



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Estudo das propriedades ópticas, linear e não linear, e elétrica dos vidros da
família $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$**

ALINE ALCAMIN MONTEIRO

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP do Campus de Ilha Solteira como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Ciência dos Materiais. Área de conhecimento:
Física da Matéria Condensada.

ILHA SOLTEIRA – SP
MARÇO/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

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

M775e Monteiro, Aline Alcamin.
Estudo das propriedades ópticas, linear e não linear, e elétrica dos vidros da família $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ / Aline Alcamin Monteiro. - Ilha Solteira : [s.n.], 2012
73 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área do conhecimento: Física da Matéria condensada, 2012

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Vidros teluritos. 2. Propriedades ópticas. 3. Espectroscopia em terahertz.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo das propriedades ópticas, linear e não linear, e elétrica dos vidros da família $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$

AUTORA: ALINE ALCAMIN MONTEIRO

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. SÉRGIO CARLOS ZILIO
Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo

Prof. Dr. MAURO LUCIANO BAESSO
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química de Araraquara

Data da realização: 28 de março de 2012.

Aos meus pais, Aliria Alcamin Monteiro e Roberto Monteiro dos Santos, ao meu irmão Roberto Alcamin Monteiro e ao meu marido Eng. Brubeyk Garcia Nascimento pelo amor, carinho, paciência e incentivos prestados nos momentos mais difíceis.

Agradecimentos

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

A todos os professores do Departamento de Física e Química, e em especial aos professores Darcy Hiroe Fujii Kanda, João Carlos Silos Moraes, Haroldo Naoyuki Nagashima, por sempre estarem dispostos a ajudar e que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

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

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Cícero, Elton, Fabrícia, Giovana, Gilberto, Guilherme e Salmo e ao meu marido Eng. Brubeyk Garcia Nascimento, muito obrigado pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados na convivência diária.

Aos membros da banca examinadora pelas sugestões de grande valia, os professores doutores: Eudes Borges de Araujo do Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Sérgio Carlos Zílio do Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Mauro Luciano Baesso do Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá, Sidney José Lima Ribeiro do Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química de Araraquara.

Ao apoio financeiro cedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

A todos os que, de forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho: a seção de pós-graduação, a biblioteca e funcionários do DFQ.

Resumo

Neste trabalho de doutoramento é proposto um novo modelo estrutural que explica satisfatoriamente como a estrutura dos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ responde a estímulos ópticos e elétricos. Esse modelo afirma que a estrutura vítrea é formada basicamente por uma rede composta por poliedros TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e por ilhas estruturais, as quais são compostas por poliedros TeO_4 nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ e por pirâmides trigonais $\text{O}=\text{TeO}_2$. Contudo, dependendo da composição da amostra a estrutura dessas ilhas também pode conter os poliedros: $\text{O}=\text{WO}_2$, $\text{O}=\text{WO}_5$ e/ou $2[\text{O}=\text{WO}_5]$. Estas são as responsáveis pelas características excepcionais dos teluritos (por exemplo, altos índices de refração) devido sua alta polarizabilidade contribuir com a hiperpolarizabilidade de toda amostra. Os vidros do sistema $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ para $x = 0, 5, 10, 15$ e 20 % mol, foram pesquisados por meio das seguintes técnicas experimentais: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espalhamento Raman, espectroscopia de absorção no ultravioleta – visível, difração de raios – X, z-scan, além disso, obteve-se o índice de refração linear na região do visível e na região espectral de teraHertz. A técnica de espectroscopia em teraHertz possibilitou obter os espectros de absorção dessas amostras vítreas os quais mostraram que essa é uma região de alta absorção e como previsto pelo modelo alta magnitude do índice de refração.

Palavras-chave: Vidros teluritos. Propriedades ópticas. Espectroscopia em teraHertz.

Abstract

This doctoral study proposes a new structural model of the glass system $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ which satisfactorily explains how the structure responds to optical and electrical stimuli. This model says that the glass structure is basically formed by a network of polyhedral TeO_4 in α - TeO_2 phase and by clusters which are composed of polyhedra TeO_4 in both α - TeO_2 and γ - TeO_2 phases and by the trigonal pyramids $\text{O}=\text{TeO}_2$. However, depending on the composition of the sample the structure of the cluster may also contain the polyhedra, $\text{O}=\text{WO}_2$, $\text{O}=\text{WO}_5$ and / or $2[\text{O}=\text{WO}_5]$. The clusters are responsible for the exceptional characteristics of tellurite (eg, high refractive index) due to its high polarizability sustain the hyperpolarizability of the whole sample. The glass system $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ for $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 mol%, were studied by the following experimental techniques: infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, absorption spectroscopy in the ultraviolet – visible, X-ray diffraction, z-scan, in addition, we obtained the linear refractive index in the visible and in the teraHertz range. The teraHertz spectroscopy technique allowed to obtain the absorption spectra of these samples which showed that this is a region of high absorption and high magnitudes of the refractive index as predicted by the model.

Key words: Tellurite glasses. Optical properties. TeraHertz spectroscopy.

Sumário

1.....	Introdução.....	9
2.....	Procedimento experimental.....	11
2.1..	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	11
2.2..	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS.....	15
3.....	Propriedades vibracionais e estruturais dos vidros teluritos	17
3.1..	FASES CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TELÚRIO (TeO_2).....	19
3.2..	MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	23
3.3..	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	25
3.4..	ESTUDO DOS ESPECTROS DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	30
3.5..	UMA BREVE REVISÃO SOBRE OS PRINCIPAIS MODELOS ESTRUTURAIS VÍTREOS	34
4.....	Modelo de recombinação estrutural de Neov e colaboradores.....	34
4.1.1.	<i>Modelo estrutural de Champarnaud-Mesjard e colaboradores</i>	<i>36</i>
4.1.2.	<i>Modelo estrutural de Sokolov e colaboradores para os vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$.....</i>	<i>39</i>
5.....	Propriedades elétricas dos teluritos	41
6.....	Propriedades dos vidros teluritos na região do ultravioleta.....	43
6.1..	MODELO ELETRÔNICO PARA SÓLIDOS AMORFOS.....	43
6.2..	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	45
7.....	Propriedades ópticas.....	50
7.1..	MODELO CLÁSSICO ANALÍTICO PARA CONSTANTE DIELÉTRICA COMPLEXA	50
7.2..	DISPERSÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA REGIÃO DE TRANSPARÊNCIA.....	53
7.3..	APROXIMAÇÃO WEMPLE-DIDOMENICO	54
7.4..	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	54
8.....	Modelo estrutural para os vidros teluritos do sistema TLW	59
9.....	Conclusão	68
10....	Referências	70

1. Introdução

A constante expansão dos sistemas de telecomunicação exigida pela sociedade contemporânea^{1,2} requer o crescimento da capacidade e a diminuição do tempo de transmissão das informações^{2,3,4}. Um dos dispositivos ópticos que tem papel fundamental na manutenção da alta taxa de transmissão de informações pelas redes de telecomunicações é o conversor por chaveamento óptico⁵. O chaveamento óptico é uma técnica usada no processo de conversão do comprimento de onda da informação de entrada, o qual é necessário para descongestionar o fluxo de informações transmitidas pela rede⁶. O desempenho do chaveamento óptico é fornecido predominantemente pela não linearidade de terceira ordem do material, na qual sua magnitude é uma das propriedades que determina a capacidade de modulação de fase não linear necessária para que ocorra o processo de conversão^{5,6}. Logo, quanto maior a não linearidade de terceira ordem melhor é o desempenho do conversor por chaveamento óptico^{5,6}.

Um material promissor para o desenvolvimento desses dispositivos fotônicos são os vidros teluritos⁷. Os vidros teluritos possuem o óxido TeO_2 como seu principal formador de rede. Esses vidros são bons candidatos para esses dispositivos, pois tem baixo ponto de fusão (800 °C), tem alta constante dielétrica, têm alta densidade e altos índices de refração linear e não linear quando comparados com os silicatos^{8,9}.

Matrizes vítreas formadas somente por óxido de telúrio são difíceis de serem obtidas, por isso, óxidos modificadores de rede são incorporados para facilitar a obtenção desta matriz^{10,11,12}. Porém, a presença dos óxidos alcalinos (Li_2O) provoca alterações nas suas propriedades, por exemplo, a diminuição do índice de refração linear^{11,13}.

O alto índice de refração linear é uma propriedade muito importante para as aplicações ópticas, pois ele está diretamente relacionado ao índice de refração não linear. Introduzem-se outros óxidos na matriz vítrea para aumentar novamente o índice de refração. O óxido de tungstênio aumenta, segundo a literatura¹⁴, consideravelmente o índice de refração. Assim, um ponto fundamental é o estudo da influência desses óxidos modificadores na estrutura vítrea e nas propriedades ópticas.

Até o momento, o comportamento do índice de refração linear, com relação à composição vítrea dos sistemas teluritos, não foi profundamente compreendido. Assim, é

importante ser capaz de prever e alterar as respostas desses materiais quando os vidros são expostos à radiação eletromagnética. Mas isso só é possível quando se compreende como a sua estrutura está disposta, e se compreende os mecanismos responsáveis por seu comportamento óptico.

Portanto, há um desafio proeminente que é correlacionar à estrutura dos vidros teluritos as propriedades ópticas, e identificar os componentes estruturais responsáveis por características particulares dessas propriedades usando estudos experimentais e teóricos. O presente trabalho procura estabelecer relações entre as mudanças na composição (e, conseqüentemente, as respectivas mudanças estruturais) e as propriedades óptica e elétrica do sistema vítreo. Sendo assim, ao propor estudar o sistema vítreo $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$, no qual $x = 0; 5; 10; 15; 20 \text{ \% mol}$ espera-se obter informações para compreender as modificações causadas ao sistema vítreo decorrente das diferentes quantidades de óxido de lítio e de tungstênio, por meio da análise dos índices de refração com relação às características microscópicas do material.

2. Procedimento experimental

2.1. Preparação das amostras

Vidros do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ (denominado sistema TLW) foram sintetizados pelo método de resfriamento rápido (*melt quenching*). Os reagentes analíticos utilizados foram os seguintes: óxido de telúrio (TeO_2 -Sigma-Aldrich, 99+%), carbonato de lítio (Li_2CO_3 -Sigma-Aldrich, 99+%) e óxido de tungstênio (WO_3 -Sigma-Aldrich, 99+%).

No total foram analisadas cinco amostras de vidro conforme as proporções indicadas na Tabela 1. A tabela indica que a concentração de TeO_2 é constante e as proporções de LiO_2 sofreram diminuições conforme o incremento do WO_3 .

Tabela 1 - composições dos vidros teluritos do sistema ternário TLW.

