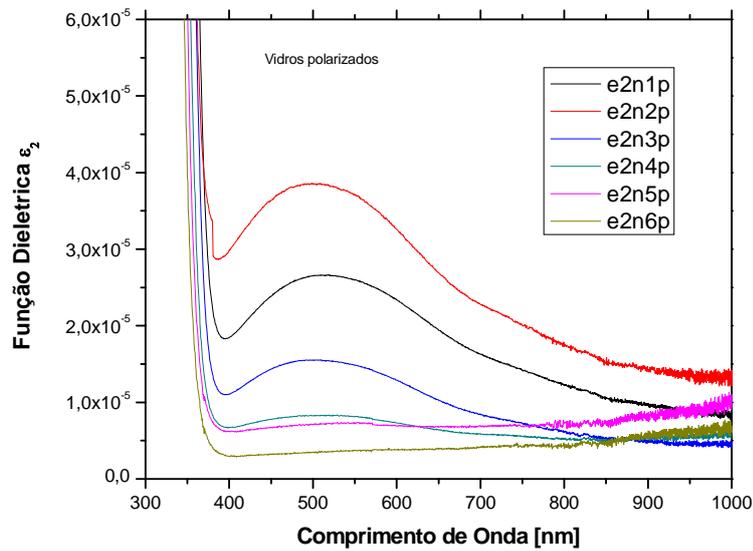


Figura 4.10.2.2: Parâmetro imaginário do índice de refração em vidros polarizados em função do comprimento de onda.

As curvas ilustram diferenças na ordem e a intensidade das bandas que não necessariamente segue a ordem das medidas de transmitância conforme a introdução de maior quantidade molar do TiO_2 . Por exemplo, para o vidro não

polarizado a composição pbct4 apresenta uma grande absorção quando comparada com as outras composições. No caso dos vidros polarizados a composição pbct2 polarizada tem maior absorção que aquele do pbct1 polarizado. Uma explicação para isto pode ser devido a que o vidro pbct1 foi polarizado com um campo 1,5 Kv e os outros com 2,5 Kv conforme já assinalado.

Podemos ainda, descrever que em todos os vidros não temos picos de absorção, mas, temos uma banda larga que se inicia um pouco abaixo de 400nm e se estende até os 900 nm. Pela forma alargada desta podemos inferir que contem bandas de absorção de íons Ti^{3+} em diferentes ambientes de coordenação estrutural. A diminuição de intensidade destas bandas está claramente relacionada com as mudanças da composição molar do TiO_2 e CaO nos vidros. Maior quantidade molar de TiO_2 , temos intensidades maiores. Maior quantidade molar de CaO temos intensidades menores. Fazendo o levantamento do ponto máximo na curva de absorção, como ilustrado na figura 4.10.1.3 podemos observar como foi o efeito da polarização em relação a absorção.

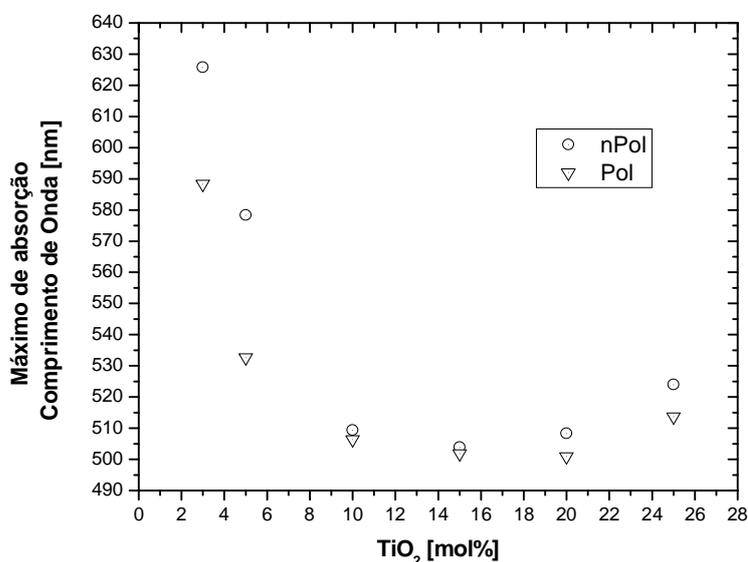


Figura 4.10.1.3: Posição dos máximos de absorção das bandas de Ti^{3+} em relação à variação molar do TiO_2 .

Sabe-se que a posição do pico de absorção do íon Ti^{3+} num cristal $Ti^{3+} : Al_2O_3$ está centrada na posição muito perto de 500nm. Observamos que para os vidros com 10 mol%, 15 mol% e 20 mol% a posição do pico máximo da banda está ligeiramente poucos nanômetros de comprimento de onda acima de 505 nm; para as outras composições os máximos de absorção estão deslocados para acima de 520 nm.

Também se nota claramente que as bandas de absorção do Ti^{3+} dos vidros polarizados estão ligeiramente deslocadas para menores valores em relação aos não polarizados. Isto é novamente um indicativo da influencia da polarização eletro térmica nesses vidros.

4.10.3 Bandas de energia dos íons de Ti utilizando a função dielétrica ϵ_2

A seguir, as figuras de 4.10.3.1 até 4.10.3.12, ilustram as possíveis bandas de absorção das diferentes composições dos vidros não polarizados e dos vidros polarizados. As bandas foram ajustadas a funções gaussianas, que fornecem a posição do pico, a largura e a altura do pico de absorção.