Vidro	TeO_2 (mol %)	Li_2O (mol %)	WO_3 (mol %)
TL	80	20	0
TLW-5	80	15	5
TLW-10	80	10	10
TLW-15	80	5	15
TW	80	0	20

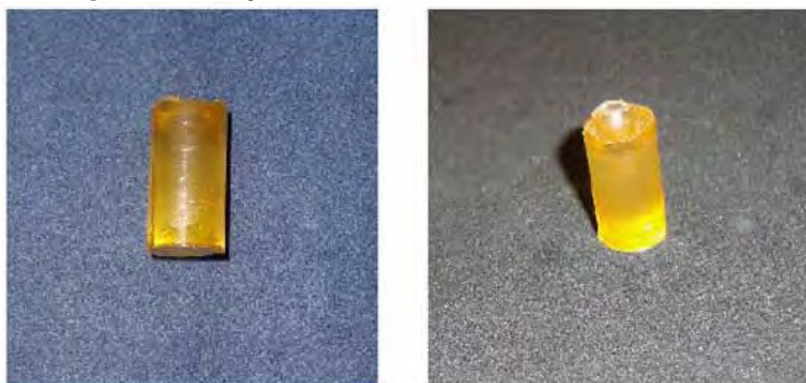
Fonte: Monteiro (2012)

Figura 1 - ilustrações da amostra $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ (TL)



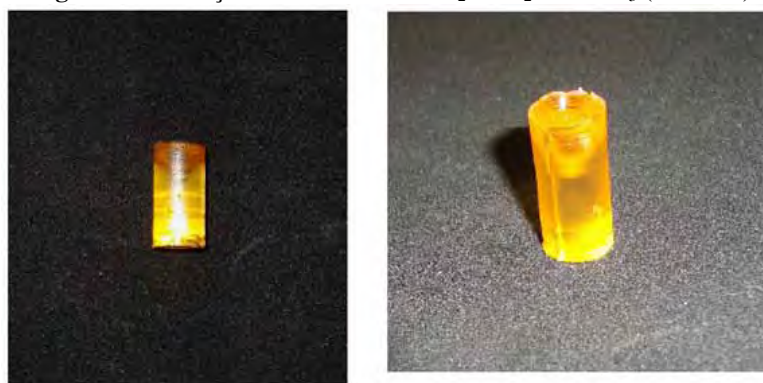
Fonte: Monteiro (2012)

Figura 2 - ilustrações da amostra $80\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}5\text{WO}_3$ (TLW-5)



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 3 - ilustrações da amostra $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$ (TLW-10)



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 4 - ilustrações da amostra $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}15\text{WO}_3$ (TLW-15)



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 5 - ilustrações da amostra $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$ (TW)



Fonte: Monteiro (2012)

As Figuras apresentadas anteriormente ilustram todas as amostras estudadas neste trabalho. Pode-se notar que a coloração das amostras varia de amarelo-claro para amarelo-escuro de acordo com a concentração de óxido de tungstênio.

Cada amostra vítrea tinha massa de quinze gramas e as proporções de cada composto foram calculadas para cada amostra por cálculos estequiométricos. Os reagentes foram pesados em uma balança eletrônica da Shimadzu (modelo AY220) e misturados. A mistura foi homogeneizada por aproximadamente uma hora em almofariz de ágata, e em seguida, os reagentes misturados foram colocados no cadinho de platina e levado ao forno de resistência elétrica da EDG-Equipamentos (modelo F-1800 3p) para fusão.

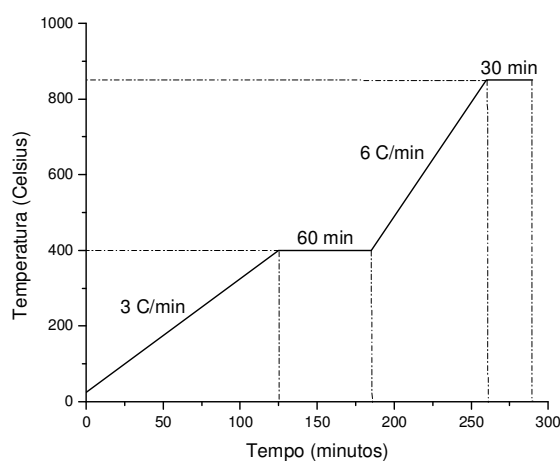
Iniciado o processo de fusão à taxa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ chegou-se, a partir da temperatura ambiente, a 400°C , na qual o material permaneceu por uma hora. Esse procedimento é necessário para completar o processo de combustão do carbonato de lítio e para que sejam vaporizados elementos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

Como a fusão de ambos os sistemas ocorre por volta de 900°C , a temperatura do forno variou desde 400°C até aquela temperatura sob a taxa de $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Alcançada a temperatura de 900°C , as amostras permanecem nesse patamar por mais 30 minutos para que se complete o processo de fusão. Esse processo de fusão está ilustrado esquematicamente na Figura 6.

Finalizado o processo de fusão, o líquido obtido é despejado num molde de latão (Figura 7) previamente aquecido á temperatura do tratamento térmico (denominada de *temperatura de recozimento*). Depois o molde foi levado imediatamente a um segundo forno, da mesma marca

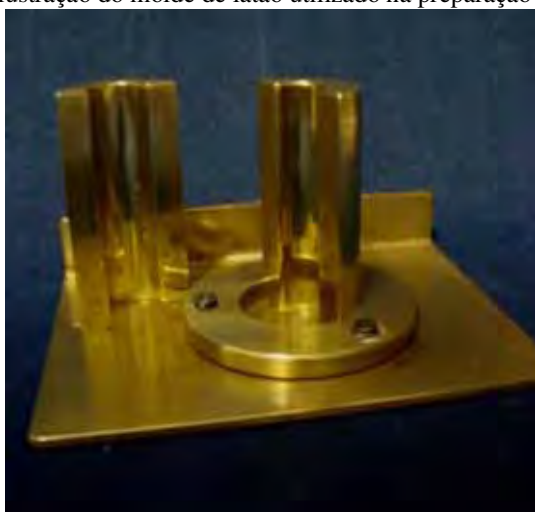
daquele em que foi feita a fusão, onde as amostras ficaram por um período de duas horas. Como o molde, esse forno foi previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico, sendo que este esteve sempre próximo, mas abaixo, da temperatura de transição vítrea. Esse procedimento de recozimento é um processo de relaxação das tensões internas ocorridas durante o resfriamento do vidro, entretanto alterações estruturais no vidro deverão ocorrer apenas quando este é tratado em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea.

Figura 6 - representação do processo de fusão do sistema vítreo TLW.



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 7 - ilustração do molde de latão utilizado na preparação das amostras



Fonte: Monteiro (2012)

2.2. Métodos de caracterização dos vidros

A análise do comportamento das propriedades estruturais e ópticas da matriz vítrea do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$, foi realizada, neste trabalho, com o auxílio das seguintes técnicas de caracterização:

- Espectroscopia de transmissão na região do UV-Vis, de 250-1500 nm. Nesta técnica, realizada por um espectrofotômetro da marca Varian (modelo Cary) disponível no Departamento de Física e Química (DFQ) da UNESP de Ilha Solteira, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente em amostras na forma de lâminas. Esse procedimento experimental baseia-se em transições eletrônicas que permitem avaliar o que ocorre quando a luz interage com os elétrons dos átomos constituintes do vidro, assim, possibilitando estimar as energias dos “gap” óptico e fundamental, os quais são informações muito importantes para esse estudo.

- Espectroscopia no infravermelho. Também está disponível no DFQ um espectrômetro de FT-IR da Nicolet Nexus 670, no qual, a medida foi realizada pelo método de transmissão na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Esta técnica permite a análise da estrutura estudada pela correlação do espectro vibracional com a estrutura vítrea, que é feita pela relação das bandas de absorção deste espectro com as vibrações de certas unidades estruturais microscópicas.

- Espalhamento Raman. De maneira análoga ao infravermelho, a espectroscopia Raman possibilita obter informações sobre a estrutura dos vidros estudados. As medidas de espectroscopia Raman apresentadas neste trabalho foram realizadas em um espectrômetro micro-Raman Jobin-Yvon modelo T64000, pertencente a Universidade Estadual Paulista – Campus de Bauru, utilizando um microscópio óptico da marca Olympus. O sinal Raman foi detectado com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido a fim de evitar ruídos durante as medidas. Um laser de argônio, da Spectra-Physics, sintonizado na linha de 488 nm foi usado para excitar as amostras. As amostras utilizadas para realizar as medidas foram em forma de pó.

- Refratometria por ângulo de Brewster. O índice de refração dos vidros teluritos foram obtidos utilizando a técnica do ângulo de Brewster. O equipamento para a obtenção das medidas foi construído pelo laboratório do Grupo de Vidros e Cerâmicas. O sistema é constituído de uma fonte de luz acoplada num monocromador, goniômetro (onde a amostra é fixa) e um detector (fotodiodo). Duas bases são rotacionadas no goniômetro, uma com o detector e outra com a

amostra. Desta forma, dois ângulos são obtidos pelo goniômetro: o ângulo de incidência e o ângulo refletido pela amostra. Todo o procedimento é controlado pelo computador que permite variar o comprimento de onda incidente, monitorar os ângulos de incidência e reflexão e monitorar o sinal elétrico gerado pelo fotodiodo. Para cada comprimento de onda incidente, o programa fornece a intensidade do sinal do fotodiodo em função do ângulo de incidência. Do ajuste dessa curva, obtemos o ângulo correspondente ao valor mínimo do sinal do fotodiodo, que por sua vez, fornece o valor do índice de refração por meio da equação de Brewster. As amostras utilizadas estavam em forma de lâminas polidas.

- Caracterização elétrica. Nessa caracterização, realizada no DFQ, as amostras vítreas ficaram em um recipiente de cobre, conectado a um analisador de impedância (marca HP 4284A). A faixa de frequências variaram entre 100 Hz e 1 MHz com uma tensão de 500 mV. Estes resultados possibilitam o estudo do comportamento dos portadores de carga responsáveis pelos mecanismos de condução.

- Espectroscopia em TeraHertz. Este aparato experimental pertencente a Alfred University, localizada em Alfred nos Estados Unidos, é um espectrômetro de transmissão encontrado no modelo TPS spectra 3000 o qual varre uma frequência de 0,06 até 3 THz. Esta técnica possibilita obter o índice de refração linear nesse faixa de frequência, as constantes dielétricas, real e imaginária, o coeficiente de absorção das amostras e vários outras propriedades muito importantes para este projeto.

- Varredura em Z (“Z-scan”). Esta técnica é baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não-linear por meio de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados. Estes dados foram obtidos na Universidade de São Paulo campus de São Carlos.

3. Propriedades vibracionais e estruturais dos vidros teluritos

Um espectro vibracional possibilita encontrar indiretamente quais unidades estruturais básicas estão presentes nos vidros além de permitir compreender como essas unidades estão ligadas entre si. A estrutura vítrea, responsável pelas características ópticas e elétricas dos teluritos, é formada pelas mesmas unidades básicas que existem nos cristais¹¹, contudo, ainda se questiona quais de seus polimorfos estão presentes nesses vidros¹⁵. Devido à interação dessas unidades básicas com uma radiação específica é possível obter um espectro vibracional no qual cada uma de suas bandas pode ser atribuída a um determinado modo de vibração. Contudo, há modos vibracionais que não podem ser detectados pela Espectroscopia FT-IR e/ou pelo Espalhamento Raman¹⁶, por essa razão, ambas as técnicas foram empregadas nesta pesquisa. A análise dos espectros coletados permitiu determinar quais unidades básicas e quais de seus polimorfos formam os vidros do sistema TLW além de fornecer importantes para se examinar os principais modelos estruturais existentes na literatura. Logo, toda essa investigação forneceu subsídio para a criação de um novo modelo estrutural para o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ o qual explica as características únicas dos teluritos.

Todas as propriedades dos materiais são resultados da resposta da estrutura a determinados estímulos externos³⁴. Nesse contexto, a chave para se manipular as propriedades ópticas dos vidros é conhecer como sua estrutura é formada e compreender como essa estrutura responde aos estímulos fotônicos. Logo, neste trabalho apresenta-se primeiramente a formação da estrutura vítrea dos teluritos e o papel dos modificadores nas mudanças estruturais.

Na literatura, há diferentes modelos sobre a estrutura vítrea, contudo o mais aceito pela comunidade científica é a Teoria da Rede Randômica de Zachariasen¹⁷. Em 1932, Zachariasen¹⁷ publicou um artigo no qual afirma que “a presença ou ausência de periodicidade e simetria de uma rede distingue um cristal de um vidro”, desse modo, a estrutura vítrea é uma rede tridimensional que apresenta ausência de simetria e periodicidade a longo alcance. Contudo, em curto alcance, Zachariasen afirma que os fragmentos estruturais básicos que constroem os cristais são os mesmos dos vidros¹⁷. Devido ao cristal de dióxido de telúrio (TeO_2) possuir diferentes polimorfos cristalinos surge uma importante indagação: qual (ou quais) fase(s) cristalina(s) está associada à estrutura dos vidros teluritos? Para responder a essa questão os

espectros vibracionais desses vidros foram obtidos e por meio de sua análise encontrou-se os modos vibracionais que compõem cada espectro, como alguns desses modos estão associados a uma determinada fase cristalina do TeO_2 se admitiu que esses polimorfos compõem os teluritos estudados.

Neste trabalho os espectros vibracionais foram obtidos por meio de duas técnicas experimentais: Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) e o Espalhamento Raman. Essas técnicas são complementares, pois para um modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolar durante essa vibração, porém, para ser ativo no Raman deve haver variação na polarizabilidade da molécula durante a vibração. Ambos os espectros resultantes são compostos por bandas que estão associadas a um modo vibracional que pertence a uma molécula da amostra. Deste modo pode-se associar uma determinada absorção a presença de uma fase cristalina e a determinadas ligações moleculares¹⁶.

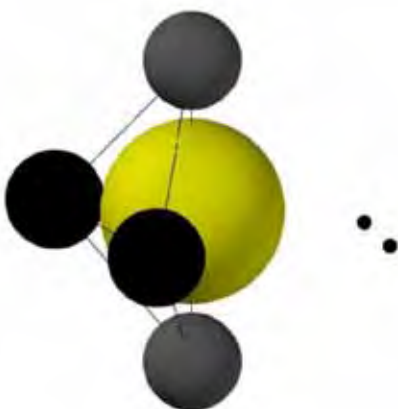
Em 1946, Stehlik e Balak¹⁸ publicaram o primeiro estudo sobre a estrutura cristalina do poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Desde então, diversos estudos foram desenvolvidos em relação a esse tema e, conseqüentemente, uma grande quantidade de informações sobre várias propriedades dos vidros teluritos (como, por exemplo, propriedades ópticas e vibracionais) foram publicadas^{19,11,13}. Mas, apesar da literatura^{20,21,22} fornecer um acervo amplo de informações sobre esses vidros, muitos dados ambíguos e contraditórios estão presentes neste conjunto tornando complexo a utilização dos dados, experimentais e teóricos, fornecidos pela literatura para o estudo do sistema vítreo que é alvo deste trabalho. Por conseguinte, se examinou os principais modelos estruturais desse material em vista dos dados coletados.

Neste capítulo apresenta-se as informações relacionadas às características vibracionais e da estrutura vítrea dos teluritos do sistema $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2\text{-WO}_3$. Inicialmente, introduz-se a estrutura cristalina do dióxido de telúrio e de seus polimorfos a qual é amplamente aceita pela comunidade científica^{15,20,23}. Medidas de Difração de Raio - X são apresentadas para confirmar o estado amorfo das amostras. Como foco principal deste capítulo, apresentam-se os espectros vibracionais obtidos por meio das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho e Espalhamento Raman. E, finalmente, os principais modelos estruturais vítreos são descritos com predominância crítica e confrontados com alguns dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

3.1. Fases cristalinas do dióxido de telúrio (TeO_2)

O poliedro TeO_4 , conhecido por disfenóide, é a unidade básica construtora dos cristais de telúrio, esse poliedro possui diferentes fases cristalinas que diferem entre si no tamanho de suas distâncias interatômicas e em sua rede estrutural^{15,24}. Uma unidade estrutural TeO_4 apresenta um átomo de telúrio no centro da estrutura tipo bipirâmide trigonal. Nessa estrutura, há dois átomos de oxigênio na direção axial e outros dois oxigênios na direção equatorial. Contudo, as ligações equatoriais têm comprimentos inferiores às axiais. Além dessas ligações, o telúrio possui um par de elétrons “livres” presentes no orbital híbrido $5s^2$ na sua terceira posição equatorial^{25,26}. A Figura 8 ilustra todos os detalhes descritos anteriormente.

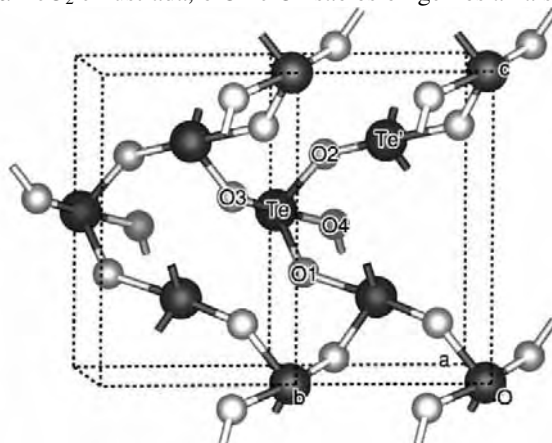
Figura 8 - bipirâmide trigonal TeO_4 . Os dois círculos pequenos indicam o par de elétrons “livres”. A esfera amarela indica o átomo de telúrio e as outras os átomos de oxigênio equatoriais (esferas pretas) e axiais (esferas cinza).



Fonte: Monteiro (2012)

O disfenóide possui diferentes fases cristalinas^{15,24} que são denominadas: $\alpha\text{-TeO}_2$, $\beta\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e a $\delta\text{-TeO}_2$. Ilustra-se na Figura 9 a fase $\alpha\text{-TeO}_2$ do poliedro TeO_4 na qual a distância da ligação axial Te-O é de $2,122 \text{ \AA}$ e a distância entre os átomos de telúrio e de oxigênio na direção equatorial é de $1,878 \text{ \AA}$ ¹⁵, esses e outros dados estruturais estão indicados na Tabela 2. A Figura 10 (a) ilustra uma rede cristalina formada por poliedros TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$, os quais estão continuamente ligados pelos vértices^{11,27}..

Figura 9 - estrutura da fase α -TeO₂ é ilustrada, o O1 e O4 são os oxigênios axiais e o O2 e O3 são os equatoriais.



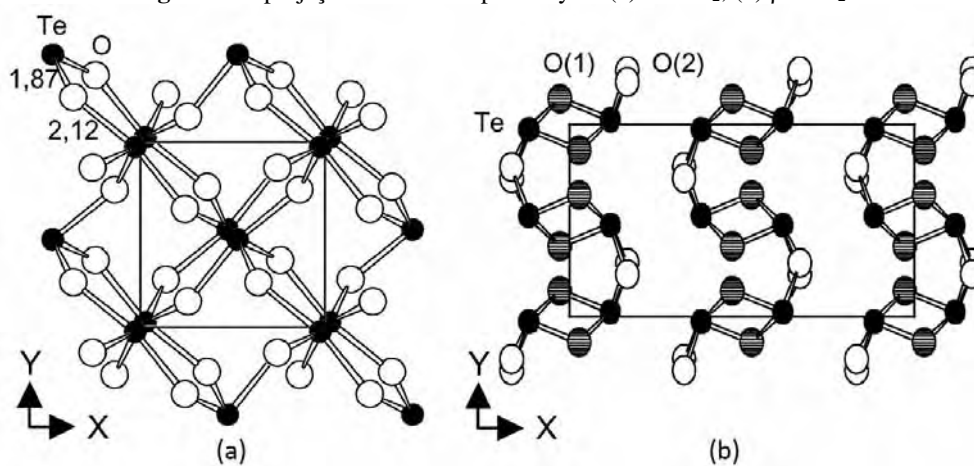
Fonte: Ceriotti (2006)

Tabela 2 - detalhes da estrutura características do α -TeO₂.

Fragmentos estruturais	Distâncias interatômicas e ângulos de inter-ligações
Te-O1	2,122 Å
Te-O3	1,878 Å
Te-Te'	3,742 Å
O1-Te-O2	103,4 graus
O3-Te-O4	168,0 graus
Te-O2-Te'	138,6 graus

Fonte: Ceriotti (2006)

Figura 10 - projeções as rede no plano xy de (a) α -TeO₂, (b) β -TeO₂.



Fonte: Noguera (2003)

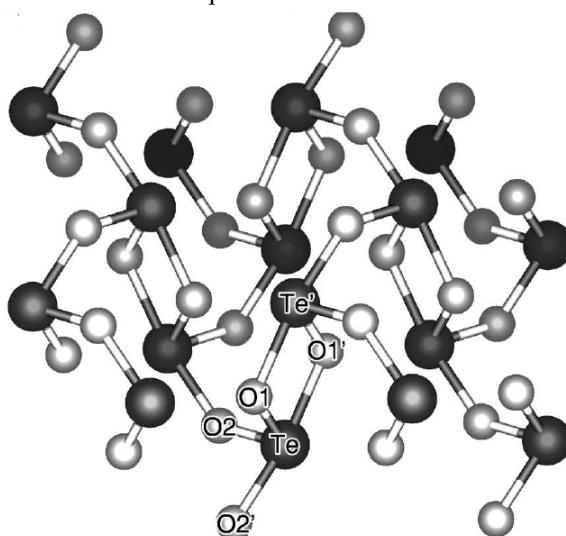
Assim como a α -TeO₂, a fase β -TeO₂ possui o tamanho das distâncias axiais maiores que as equatoriais, mas neste caso as distâncias axiais diferem entre si as quais são dadas por: 2,153 Å e 2,068 Å; e suas ligações equatoriais também possuem valores diferentes, 1,876 Å e 1,893 Å¹⁵, indica-se os detalhes da estrutura desse polimorfo na Tabela 3. A Figura 11 e a Figura 10 (b) ilustram, respectivamente, a unidade estrutural TeO₄ na fase β -TeO₂ e uma rede construída por estes polimorfos os quais apresentam uma estrutura do tipo túnel espiralado com os elétrons “livre” orientados para dentro da rede.

Tabela 3 - distâncias inter-atômicas e ângulos de inter-ligações da estrutura β -TeO₂.

Fragmentos estruturais	Distâncias interatômicas e ângulos de inter-ligações
Te-O1	1,876 Å
Te-O2	1,893 Å
Te-O1'	2,153 Å
Te-O2'	2,068 Å
Te-Te'	3,168 Å
O1-Te-O2	98,8 graus
O1'-Te-O2'	165,9 graus
Te-O1-Te'	103,5 graus

Fonte: Ceriotti (2006)

Figura 11 - estrutura do β -TeO₂ é ilustrada, o O1' e O2' são os oxigênios axiais e o O1 e O2 são os equatoriais.



Fonte: Ceriotti (2006)

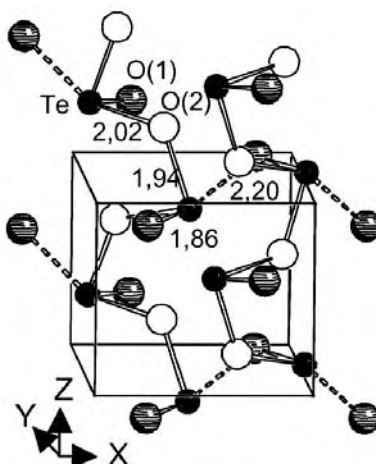
Diferentemente das fases descritas anteriormente, a fase γ -TeO₂ do disfenóide apresenta uma estrutura altamente irregular^{15,24,26}. Como indicado na Tabela 4, as duas ligações axiais possuem os seguintes tamanhos: 2,198 Å para 2,019 Å do mesmo modo, há duas diferentes ligações equatoriais uma de 1,859 Å e outra de 1,949 Å. Essa fase promove uma polimerização unidimensional, assim, constrói uma cadeia formada por pontes Te-O-Te (2,02 -1,94 Å) e ligações terminais Te-O (1,86 Å)²⁴. A Figura 12 ilustra espacialmente a fase γ -TeO₂ do poliedro TeO₄. Já a fase δ -TeO₂ do poliedro TeO₄ não é como as outras fases cristalinas, pois não pode ser relacionada como natural dos vidros teluritos, pois aparece somente em materiais dopados¹⁵.

Tabela 4 - características da estrutura γ -TeO₂.