Para podermos entender os picos de absorção obtidos nas diferentes amostras temos que nos remeter aos estudos teóricos sobre este tipo de íon. Teoricamente, o titânio apresenta-se com uma configuração eletrônica simples que segundo a teoria de campo ligante possui apenas um elétron na camada eletrônica 3d. Na absorção espera-se uma única transição de campo ligante do tipo ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E_2$. Segundo K. Morinaga, et al ^[13] que estudou os íons de Ti^{3+} em diferentes sistemas vítreos baseados em silicatos, boratos e fosfatos, encontrou que em dependência do tipo de componentes dos vidros podemos encontrar que as bandas podem aparecer com picos em diferentes comprimentos de onda desde 400 nm até 850nm. A posição das bandas dependerá do ambiente estrutural em que se encontram os íons de Ti.

K. Morinaga^[13] encontrou que a posição do pico da banda que pode ser relacionada com o parâmetro Δ da força do campo de ligando do íon central Ti^{3+} e pode mudar segundo a ordem em vidros fosfatos < vidros boratos < vidros silicatos, portanto espera-se que a posição dos picos de absorção desloquem em função do ambiente estrutural dos íons Ti^{3+} e de possíveis distorções da simetria de coordenação do íon Ti^{3+} .

Vidro PBCT1 – 25mol% TiO₂

Não polarizado:

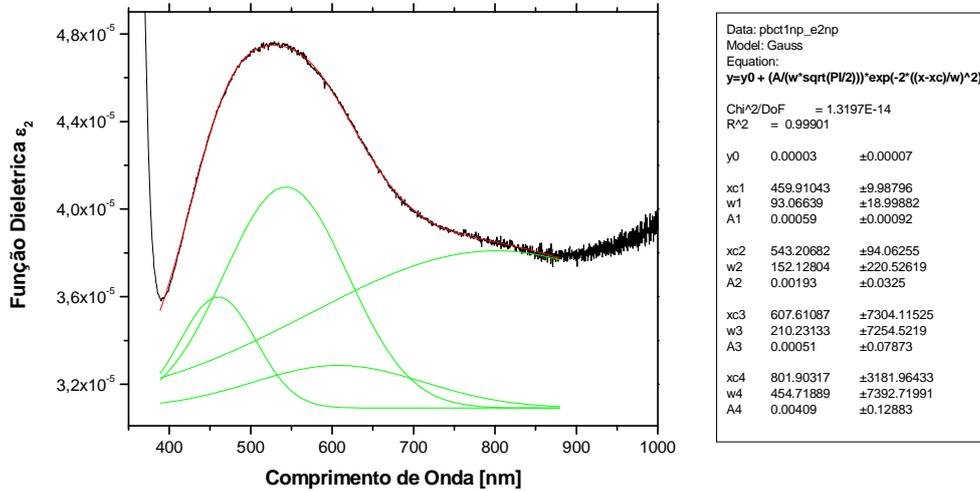


Figura 4.10.3.1: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT1 não polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Polarizado:

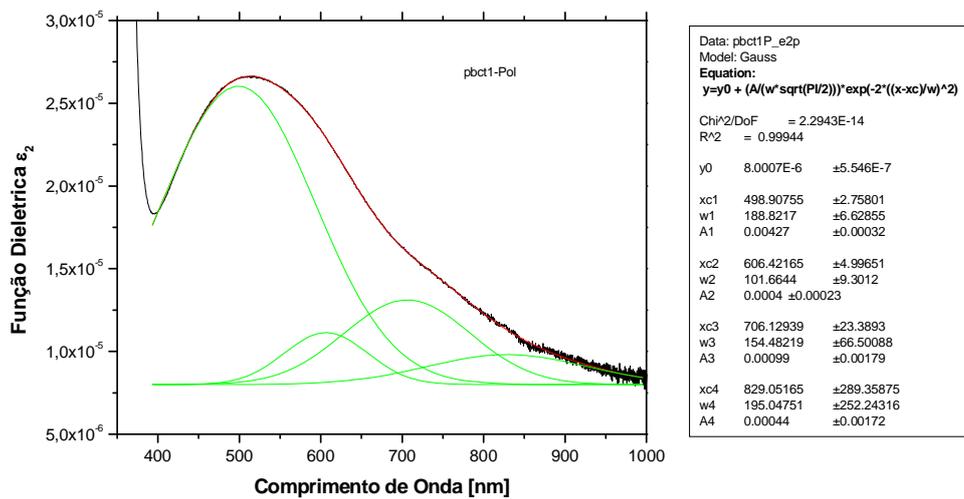


Figura 4.10.3.2: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT1 polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Vidro PBCT2 – 20mol% TiO₂

Não Polarizado:

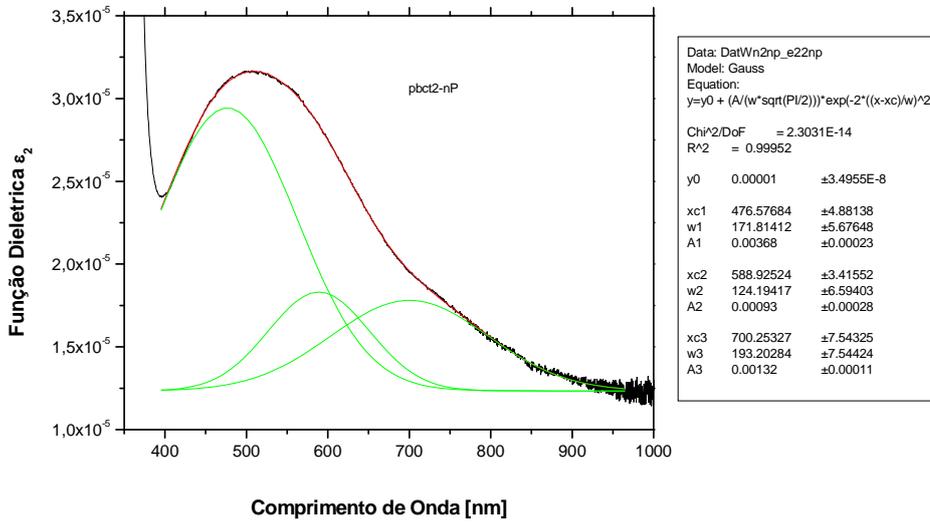


Figura 4.10.3.3: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT2 não polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Polarizado:

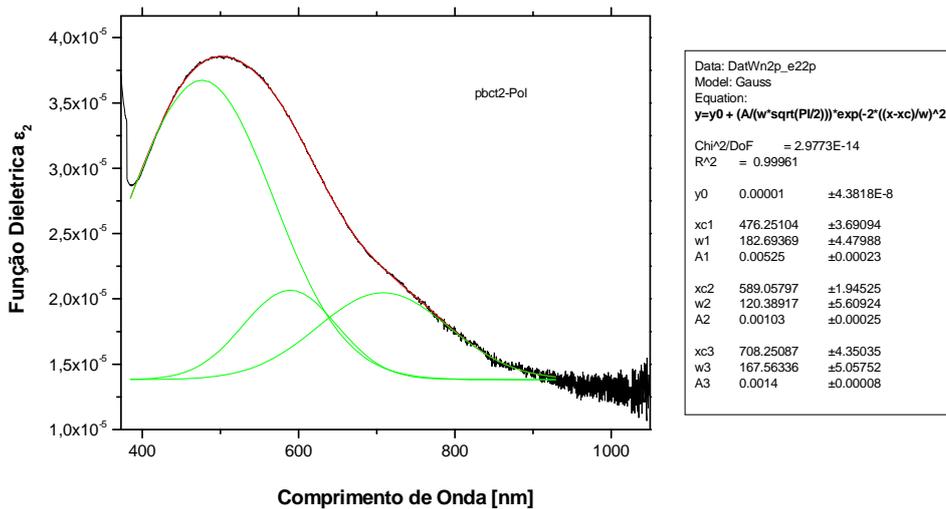


Figura 4.10.3.4: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT2 polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Vidro PBCT3 – 15mol% TiO₂

Não Polarizado:

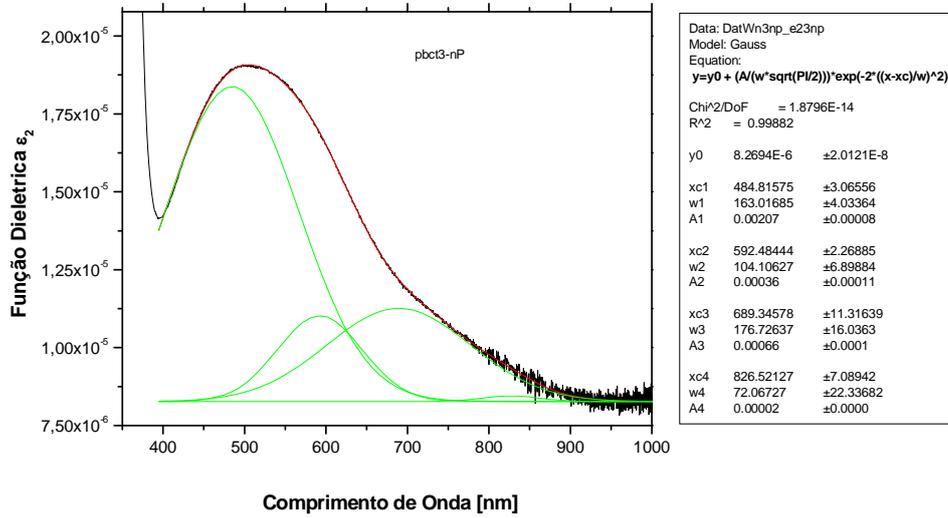


Figura 4.10.3.5: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT3 não polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Polarizado:

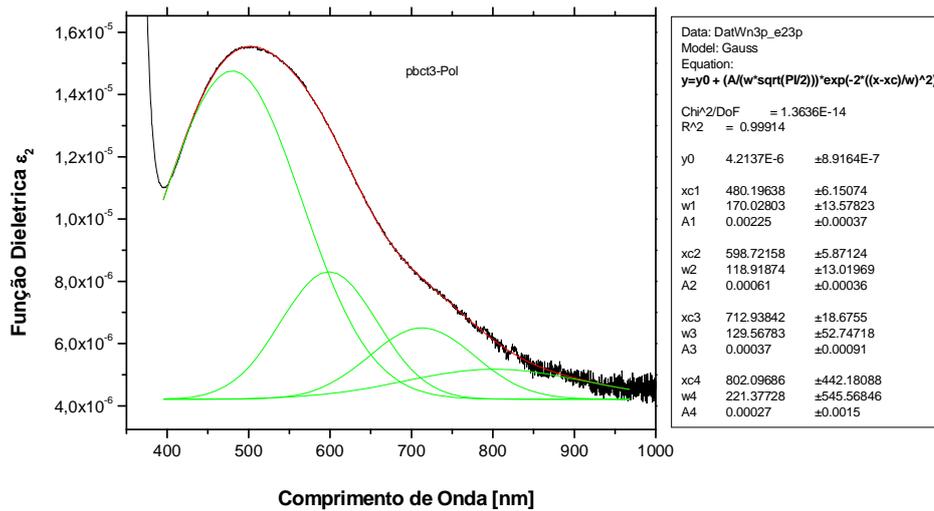


Figura 4.10.3.6: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT3 polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Vidro PBCT4 – 10mol% TiO₂

Não Polarizado:

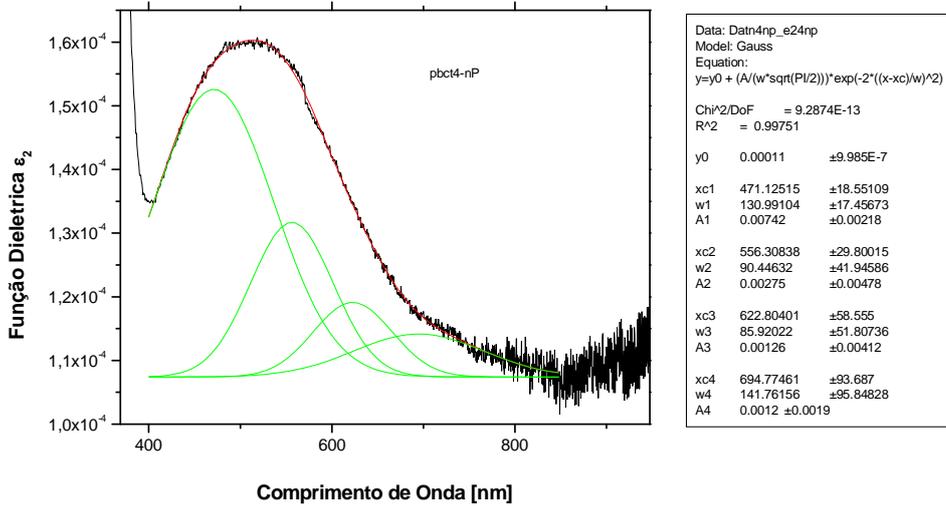


Figura 4.10.3.7: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT4 não polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Polarizado:

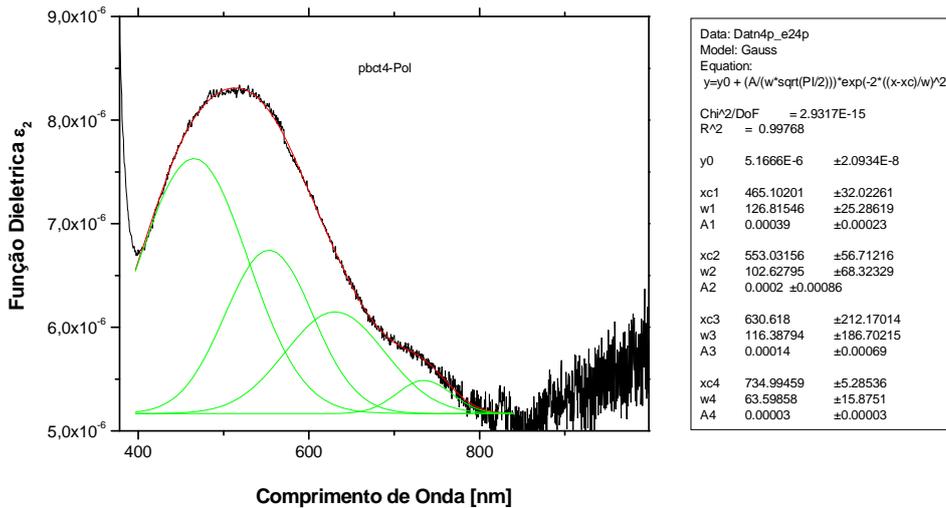


Figura 4.10.3.8: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT4 polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Vidro PBCT5 – 05mol% TiO₂

Não Polarizado:

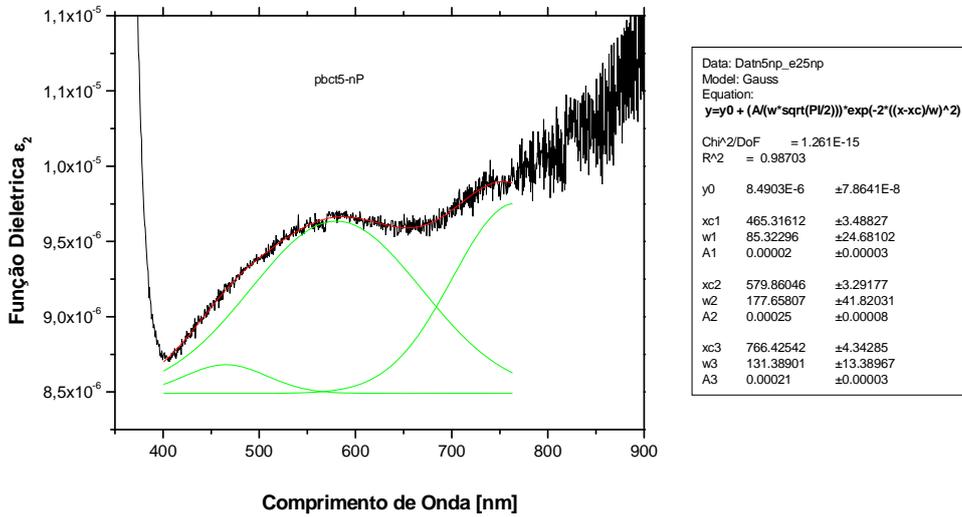


Figura 4.10.3.9: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT5 não polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Polarizado:

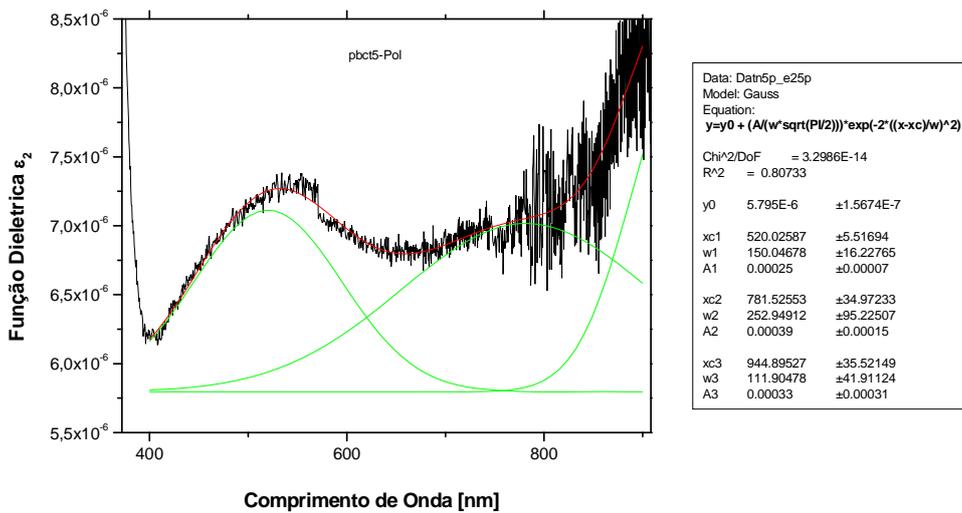


Figura 4.10.3.10: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT5 polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Vidro PBCT6 – 03mol% TiO₂

Não Polarizado:

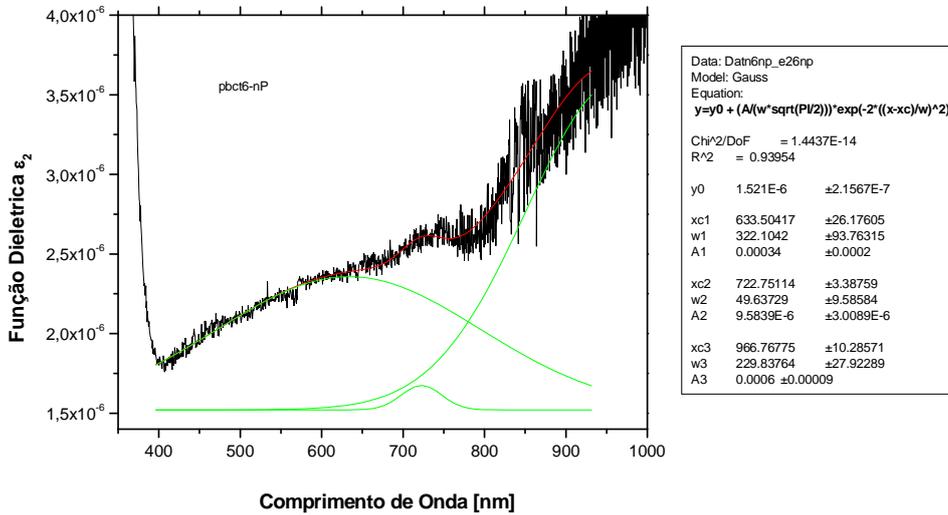


Figura 4.10.3.11: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT6 não polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Polarizado:

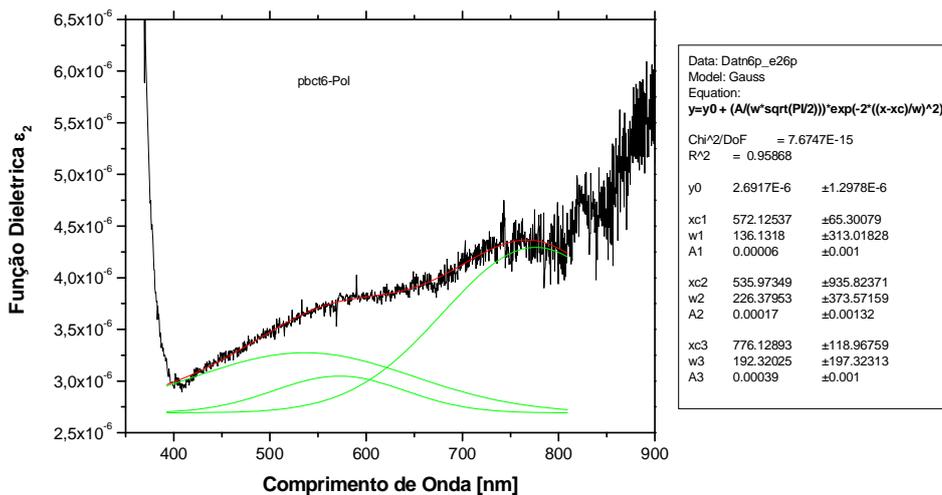


Figura 4.10.3.12: Parâmetro imaginário do índice de refração da amostra PBCT6 polarizada relacionado aos íons de Ti em função do comprimento de onda.

Tabela 4.10.3.1: Posição, largura e altura dos picos de absorção dos íons de Ti

	Pbct1-nP 25mol%	Pbct1-P 25mol%	Pbct2-nP 20 mol%	Pbct2-P 20 mol%	Pbct3-nP 15 mol%	Pbct3-P 15 mol%
xc1 (nm)	459.91	498.91	476.57	476.25	484.81	480.19
w1 (nm)	93.06	188.82	171.81	182.69	163.01	170.02
A1	59×10^{-5}	427×10^{-5}	368×10^{-5}	525×10^{-5}	207×10^{-5}	225×10^{-5}
xc2 (nm)	543.21	606.42	588.92	589.05	592.48	598.72
w2 (nm)	152.13	101.66	124.19	120.38	104.10	118.91
A2	193×10^{-5}	40×10^{-5}	93×10^{-5}		36×10^{-5}	61×10^{-5}
xc3 (nm)	607.61	706.12	700.25	708.25	689.34	712.93
w3 (nm)	210.23	154.48	193.20	167.56	176.72	129.56
A3	51×10^{-5}	99×10^{-5}	132×10^{-5}	140×10^{-5}	66×10^{-5}	37×10^{-5}
xc4 (nm)	801.90	829.05			826.52	802.09
w4 (nm)	454.72	195.04			72.06	221.37
A4	409×10^{-5}	44×10^{-5}			2×10^{-5}	27×10^{-5}