Fragmentos estruturais	Distâncias interatômicas e ângulos de inter-ligações
Te-O1	1,859 Å
Te-O2	1,949 Å
Te-O1'	2,198 Å
Te-O2'	2,019 Å
Te-Te'	3,521 Å
O1-Te-O2	101,5 graus
O1'-Te-O2'	153,6 graus
Te-O1-Te'	125,0 graus

Fonte: Ceriotti (2006)

Figura 12 - visão espacial do γ -TeO₂



Fonte: Ceriotti (2006)

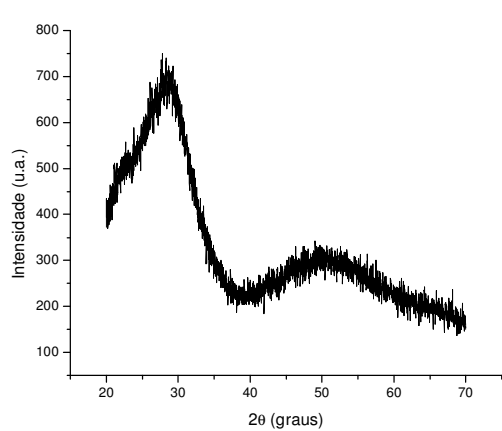
3.2. Medidas de Difração de Raios-X

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) fornece informações sobre a cristalinidade dos materiais. Dessa forma, os dados obtidos por essa técnica permitem afirmar se as amostras vítreas pesquisadas neste trabalho são totalmente amorfas ou não. Como resultado, foram adquiridos difratogramas com espectros tipicamente amorfos de todas as amostras do sistema TLW.

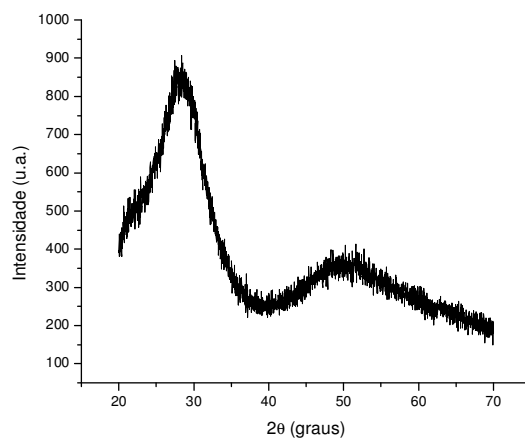
Para garantir a confiabilidade dos dados obtidos é fundamental certificar-se de que as amostras encontram-se totalmente no estado vítreo. O foco deste trabalho de doutoramento é conhecer a estrutura vítrea dos teluritos e compreender como essa estrutura reage a estímulos elétricos e fotônicos, para isso é importante garantir que fases cristalinas não foram crescidas nas amostras durante seu processo de preparação visto que não se conhece como a cristalização pode influenciar no comportamento das propriedades estudadas neste trabalho.

Os difratogramas de Raios-X coletados comprovaram as características amorfas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$. As medidas de DRX foram realizadas em todas as amostras do sistema vítreo, as quais estão ilustradas na Figura 13. Os dados obtidos confirmam que as amostras estão completamente amorfas e não apresentam cristalitos, como se pode observar as figuras apresentam um espectro típico de material amorfo nos quais os picos largos indicam somente ordem em curto alcance no arranjo atômico.

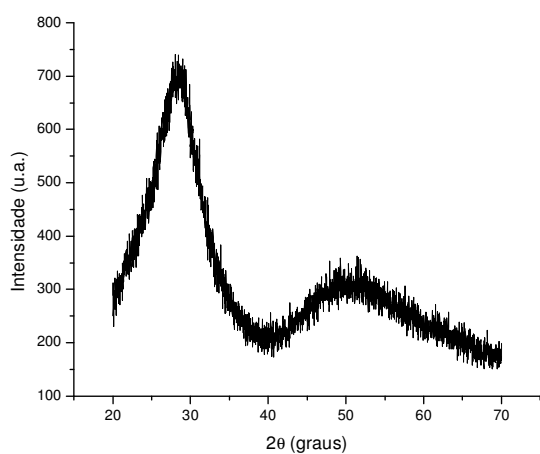
Figura 13 - difratograma de raios-X das amostras: TL (a), TLW-5 (b), TLW-10 (c), TLW-15 (d) e TW (e).



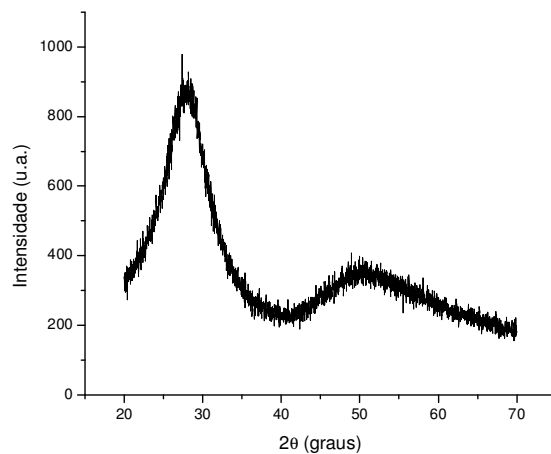
(a)



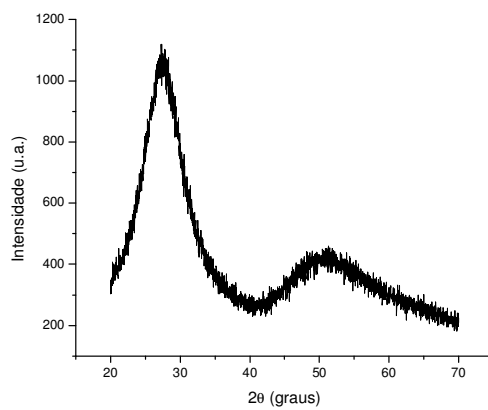
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Monteiro (2012)

3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier permitiu obter os espectros de absorção das amostras do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ os quais são necessários para revelar quais poliedros, e suas respectivas fases cristalinas, estão presentes nesses materiais. Os espectros encontrados apontam a presença de quatro bandas de absorção na amostra $80\text{TeO}_2-20\text{Li}_2\text{O}$, contudo a incorporação do WO_3 provoca o deslocamento dessas bandas para energias menores, além disso, o acréscimo de tungstênio também implica no aparecimento de duas outras bandas de absorção. Por meio da análise desses espectros vibracionais pode-se afirmar que as bandas de absorção encontradas estão relacionadas aos modos de vibração dos poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$ e $2[\text{O}=\text{WO}_5]$, ao poliedro $\text{O}=\text{TeO}_2$ e ao poliedro TeO_4 nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$. A presença dos poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$, $\text{O}=\text{TeO}_2$ e TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ indicam a formação de estruturas tipo “ilhas” nos vidros pesquisados além de que a incorporação de WO_3 provoca o aumento do poliedro $\text{O}=\text{TeO}_2$ e deforma os poliedros TeO_4 em ambas as fases cristalinas.

Todos os espectros vibracionais obtidos do sistema TLW indicam que a incorporação de WO_3 provoca alterações nas bandas de absorção que são encontradas no TL além de ocasionar no aparecimento de duas novas bandas. Em todos os espectros adquiridos foram realizadas deconvoluções das bandas de absorção utilizando funções gaussianas para aprimorar a identificação dos modos vibracionais e sua análise. Os espectros vibracionais das amostras do sistema $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ (para $x = 0, 5, 10, 15$ e 20 % mol) estão ilustrados, respectivamente, na Figura 14 (a), (b), (c), (d) e (e). Na amostra TL há quatro bandas de absorção, uma em 466 cm^{-1} , e as outras em $597, 673$ e 777 cm^{-1} . Entretanto, não foi possível fazer o ajuste teórico no pico em 466 cm^{-1} da TL e de duas bandas em 468 cm^{-1} e em 929 cm^{-1} da TLW-5, contudo, o fato de não ter realizado o ajuste nesses três picos não prejudica a interpretação dos resultados, pois a presença desses picos é visualmente clara. Além dessas, na amostra TLW-5 estão presentes mais três bandas de absorção as quais estão localizadas em $590, 645$ e 759 cm^{-1} .

Nas amostras TLW-10, TLW-15 e TW há seis picos de absorção no espectro de FT-IR. A banda F desloca-se entre 463 cm^{-1} e 492 cm^{-1} com o aumento de WO_3 , contudo existe outra banda cuja frequência de absorção se mantém constante com o acréscimo de WO_3 a qual se

encontra em torno de 645 cm^{-1} . Há outras bandas de absorção, uma delas está localizada em 591 cm^{-1} na amostra TLW-10, 584 cm^{-1} na amostra TLW-15 e 585 cm^{-1} na amostra TW.

Além dessas bandas citadas anteriormente ainda há três outras bandas de absorção. Os picos em 756 cm^{-1} , 764 cm^{-1} e 769 cm^{-1} estão presentes nos espectros das amostras, TLW-10, TLW-15 e TW, respectivamente. Outros dois picos aparecem em 855 e 935 cm^{-1} no espectro da amostra TLW-10, em 861 e 935 cm^{-1} no espectro da amostra TLW-15 e na amostra TW esses picos aparecem em 862 e 941 cm^{-1} . Todas as bandas descritas anteriormente são apresentadas na Tabela 5.

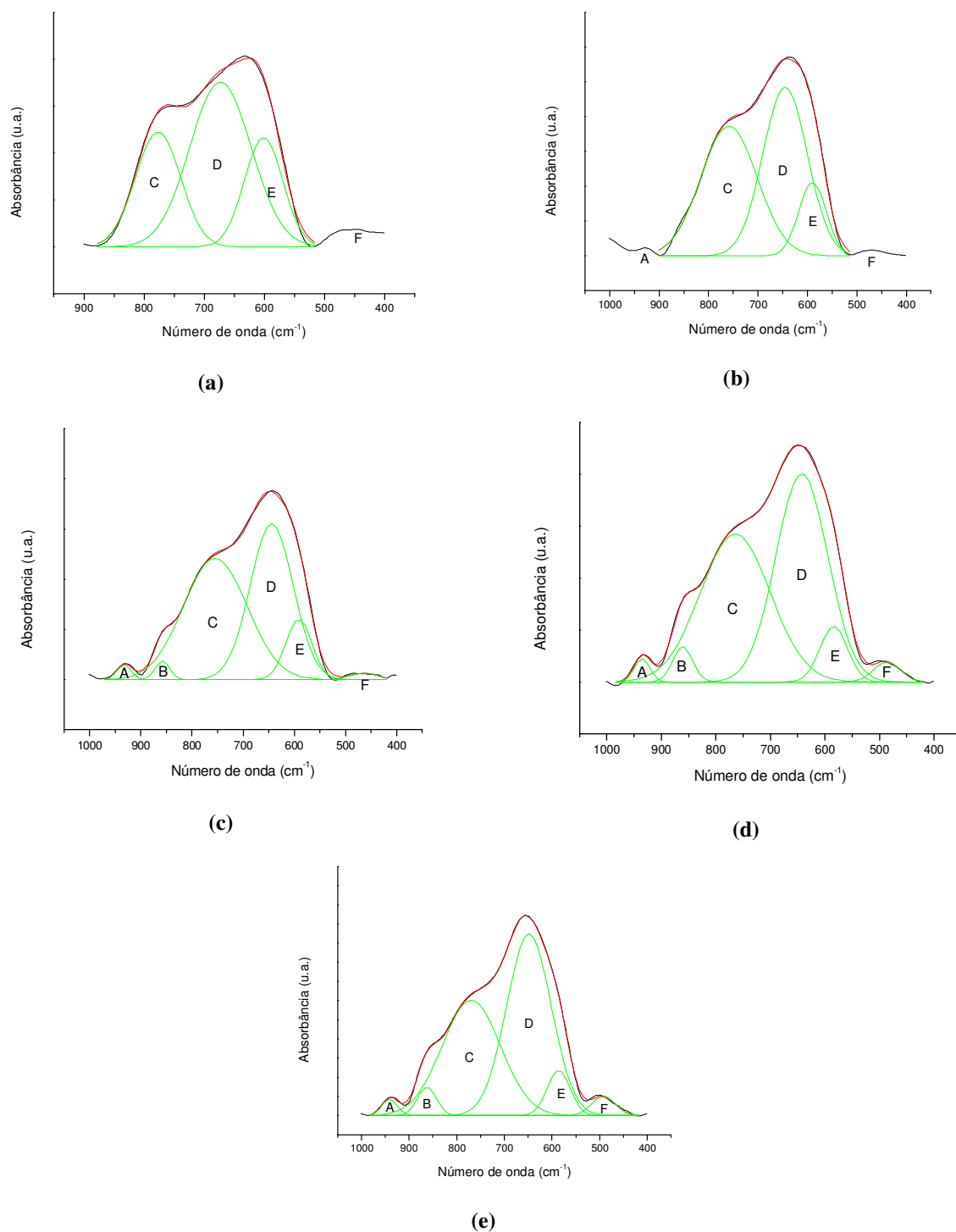
Tabela 5 - Modos vibracionais dos espectros infravermelho das amostras do sistema TLW.

<i>Pico</i>	<i>Modo vibracional</i>	<i>TL</i> (cm^{-1})	<i>TLW-5</i> (cm^{-1})	<i>TLW-10</i> (cm^{-1})	<i>TLW-15</i> (cm^{-1})	<i>TW</i> (cm^{-1})
A	935 cm^{-1} : estiramento assimétrico da ligação W=O do poliedro $\text{O}=\text{WO}_5$. ²⁰	--	929	935	935	941
	945 cm^{-1} : estiramento assimétrico da ligação W-O da pirâmide trigonal $2[\text{O}=\text{WO}_2]$. ²⁰					
B	850 cm^{-1} : estiramento assimétrico das pontes W-O-W entre poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$. ²⁰	--	--	855	861	862
C	780 cm^{-1} : estiramento simétrico das ligações Te=O do poliedro $\text{O}=\text{TeO}_2$. ²¹	777	759	756	764	769
D	675 cm^{-1} : estiramento assimétrico das ligações terminais Te-O do TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. ²¹	673	645	645	642	648
	645 cm^{-1} : estiramento simétrico das pontes Te-O-Te dos poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. ²⁰					
E	596 cm^{-1} : vibração das pontes Te-O-Te dos poliedro TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. ^{15,24}	597	590	591	584	585
F	496 cm^{-1} : vibração das pontes Te-O-Te dos poliedro TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. ^{15,24}	466	468	463	487	492

Fonte: Monteiro (2012)

As bandas de absorção e seus respectivos modos vibracionais estão indicados na Tabela 5, esses dados mostram a presença dos poliedros TeO_4 nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$, do poliedro TeO_3 e do $\text{O}=\text{WO}_5$ nas amostras pesquisadas, além disso, pode-se afirmar que a incorporação de WO_3 altera os modos vibracionais das amostras.

Figura 14 - espectros de FT-IR das amostras (a) TL, (b) TLW-5, (c) TLW-10, (d) TLW-15 e (e) TW.



(e)
Fonte: Monteiro (2012)

O pico de máxima absorção da banda A é atribuída as vibrações de ligações W=O. Segundo Sokolov e colaboradores²⁰ o modo vibracional em 935 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico das ligações W=O as quais envolvem o poliedro $\text{O}=\text{WO}_5$ já o modo vibracional em 945 cm^{-1} refere-se a vibração das ligações W=O dos poliedros $2[\text{O}=\text{WO}_5]$. Por meio da análise da Tabela 5, observa-se que a incorporação de WO_3 nas amostras vítreas promove o deslocamento da banda A de 929 cm^{-1} para 941 cm^{-1} , isso mostra que o acréscimo de tungstênio gera a formação dos poliedros $2[\text{O}=\text{WO}_5]$ os quais provavelmente devem passar a existir somente em amostras com alta concentração de WO_3 .

Segundo Sokolov e colaboradores²⁰ o modo vibracional localizado em 850 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento assimétrico das pontes W-O-W formadas por poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$. A ausência da banda B na deconvolução do TLW-5 não implica que esse modo vibracional não esteja presente nessa amostra a qual pode estar oculta devido a banda C ser larga e a intensidade da B ser muito menor em relação a C. O deslocamento da banda B de 855 cm^{-1} para 862 cm^{-1} pode estar relacionado ao fato da incorporação do WO_3 provocar a formação de ligações Te-O-W indicando que o tungstênio atua também como formador de rede¹⁴.

Dimitriev, Dimitrov e Arnaudov²¹ afirmam que a banda localizada em 780 cm^{-1} refere-se ao modo vibracional de estiramento simétrico das ligações Te-O do poliedro $\text{O}=\text{TeO}_2$ a qual é designada por banda C. Devido a esse pico está localizado em 777 cm^{-1} na amostra TL pode-se afirmar que nessa amostra há poliedros $\text{O}=\text{TeO}_2$ altamente simétricos, contudo, a incorporação de 5 e 10 % mol de WO_3 faz com que esse pico se desloque para 759 e 756 cm^{-1} , respectivamente, isso pode decorrer devido ao aparecimento de outro modo vibracional²⁰ em 740 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico das ligações Te-O e W-O das pontes Te-O-W, então devido a banda C ser larga pode-se considerar que esse outro modo vibracional esteja oculto dentro da banda C e sua presença resulte nesse deslocamento. Todavia, nas amostras TLW-15 e TW o pico da banda de absorção C volta a se deslocar para frequências mais altas, passando de 764 cm^{-1} para TLW-15 e 769 cm^{-1} para TW, esse deslocamento indica que a maior incorporação de WO_3 promove o aumento das unidades $\text{O}=\text{TeO}_2$ em relação as amostras com 5 e 10 % mol de WO_3 , o que é esperado, pois segundo a literatura²⁰ os poliedros $2[\text{O}=\text{WO}_5]$ estão diretamente relacionados com as unidades $\text{O}=\text{TeO}_2$.

O modo vibracional localizado em 675 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico das ligações Te-O do poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$, além disso, Sokolov e colaboradores²⁰ afirmam

que há um modo vibracional em 645 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico Te-O das pontes Te-O-Te entre dois poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Na amostra TL pode-se atribuir o pico da banda de absorção D as ligações Te-O do poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$, contudo, a incorporação de WO_3 altera a frequência de vibração desse modo transformando-o em estiramento assimétrico Te-O das pontes Te-O-Te²¹. Isso sugere que o aumento de tungstênio promove a formação de pontes Te-O-Te nas amostras vítreas estudadas.

Segundo Champarnaud-Mesjard e colaboradores²⁶, as bandas E e F são atribuídas a diferentes modos de vibração das ponte Te-O-Te do poliedro TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. Esses pesquisadores afirmam que alterações dos picos da banda de absorção são decorrentes da distorção dessas pontes Te-O-Te, assim pode-se dizer a incorporação de WO_3 provoca a distorção da polimerização do poliedro TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$, é importante ressaltar que essa polimerização é a principal característica dessa fase.

Portanto, pode-se afirmar que os poliedros O=TeO_2 , O=WO_5 , $2[\text{O=WO}_5]$ e TeO_4 nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ estão presentes nas amostras estudadas, além disso pode-se afirmar que a incorporação do WO_3 provoca alterações estruturais no sistema TLW. A presença dos poliedros O=TeO_2 , O=WO_5 e $2[\text{O=WO}_5]$ indica a formação de estrutura tipo “ilhas” devido a existência de oxigênios não-ligantes. O aumento de WO_3 provoca o aumento dos poliedros $2[\text{O=WO}_5]$ e estes poliedros estão diretamente associados aos poliedros O=TeO_2 , pode-se afirmar que a incorporação de WO_3 promove ainda mais a formação de estruturas tipo “ilha”. Contudo, pode-se afirmar que toda a estrutura dos vidros do sistema TLW não é formada somente por essas “ilhas” devido a maior concentração molar ser do TeO_2 .

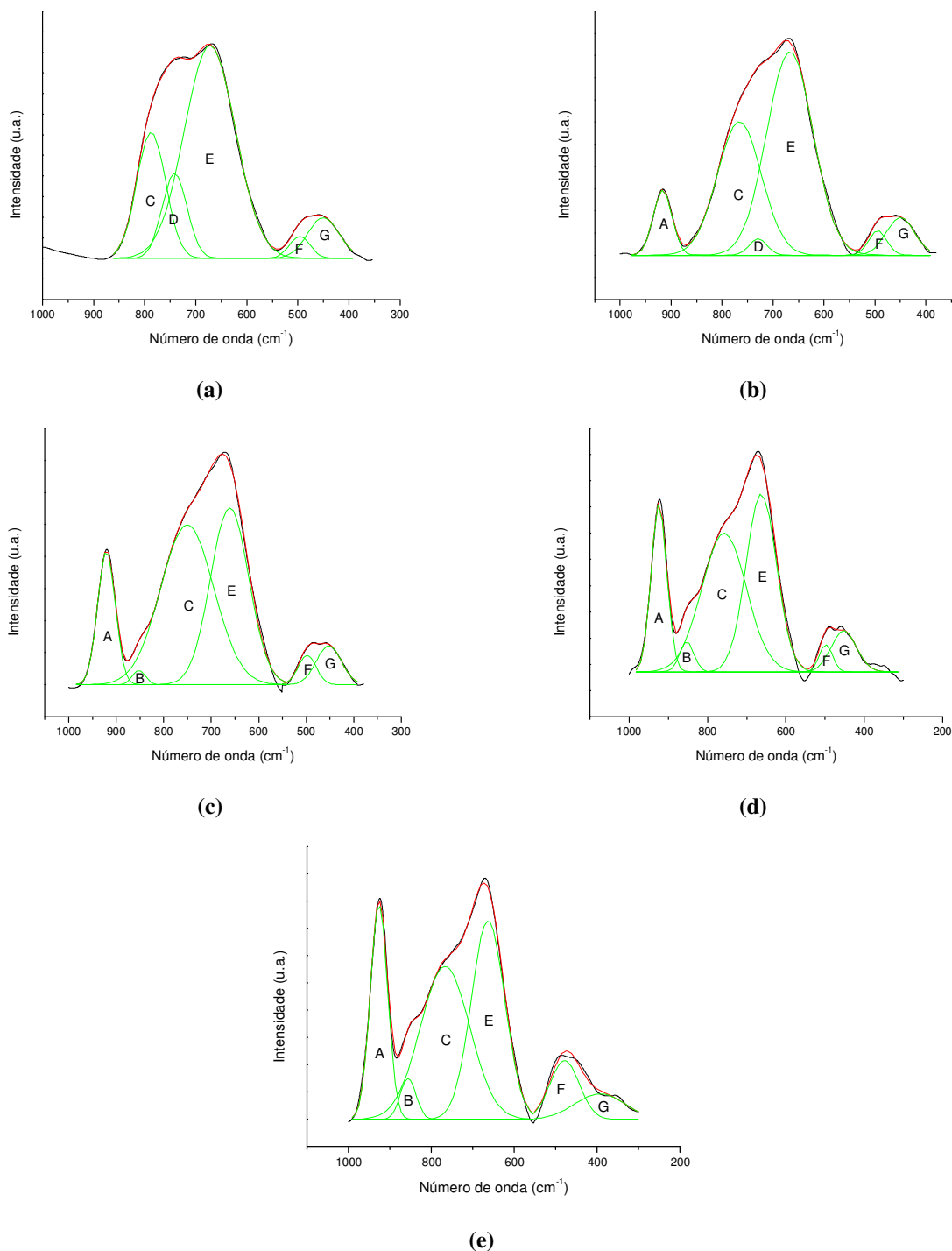
3.4. Estudo dos espectros de Espalhamento Raman

Neste trabalho de tese utilizou-se a técnica de Espalhamento Raman com o intuito de obter informações vibracionais complementares àquelas obtidas pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho já que a primeira permite investigar a existência de poliedros não identificados pela espectroscopia FT-IR. Todas as amostras do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ foram examinadas por meio da técnica Raman, os espectros coletados apresentam resultados correspondentes àqueles encontrados pelo FT-IR exceto pelo modo vibracional em 496 cm^{-1} que decresce para 480 cm^{-1} com o aumento 20% mol de WO_3 e da banda A deslocar de 916 cm^{-1} para 930 cm^{-1} . A análise dos espectros Raman ratifica os resultados encontrados pela técnica de FT-IR além de apontar que algumas pontes Te-O-Te entre poliedros TeO_4 transformam-se da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ para a fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Contudo, uma transformação estrutural foi detectada pelo Raman o qual mostra que o Li_2O provoca a formação do poliedro $\text{O}=\text{WO}_2$, entretanto a incorporação de WO_3 promove a transformação dessas pirâmides trigonais em octaedros $\text{O}=\text{WO}_5$. Dessa forma a técnica de Espalhamento Raman reforça os resultados da espectroscopia no Infravermelho admitindo a existência dos poliedros: $\text{O}=\text{WO}_5$, $2[\text{O}=\text{WO}_5]$, $\text{O}=\text{TeO}_2$ e TeO_4 nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$, assumindo também que a incorporação de WO_3 provoca o aumento do poliedro $\text{O}=\text{TeO}_2$ e deforma os poliedros TeO_4 em ambas as fases cristalinas, além disso o Raman indica que o aumento de WO_3 promove a transformação de alguns poliedros TeO_4 na $\gamma\text{-TeO}_2$ para fase $\alpha\text{-TeO}_2$.