	Pbct4-nP 10mol%	Pbct4-P 10mol%	Pbct5-nP 05 mol%	Pbct5-P 05 mol%	Pbct6-nP 03 mol%	Pbct6-P 03 mol%
xc1 (nm)	471.12	465.10	465.31	520.02	633.50	572.12
w1 (nm)	130.99	126.81	85.32	150.04	322.10	136.13
A1	772×10^{-5}	39×10^{-5}	2×10^{-5}	25×10^{-5}	34×10^{-5}	6×10^{-5}
xc2 (nm)	556.30	553.03	579.86	781.52	722.75	535.97
w2 (nm)	90.44	102.62	177.65	252.94	49.63	226.37
A2	275×10^{-5}	20×10^{-5}	25×10^{-5}	39×10^{-5}	0.95×10^{-5}	17×10^{-5}
xc3 (nm)	622.80	630.61	766.42	944.89	966.76	776.12
w3 (nm)	85.92	116.38	131.38	111.90	229.83	192.32
A3	126×10^{-5}	14×10^{-5}	21×10^{-5}	33×10^{-5}	60×10^{-5}	39×10^{-5}
xc4 (nm)	694.77	734.99				
w4 (nm)	141.76	63.59				
A4	120×10^{-5}	30×10^{-5}				

Na tabela 4.10.3.1 estão os parâmetros de ajuste da função gaussiana de cada pico dos vidros polarizados e não polarizados. Baseados nas considerações da posição das bandas dos íons Ti^{3+} podemos nomear as bandas de absorção que aparecem a partir de 459,92 nm até antes de 500nm

que podem estar relacionadas com as estruturas octaédricas dos íons Ti^{3+} num ambiente onde temos componentes boratos (estruturas do formador borato). Neste caso a posição das bandas depende fortemente da distorção introduzida na rede do íon. Segundo alguns autores pode ser tipo distorção tetragonal da simetria octaédrica dos íons Ti^{3+} . [11,13]

As bandas acima de 540 nm até 700 nm podem estar relacionadas com os íons Ti^{3+} com simetria tetraédrica num ambiente com estruturas fosfatos. A distorção da simetria igualmente leva as mudanças da posição das bandas. Aqui pode existir distorção da simetria tetraédrica ou octaédrica do ambiente dos íons Ti^{3+} . Como já foi assinalada, a tendência de formar íons Ti^{3+} em matrizes vítreas fosfatos está relacionada com a ligação dupla $P=O$ que possuem os vidros fosfatos. Neste caso existe a tendência de que estas ligações podem ser quebradas em favor de criar um ambiente estrutural para os íons Ti^{3+} , devido a isto o conteúdo dos íons Ti^{3+} independe da composição do vidro fosfato e da atmosfera de fusão destes vidros.

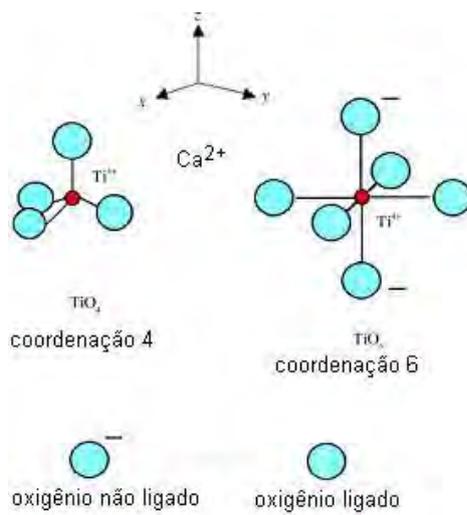


Figura 4.10.3.13: Possíveis estados de coordenação do titânio.

Os íons Ti^{4+} podem ser localizados em coordenação tetraédrica (ver figura 4.10.3.13) ou em coordenação octaédrica dependendo da quantidade de oxigênios não ligados. Então temos que as bandas perto ou acima de 800nm podem ser assinaladas para as transições dos pares $Ti^{3+} - Ti^{4+}$; geralmente estas bandas podem existir devido a que temos uma grande quantidade de estruturas com coordenação TiO_4 distorcidas com alguma simetria ou também

de coordenação TiO_6 .^[14] Os estudos de outros autores assinalam que a existência de pares de íons $Ti^{3+} - Ti^{4+}$ estão relacionados com a formação de grande quantidade de oxigênios não ligados no ambiente desta coordenação dos íons de Ti. ^[14]

Capítulo V

5. Conclusões

Sintetizamos vidros do sistema $P_2O_5 - B_2O_3 - CaO - TiO_2$ em um forno de resistência convencional utilizando cadinhos de alumina, sendo verificado que estes vidros são muito estáveis nas composições escolhidas e se apresentaram da cor lilás conforme a quantidade de TiO_2 que é característica de vidros fosfatos com grandes conteúdos de titânio.

5.1 Medidas de Raios X

Os vidros preparados nas composições escolhidas, medidos pela difratometria de raios x confirmaram que são totalmente amorfos.

Quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico perto da temperatura de transição vítrea de cada composição, verificamos que estes vidros podem cristalizar sem perder a transparência, precisando de longos tempos da ordem de dias para conseguir obter a cristalização.

5.2 Medidas Térmicas

Devido a estes vidros serem constituídos por compostos de alto ponto de fusão, como o TiO_2 e CaO através das medidas da Análise Térmica Diferencial (DTA) foi possível verificar o comportamento da temperatura de transição vítrea (T_g). Esta temperatura característica revelou aumentar de acordo com a concentração de TiO_2 , dessa forma, verificamos que a influência do TiO_2 na estrutura dos vidros eleva a temperatura de transição vítrea. Pela forma da variação das medidas DTA é possível se tenha separação de fases nestes vidros.