Para aprimorar a identificação dos modos vibracionais ativos no Espalhamento Raman realizou-se a deconvolução de todos os espectros das amostras dos sistemas TLW utilizando funções gaussianas. O espectro de espalhamento Raman obtido para a amostra $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$, (ilustrada na Figura 15 (a)) apresenta cinco bandas. Uma das bandas (denominada C) possui o pico de máxima intensidade localizado em 787 cm^{-1} , a banda D em 741 cm^{-1} e as bandas E, F e G possuem seus picos, respectivamente, em: 673 , 496 e 450 cm^{-1} .

Quando se incorpora 5% mol de WO_3 no sistema vítreo aparece uma nova banda em 916 cm^{-1} no espectro além daquelas outras cinco bandas que estão presentes no espectro do TL (ilustrado na Figura 15 (b)). A banda C, localizada em 766 cm^{-1} , sofre um deslocamento para menores frequências de quase 3 % em relação à TL.

Figura 15 - espectros de Espalhamento Raman das amostras: (a) TL, (b) TLW-5, (c) TLW-10, (d) TLW-15 e (e) TW.



Fonte: Monteiro (2012)

Na TLW-5, em 730 cm^{-1} encontra-se o pico de máximo da banda D, a qual não aparece na desconvolução dos espectros das outros vidros. Além dessas há três bandas (E, F e G) no espectro Raman da amostra TLW-5 as quais são, respectivamente: 667 , 495 e 450 cm^{-1} .

As amostras com 10, 15 e 20 % mol de WO_3 possuem seis bandas em seus espectros de Espalhamento Raman ilustrados na Figura 15. A banda A sofre uma leve variação passando de 920 cm^{-1} , no TLW-10, para 925 cm^{-1} , na TLW-15 e 930 cm^{-1} TW. Esse comportamento se repete na banda C a qual varia de 750 cm^{-1} , no TLW-10, para 760 cm^{-1} , para TLW-15, e para 769 cm^{-1} para o TW. Entretanto, a banda B permanece aproximadamente constante em 850 cm^{-1} para essas amostras. Do mesmo modo, as outras bandas apresentam um pequeno deslocamento para número de ondas menores com o aumento da concentração de WO_3 . A banda E permanece em 667 cm^{-1} para as amostras TLW-10 e TLW-15 deslocando-se para 664 cm^{-1} com o aumento de 15 % mol de WO_3 . Contudo, as outras duas bandas, F e G, ficam em torno de 498 cm^{-1} e 452 cm^{-1} , respectivamente. Todos os dados indexados são indicados na Tabela 6.

Tabela 6 - Modos vibracionais dos espectros Raman das amostras do sistema TLW.

<i>Pico</i>	<i>Modo vibracional</i>	<i>TL</i> (cm^{-1})	<i>TLW-5</i> (cm^{-1})	<i>TLW-10</i> (cm^{-1})	<i>TLW-15</i> (cm^{-1})	<i>TW</i> (cm^{-1})
A	915 cm^{-1} : estiramento assimétrico da ligação W-O da pirâmide trigonal $\text{O}=\text{WO}_2$. ²⁰	--	916	920	925	930
	935 cm^{-1} : estiramento assimétrico da ligação W-O do poliedro $\text{O}=\text{WO}_5$. ²⁰					
B	850 cm^{-1} : estiramento assimétrico das pontes W-O-W entre poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$. ²⁰	--	--	851	852	855
C	765 cm^{-1} : estiramento simétrico das ligações Te=O do poliedro $\text{O}=\text{TeO}_2$. ²⁰	787	766	750	760	769
D	730 cm^{-1} : estiramento simétrico das ligações Te=O do poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. ²⁰	741	729	--	--	--
E	675 cm^{-1} : estiramento assimétrico Te-O das pontes Te-O-Te entre dois poliedros TeO_4 na fase α . ²⁰	672	666	664	664	664
	645 cm^{-1} : Estiramento assimétrico das ligações Te-O e W-o das pontes Te-O-W. ²⁰					

Fonte: Monteiro (2012)

Continuação Tabela 7 - Modos vibracionais dos espectros Raman das amostras do sistema TLW.

<i>Pico</i>	<i>Modo vibracional</i>	<i>TL</i> (cm^{-1})	<i>TLW-5</i> (cm^{-1})	<i>TLW-10</i> (cm^{-1})	<i>TLW-15</i> (cm^{-1})	<i>TW</i> (cm^{-1})
F	496 cm^{-1} : estiramento simétrico das pontes Te-O-Te fracamente ligadas dos poliedros TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. ²⁴ 480 cm^{-1} : estiramento simétrico das pontes Te-O-Te dos poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. ²⁸	496	495	498	498	480
G	443 cm^{-1} : estiramento simétrico das pontes Te-O-Te fortemente ligadas dos poliedro TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. ²⁴ 410 cm^{-1} : Bending das pontes Te-O-Te dos poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. ¹⁵	450	450	452	449	404

Fonte: Monteiro (2012)

Segundo a literatura²⁰ a banda A do TLW-5 está relacionada com um modo de vibração do poliedro $\text{O}=\text{WO}_2$, contudo o aumento de WO_3 provoca a transformação dessa pirâmide trigonal no octaedro $\text{O}=\text{WO}_5$. A banda A, ativa somente no Raman, refere-se ao modo vibracional de estiramento assimétrico da ligação W-O do poliedro $\text{O}=\text{WO}_2$. Sokolov e colaboradores²⁰ afirmam que esse poliedro é instável devido a isso vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ seriam formados apenas pelos poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$, em acordo com esses pesquisadores a tabela mostra que a banda A do TW se encontra em 930 cm^{-1} a qual se refere ao estiramento assimétrico da ligação W-O do poliedro $\text{O}=\text{WO}_5$. Assim, pode-se assumir que a presença do poliedro $\text{O}=\text{WO}_2$ está associada ao Li_2O , por essa razão o deslocamento dessa banda de 916 cm^{-1} para 930 cm^{-1} com a diminuição do Li_2O promove a transformação dos poliedros $\text{O}=\text{WO}_2$ no poliedro $\text{O}=\text{WO}_5$.

A banda B, relacionada ao poliedro $\text{O}=\text{WO}_5$, é ativa tanto na técnica de Espectroscopia no Infravermelho quanto no Espalhamento Raman. Sokolov e colaboradores²⁰ afirmam que o modo vibracional em 850 cm^{-1} é do estiramento assimétrico das pontes W-O-W formada por poliedros $\text{O}=\text{WO}_5$, por meio da Tabela 6 pode-se afirmar que a modificação não provoca alterações significativas nessas ligações, pois o aumento de WO_3 faz com que a banda B passa de 851 cm^{-1} para 855 cm^{-1} .

Todos os modos vibracionais localizados entre 780 e 765 cm^{-1} , banda C, ocorrem devido às vibrações de estiramento simétrico²⁰ das ligações Te-O dos poliedros $\text{O}=\text{TeO}_2$. O modo vibracional de estiramento simétrico das ligações Te-O dos poliedros TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$

aparece na bandas D a qual está presente nas deconvoluções somente das amostras com baixa concentração de tungstênio, TL e TLW-5. Contudo, devido à banda C ser bem larga, em comparação com as demais, pode estar camuflando a banda D nas amostras TLW-10, TLW-15 e TW.

As bandas F e G estão relacionadas às pontes Te-O-Te do disfenóide na fase γ -TeO₂, mas uma dessas ligações é mais forte do que a outra²⁴ e, além disso, a incorporação de WO₃ afeta de maneiras distintas essas ligações. O deslocamento do pico de máxima intensidade da banda F indica transformação de fase como o TL possui sua banda F localizada em 496 cm⁻¹ segundo Noguera e colaboradores²⁴ essa frequência está relacionada ao modo vibracional de estiramento simétrico das pontes Te-O-Te formada por poliedros TeO₄ na fase γ -TeO₂, contudo a incorporação de WO₃ provoca o deslocamento dessa banda para 480 cm⁻¹ o qual ocorre devido ao estiramento simétrico das pontes Te-O-Te²⁴ formada por poliedros TeO₄ na fase α -TeO₂. Dessa forma, esses dados apontam que o WO₃ promove a mudança da fase γ -TeO₂ para α -TeO₂. A banda G também está relacionada com o estiramento simétrico das pontes Te-O-Te formada por poliedros TeO₄ na fase γ -TeO₂, porém, segundo Noguera e colaboradores²⁴ essas pontes estão relacionadas a ligações mais fortes do que a banda F. A incorporação de WO₃ provoca o deslocamento dessa banda para 410 cm⁻¹, banda essa a qual está relacionada à outro modo vibracional: bending das pontes Te-O-Te dos mesmos poliedros anteriores²⁴.

3.5. Uma breve revisão sobre os principais modelos estruturais vítreos

3.5.1. Modelo de recombinação estrutural de Neov e colaboradores

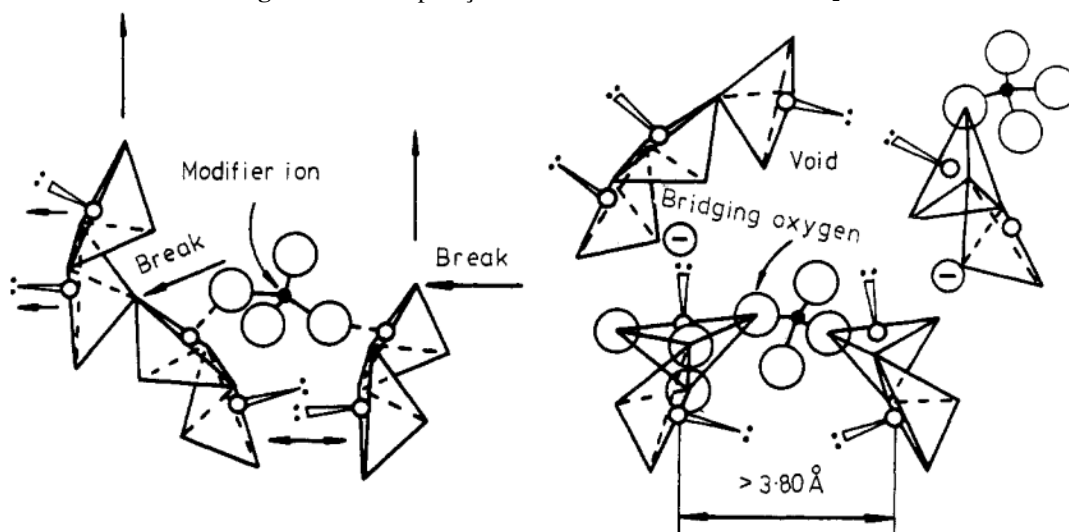
Em 1979, Neov e colaboradores¹¹ desenvolveram um modelo que tem como objetivo explicar as principais características dos vidros teluritos. Porém, vários aspectos considerados nesse modelo não explicam os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Inicialmente, os pontos mais importantes do modelo, de Neov e colaboradores¹¹, são apresentados e, logo após,

alguns dados experimentais são confrontados com o modelo em questão. Deste modo, são explicitadas as razões pelas quais este modelo não é aqui totalmente acatado.