5.3 Medidas de Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho revelou, a partir dos espectros de absorbância e transmitância, os possíveis modos vibracionais relacionados à estrutura dos vidros. Apresenta algumas possíveis bandas características das ligações do titânio, boro, assim como do fosfato.

As bandas observadas em 3500 cm^{-1} podem ser atribuídas a grupos hidroxilas OH, bandas de forte absorção em 2300 cm^{-1} às ligações de Boro e Oxigênio, considerada a análise em todas as composições. Destas medidas realizadas enfatizamos que foi constatado o efeito da polarização que está relacionado com as ligações hidroxilas OH nos vidros.

Sugerimos também através de análise, vibrações de estiramento simétrico em $1271,5\text{ cm}^{-1}$ devido as ligações de grupos terminais de ligações (P=O); e bandas em $1168,67\text{ cm}^{-1}$ e $1114,67\text{ cm}^{-1}$ que podem ser relacionada as ligações de cadeias de grupos metafosfatos e/ou nesta região vibrações de estiramento das ligações B – O das unidades triangulares BO_3 . As bandas em $755,97\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às ligações Ti – O das estruturas TiO_4 , reforçando a idéia de que quando agregado maior quantidade molar de TiO_2 estas bandas advêm do Ti como formador de rede nos vidros.

5.4 Medidas de UV-vis

- As medidas de transmitância mostraram que estes vidros possuem bandas de absorção de íons de Ti desde os 400nm até 900nm, indicando o estado de redução do Ti e formando diversas estruturas tanto com o fósforo como com o Boro.
- Os cálculos efetuados para a energia da banda proibida dos vidros são da ordem de semicondutores, variando de 3,24 a 3,37eV. Estes resultados indicam a existência na região da banda proibida de uma grande quantidade de estados localizados. A energia da cauda aumenta com o incremento molar do TiO_2 na composição dos vidros.
- A região de maior absorção de todas as amostras é de 350 a 400nm, sendo que foi notado que no entorno de 730nm as bandas de absorção para as amostras polarizadas não ocorreram.

5.5 Dispersão dos índices de refração e função dielétrica.

As medidas da dispersão dos índices de refração utilizando a técnica do ângulo de Brewster foram importantes a fim de observar variações conforme os comprimentos de onda. Estas foram relacionadas com a existência das bandas

de absorção dos índices de refração de acordo com a concentração de TiO_2 . Foi possível verificar que quanto maior a quantidade molar de TiO_2 os índices de refração parecem aumentar.

Foi avaliado o índice de refração complexo pelos espectros de transmitância e reflectância. Obtidos por este método, os dados da dispersão dos índices de refração foram ajustados para o modelo de um único oscilador de Wemple-Di-Doménico que está relacionado com a dispersão normal dos vidros. Destas curvas foram avaliados parâmetros como energia média e energia de dispersão. Estes valores são baixos em comparação com outros sistemas vítreos que contem TiO_2

Os dados da absorção na forma da função dielétrica complexa foram ajustados utilizando funções gaussianas. Os resultados indicam a formação de bandas de absorção de íons Ti^{3+} em ambientes de estruturas distorcidas de coordenação tetraedral e octaedral. Temos ainda as bandas devido à existência de pares de íons $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$.

Sugestões para Trabalhos Futuros

O estudo das propriedades ópticas em vidros do sistema P_2O_5 - B_2O_3 - TiO_2 - CaO pode ser bastante aprofundado levando em consideração os efeitos do tratamento térmico, por exemplo, no processo de cristalização controlada.

A separação de fases em vidros é um fenômeno interessante pela possibilidade de estudar suas propriedades. Sendo assim pelo provável aparecimento de duas fases vítreas pode-se aprofundar estudos a fim de caracterizá-las.

A variação da densidade dos vidros também pode sugerir outras considerações e discussões em trabalhos futuros, assim como a indexação dos picos apresentados nas medidas de difratometria de raios X.

As medidas de UV-Vis e FTIR demonstraram que as bandas de absorção são dos íons de Ti^{3+} em diferentes ambientes da rede dos vidros. Neste caso se faz necessário utilizar a técnica de fotoluminescência para observar a emissão e compreender melhor estes processos.

Fez-se notório que a polarização eletro térmica pode ser realizada em vidros desse sistema, e que influencia a polarização dos íons de Ti. É preciso fazer um estudo mais sistemático destes efeitos e testar as técnicas de medição visando possíveis efeitos de birrefringência e efeitos eletro - ópticos.

Referências

- 1 FRIBERG, S. R.; SILVERBERG, Y.; OLIVER, M. K.; ANDREJCO, M. J.; SAIFI, M. A. P. W. Ultrafast all-optical switching in a dual-core fiber nonlinear coupler. **Applied Physics Letters**, New York, v. 51, n. 15, p. 1135-1137, 1987.
- 2 CARLSON, D. E; HANG, K. W.; STOCKDALE, G. F. Electrode polarization in alkali-containing glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v.55 , n. 7, p.337-341, 1972.
- 3 GOUVEA, P. M. P., CARVALHO, I.C.S. Polarização de fibras ópticas, tendo como base a tecnologia de polarização eletro – térmicas, **Relatório SEPIN para o Ministério da Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v.1, n.1, p. 20, 2004.
- 4 BATES, T. In Modern aspects of the vitreous state. **J.D.Mackenzie**, London, v. 2, n. 1, p.228, 1967.
- 5 CLEVERTY, J. **Chemistry of the first-row transition metals**. Oxford, v.5, n.3, p. 193, 1999.
- 6 FOX, K.; FURUKAWA, T. Raman spectroscopic in vestigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. **Journal of Chemical Physics**, Tennessee, v.75, n 7, p.3226-3237, 1981.
- 7 DAVY, J.R. Development of Calcia-Alumina Glasses for Use in the Infrared Spectrum. **Glass Technology**, Sheffield, v.16, n.2, p. 32-36 1978.

- 8 WEMPLE, S. H. Interband optical transition strengths in SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 and TiO_2 . **Solid State Communications**, New Jersey, v. 12, n.7, p. 701-704, 1973.
- 9 WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. **J. Phys. Rev. B** 3, Maryland, v.3, n.4, p. 1338 – 1351, 1971.
- 10 LINES, M. E. Oxide glasses for fast photonic switching. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 69, n.10, p. 6876-6884, 1991.
- 11 MOULTON, P.F. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$. **J. Opt Soc. Am. B: Opt Phys.**, Massachusetts, v.3, n.1, p.125-339, 1986.
- 12 BAUSSA, L.E.; JAQUE, F.; SOLE, J.G.; DURAN, A. Photoluminescence of Ti^{3+} in $\text{P}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ Glass. **J. Mater. Sci.**, Dordrecht, v.23, n.6, p.1921-1922, 1998.
- 13 MORINAGA, K. ;, YOSHIDA H. ; TAKEBE H. Compositional dependence of absorption spectra of Ti^{3+} in silicate, borate, and phosphate glass. **J. Am. Ceram. Soc.**, Westerville, v.77, n.12, p. 3113-3118, 1994.
- 14 MARTIN, E.; REYES, M.; MOISES, H.R. Ingenierías, **Properties and Applications of Glass**. New York: Elsevier, 2000. v. 3, p.257,
- 15 BATES, T. **In Modern aspects of the vitreous state**. London: Butterworths, 1967. v.2, p.135.
- 16 CABLE, M.; ZARZYCK, CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. **Glasses and amorphous materials, Materials science and technology**. New York: VCH Publishers, 1991, p. 152.
- 17 ZARZYCK, J. et al. **Glasses and the properties of glass**. Cambridge: Reinhold Publishing Corporation, 1938. p.92.

- 18 STANWORTH, J. E. Glass based on the oxides of molybdenum, tungsten and uranium. **J. Soc. Glass Technol.**, New York, v. 32, n.9, p. 154, 1948.
- 19 BOGOMOLOVA, L.D; TEPLYAKOV, Y.G.; DESHKOVSKAYA, A.A.; CACCAVALE, F. Local chemistry of Al and P impurities in silica. **Cryst. Sol.**, New York, v.202, n.21, p.185, 1996.
- 20 SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC. A. D. Magnetic resonance studies on radiation – induced point defects in mixed oxide glasses. I spin centers in B_2O_3 and alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, St. Peterburg, v. 262, n. 13, p. 6–34, 2000.
- 21 BARANOV, A.V.; BOBOVICH, Y.S.; DENIROV, V.N.; PETROV, V.I.; PODOBEDOV, V.B. Optical spectrometry. **Opt. Spectrosc**, St. Peterburg, v.56, p.355, 1984;
- 22 GALEENER, F. L.; LUCOVSKY, G. Longitudinal Optical Vibrations in glasses: CeO_2 and SiO_2 . **Phys. Rev. Lett.**, Maryland, v.37, n.2, p.1474 – 1478, 1976.
- 23 DOWEIDAR, H.; MOUSTAFA, Y.M.; EI-EGILI, K.; ABBAS, I. Infrared spectra of Fe_2O_3 – PbO – P_2O_5 glasses, vibrational. **Spectroscopy**, Mansoura, v.37, n.6, p.91–96, 2005.
- 24 EL-ADAWY, A. Dielectric dispersion and certain other physical properties of PbO – Ga_2O_3 – P_2O_5 glass system. **Phys. Status Solidi**, Amsterdam, v.179, n.6, p.83 , 2000.
- 25 DOREMUS, R. H. **Glass Science**. New York: John Wiley & Sons, 1973. p.124.
- 26 CHENG, P.T, GRABHER J.J. Effects of magnesium on calcium phosphate formation. **Magnesium**, Canadá, v.7, n.3, p.123–132, 1988.

- 27 SHELBY, J.E. Introduction to glass technology. **The Royal Society of Chemistry**. New York: College of Ceramics at Alfred University School of Engineering, 1997. p.244.
- 28 RAWAL, B.S.; MACCRONE, R.K. Optical absorption in an equimolar barium borosilicate glass containing titanium ions. **J. Non-Cryst. Solids**, New York, v.28, n. 3, p.337-345, 1978.
- 29 LINES, M.E. Oxide glasses for fast photonic switching: a comparative study. **J. Appl. Phys.**, New Jersey, v.69, n. 10, p.6876, 1991.
- 30 GERTHSEN, C.; KNESER, H.O. **Introduction to Electrodynamics**. New York: Physic., 1971. p.52.
- 31 KHASHAN, M. A.; EL-NAGGAR, A. M. A new method of finding the optical constants of a solid from the reflectance and transmittance spectrograms of its slab. **Optics Communication**, Cairo, v.174, n.5-6, p. 445-453, 2000.
- 32 CHANDRASEKHAR, S. **Radiative transfer**. Oxford: Clarendon Press, 1960. p.393.
- 33 FANDERLIK, Ivan. **Optical properties of glass**. New York: Elsevier. 1983. p.320.
- 34 URBACH, F. The Long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Phys. Rev.**, Maryland, v.92, n.12, p.1324, 1953.
- 35 EFIMOV, A.M. Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses. **Jornal of Non-Crystalline Solids**, St. Peterburg, v.253, n.36, p.95-118, 1999.
- 36 ANDERSON, P.W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Phys. Rew.**, Maryland, v.109, n.2, p.1492, 1958.

37 WEMPLE, S.H. Material dispersion in optical fibers. **Applied Optics**, New York, v.18, n.1, p.33, 1979.