Quando Neov e colaboradores¹¹ desenvolveram esse modelo estrutural eles afirmaram que os modificadores de rede devem ser incorporados junto com o dióxido de telúrio para que ocorra a transição vítrea mais facilmente em relação ao TeO_2 puro. A partir dessa consideração, os objetivos principais desse modelo são: a determinação da coordenação do átomo de telúrio, a determinação do mecanismo de incorporação do modificador e, além disso, o estabelecimento do mecanismo de acoplamento dos poliedros com os quais se constrói a rede dos vidros teluritos.

O modelo assume que o poliedro de construção básico desses vidros é uma bipirâmide trigonal TeO_4 com as distâncias um pouco menores do que as do $\alpha\text{-TeO}_2$. Segundo os pesquisadores, essa diferença entre a distância média Te-O do material vítreo e do cristalino ocorre devido a uma transformação estrutural. Essa transformação consiste no reagrupamento de uma parte das bipirâmides trigonais em tetraedros com os quais o telúrio passa a ter novamente coordenação quatro. Dessas, três ligações são estáveis e possuem distâncias menores que $2,0 \text{ \AA}$. Desta forma, os responsáveis por essa transformação seriam alguns íons de oxigênio do Li_2O que penetram nas regiões com atividade estrutural, ocupando a terceira posição para reconstruir uma bipirâmide trigonal e completar o poliedro de coordenação (ilustrado na Figura 16)¹¹. Mas, nem todas as ligações axiais separam-se por causa da pouca quantidade de Li_2O .

Figura 16 - incorporação do modificador na rede do TeO_2 .



Fonte: Neov (1979)

Em suma, a ação do modificador de rede contribuiria para diferentes interações. A primeira consiste na presença de buracos e defeitos entre duas cadeias ou camadas. Outra, na interação ativa dos átomos de oxigênio do Li_2O com o par de elétrons livres ativos do átomo de telúrio. Além dessas, provocaria a origem de uma intensa ligação iônico-covalente do tipo Te-O-Li . Provocaria o rompimento das cadeias, com uma intensa criação de defeitos na estrutura vítrea e uma deformação considerável das distâncias maiores que $3,5\text{\AA}$. E, além de tudo, tem uma forte influência sob o ângulo $\text{Te}_{\text{ax}}\text{-O}_{\text{-eq}}\text{Te}$ entre dois poliedros¹¹.

O fato desse modelo assumir a ausência das unidades trigonais O=TeO_2 , entra em conflito com os dados obtidos pelas medidas de espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier descritos anteriormente.

Além disso, somente anos após a publicação do trabalho de Neov e colaboradores¹¹ que foram encontrados indícios da existência das unidades estruturais TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. Atualmente, há pesquisadores que afirmam que essa fase está diretamente relacionada com os vidros. Essa importante questão é analisada apenas na seção seguinte, na qual é discutido o modelo de Champarnaud-Mesjard e colaboradores^{26,24}.

Assim, tanto pela ausência das unidades TeO_3 quanto pela consideração única da presença do poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$, neste trabalho não é totalmente considerado o modelo desenvolvido por Neov e colaboradores¹¹. Contudo, algumas características desse modelo como a unidade estrutural básica e a formação de uma intensa ligação iônico-covalente do tipo Te-O-Li são incorporados no modelo apresentado neste trabalho.

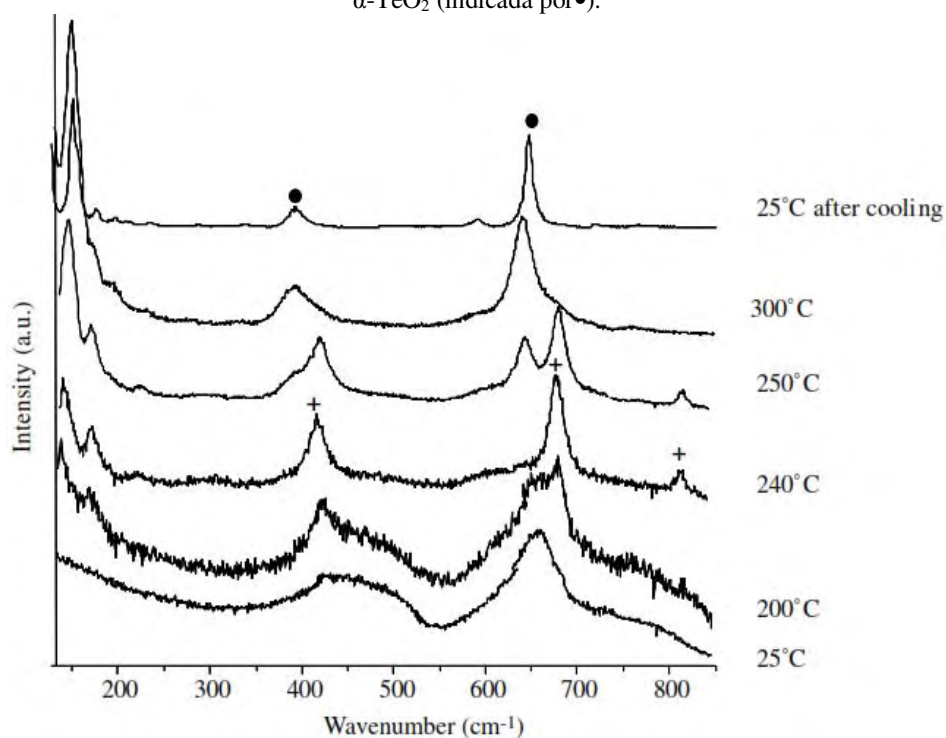
3.5.2. Modelo estrutural de Champarnaud-Mesjard e colaboradores

Em 2000, Champarnaud-Mesjard e colaboradores²⁶ apresentaram um trabalho que afirma que a partir do aquecimento lento do vidro ‘puro’, a estrutura $\gamma\text{-TeO}_2$ aparece como primeira fase cristalina (ver Figura 17). E que essa estrutura pode ser mantida após o *quenching*, ou pode estar presente na rede paratelerito após o aquecimento.

Segundo os pesquisadores²⁶, vidros teluritos dopados quando aquecidos podem apresentar as estruturas $\gamma\text{-TeO}_2$ ou $\delta\text{-TeO}_2$ dependendo da natureza e da quantidade da pureza

adicionada. Entretanto, eles consideraram que a estrutura do poliedro TeO_4 na fase $\delta\text{-TeO}_2$ dificilmente poderá ser relacionada como sendo ‘natural’ do vidro de TeO_2 , pois aparece somente em amostras dopadas, e que ela não poderá acrescentar muito em termos de novas informações sobre os detalhes da organização vítrea a curto alcance dos vidros TeO_2 , pois, de fato, a fase cristalina $\delta\text{-TeO}_2$ não possui uma estrutura propriamente definida^{26,24}.

Figura 17 - evolução do espectro Raman durante a cristalização do vidro TeO_2 nas fases $\gamma\text{-TeO}_2$ (indicadas por +) e $\alpha\text{-TeO}_2$ (indicada por ●).



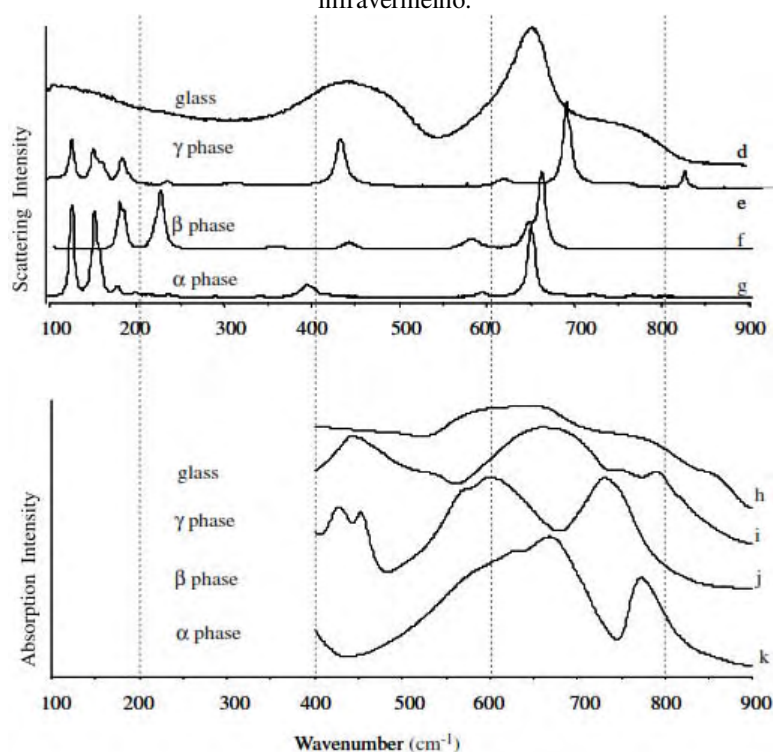
Fonte: Champarnaud-Mesjard (2000)

Os pesquisadores²⁶ afirmam que devido ao fato da formação da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ estar diretamente relacionada com o vidro TeO_2 puro então essa fase está relacionada com a estrutura vítrea. Assim, Champarnaud-Mesjard e colaboradores²⁶ fizeram uma correlação entre os espectros vibracionais do vidro TeO_2 com os estados vibracionais das diferentes fases cristalinas: α -, β - e $\gamma\text{-TeO}_2$. Os quais estão ilustrados na Figura 18.

Na estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$, o conceito dos difenóides TeO_4 como unidade estrutural básica sugere que a rede de parateleritos é uma estrutura tridimensional, feita de ligações Te-O-Te consideradas semelhantes as pontes Si-O-Si presentes na rede do quartzo. Com essa

consideração, é usual recorrer às relações gerais do espectro Raman com essas redes. Se o átomo X é muito mais pesado do que o átomo de oxigênio, as partes do espectro de média e alta frequência estão associadas ao deslocamento dos átomos de oxigênio, e pode ser descrita em termos das vibrações de estiramento das pontes X-O-X e das unidades não ligadas, as ligações X-O, respectivamente²⁶.

Figura 18 - propriedades vibracionais de diferentes estruturas: (d-g) espectro Raman; (h-k) espectro de absorção infravermelho.



Fonte: Noguera (2003)

Assim, segundo os pesquisadores²⁶, como duas bandas intensas dominam o espectro Raman do vidro TeO_2 , isso indica que o vidro é formado por pontes Te-O-Te e ligações terminais Te-O .

Entretanto, observando os espectros apresentados por Champarnaud-Mesjard e colaboradores²⁶ pode-se perceber que algumas bandas de espalhamento do espectro presentes no vidro telurito podem não ser exclusivamente pertencentes à fase $\gamma\text{-TeO}_2$. Pois, existe uma banda em torno de 650 cm^{-1} referente à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ que pode ser atribuída aos vidros

teluritos. Assim, a fase α -TeO₂ não pode ser totalmente excluída do vidro. Mas, sim, é ponderável considerar que o vidro é formado por estruturas TeO₄ nas fases α -TeO₂ e γ -TeO₂.

3.5.3. Modelo estrutural de Sokolov e colaboradores para os vidros TeO₂-WO₃

Em 2007, Sokolov e colaboradores²⁰ apresentaram um modelo o qual explica a estrutura do vidro TeO₂-WO₃. Eles consideram que as bipirâmides trigonais TeO₄ são as unidades estruturais da rede de todos os vidros teluritos e dos polimorfos cristalinos do TeO₂.

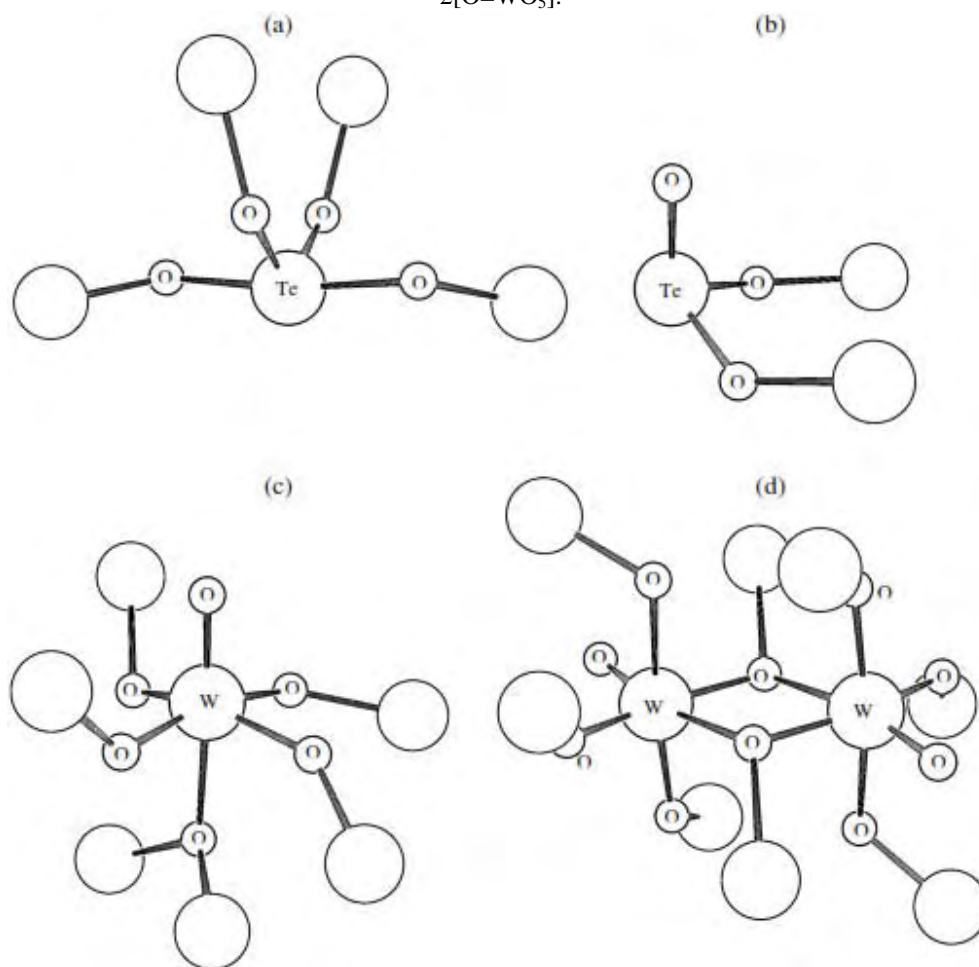
A consideração básica feita pelos pesquisadores é de que a rede do vidro binário, na qual a coordenação dos cátions do segundo componente é maior do que quatro, pode ser contínua se cada unidade estrutural do segundo componente corresponder ao menos um átomo de telúrio com o número de coordenação menor do que quatro²⁰.

Eles afirmam que em todos os vidros multi-componentes sempre há dois tipos de grupos teluritos: TeO₄, na qual todos os oxigênios estão ligados (Figura 19 (a)), e o O=TeO₂, no qual o oxigênio com ligação dupla não está ligado (Figura 19 (b)). Os pesquisadores consideram que a unidade estrutural básica do tungstato é o O=WO₅.²⁰

Nessa estrutura, quatro oxigênios estão envolvidos em pontes Te-O-W ou W-O-W e o oxigênio com ligação dupla não está ligado e o sexto oxigênio está ligado a outros dois cátions, ilustrada na Figura 19 (c).

Sokolov e colaboradores²⁰ partindo de seus resultados encontraram que há a formação de duas ligações entre dois átomos de tungstênio. Essa estrutura se comporta como uma unidade estrutural básica, 2[O=WO₅] desse vidro. E eles também assumem que a formação do O=TeO₂ ocorre devido a presença dos grupos O=WO₅ na rede vítrea (Figura 19 (d)). Todas as unidades estruturais básicas descritas nesse modelo foram correlatadas com os espectros Raman e de absorção no infravermelho, contudo o poliedro O=WO₂ aparece na estrutura vítrea que possui Li₂O em sua composição.

Figura 19 - unidades estruturais da rede do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$: (a) TeO_4 ; (b) O=TeO_2 , (c) O=WO_5 e (d) $2[\text{O=WO}_5]$.



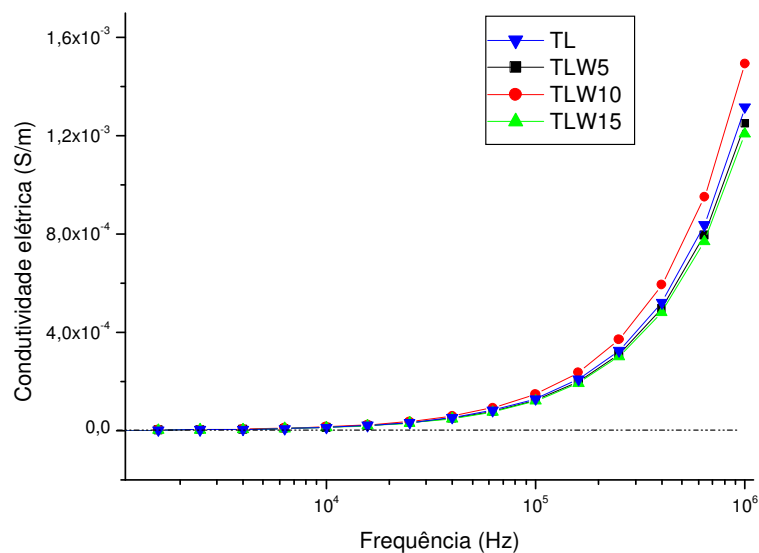
Fonte: Sokolov (2007)

4. Propriedades elétricas dos teluritos

A compreensão do comportamento elétrico de um material é um tema de estudo que constantemente vem a despertar o interesse de muitos pesquisadores^{29,30}. Uma peculiar propriedade da condução destaca-se em sólidos desordenados, que é a intensa dispersão na condutividade³¹. Em baixas frequências a condutividade é constante, enquanto para altas frequências a condutividade começa a ser fortemente dependente da frequência, variando aproximadamente como uma lei de potência³². Todos os materiais se compõem de moléculas que, por sua vez, se constituem de entidades carregadas (núcleos atômicos e elétrons). Estas partículas carregadas são afetadas pela presença de um campo elétrico, devido à interação com a força elétrica que é produzida por este campo³³. O campo elétrico aplicado a um sólido real pode produzir dois efeitos: *polarização* e *condução*. A polarização é o alinhamento de momentos de dipolos atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos. Todavia, a condução elétrica resulta da translação de partículas eletricamente carregadas em resposta a forças que atuam sobre elas a partir de um campo elétrico que é aplicado externamente, essas partículas de carga podem ser elétrons, íons, vacâncias e outros³⁴. Neste capítulo, é estudado o comportamento da condutividade elétrica do sistema vítreo TLW numa região de frequências que variam entre 100 Hz a 1MHz. Visto que medidas de condução ac possibilitam a obtenção de informações adicionais sobre a influência da composição nos mecanismos de condução. O comportamento da condutividade elétrica em função da frequência aplicada é ilustrado na Figura 20.

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

Figura 20 - Condutividade elétrica real em função da frequência do sistema vítreo TLW.



Fonte: Monteiro (2012)

Assim, esse comportamento obtido para todos os sistemas vítreos estudados indica que não ocorre a formação de buracos os quais deveriam possibilitar a condução iônica, como afirmou Neov e colaboradores¹¹. Pois segundo esses pesquisadores a incorporação do Li_2O deveria provocar a formação de buracos na estrutura vítrea em baixas frequências, mas por meio dos dados coletados pode-se afirmar que isso não ocorre devido não haver alteração nas magnitudes da condutividade em função da composição. Contudo, a influência da composição começa a aparecer em altas frequências, isso indica que a incorporação de WO_3 provoca alteração na condutividade eletrônica dos vidros estudados.

5. Propriedades dos vidros teluritos na região do ultravioleta

A janela óptica dos vidros teluritos, também conhecida por região espectral de transparência, encontra-se entre duas absorções fundamentais. A primeira delas ocorre devido às excitações vibracionais e está localizada na região do infravermelho médio. As transições eletrônicas, localizadas na região do ultravioleta ao visível, são responsáveis pelo outro processo de absorção³⁵. Os limites da janela óptica são diretamente afetados pela composição vítrea. Assim, um importante fato a ser desvendado é como e por que isso acontece. Neste capítulo se estudou um dos mais importantes modelos eletrônicos de vidros, o modelo de Mott³⁶. Este modelo explica por que os vidros são transparentes e seus mecanismos de condução. De tal forma que medidas de absorção óptica são diretamente relacionadas com a estrutura eletrônica dos vidros^{37,38}.

5.1. Modelo eletrônico para sólidos amorfos

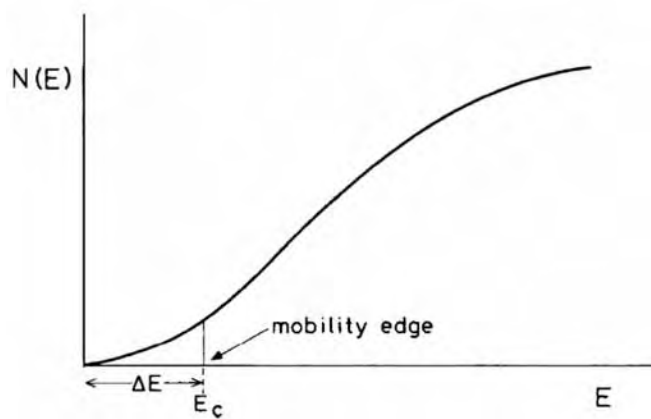
Devido à falta de periodicidade nas estruturas amorfas, a teoria de bandas de energias falha³⁶. De maneira que isto mostra que não existe o espaço recíproco e os estados eletrônicos não podem ser escritos na forma de bandas, ou seja, na forma de $E(\vec{k})$. Entretanto, uma descrição apropriada tanto para cristais quanto para sólidos amorfos é a densidade de estados $N(E)$, na qual é definida de $N(E)dE$, que é o número de estados eletrônicos permitidos por unidade de volume entre as energias E e $E + dE$.

O modelo de bandas de energias tem como alicerce a periodicidade da rede, pois devido a essa periodicidade é que é possível de se encontrar a energia potencial aproximada que descreve esse tipo de sólido. Entretanto, sabe-se da inexistência de periodicidade nos sólidos amorfos, e consequentemente esse modelo não pode ser aplicado a sólidos amorfos. Assim, o estudo da estrutura eletrônica de sólidos amorfos é feito através de modelos baseados na densidade de estados eletrônicos.

Vidros são transparentes. Mas, ser transparente significa que o fóton correspondente a frequência do visível não tem a energia necessária para fazer os elétrons saltarem pela banda proibida. Porém, a teoria de bandas de energia considera somente os materiais cristalinos^{Erro!} ^{Indicador não definido.}. De tal modo que a banda proibida está diretamente ligada a periodicidade da rede.

Entretanto, vidros não apresentam periodicidade a longo alcance, e são transparentes. Quando uma radiação na região espectral do visível é incidida num vidro, ela não é absorvida pelo material, portanto isso comprova a existência de uma banda proibida no vidro. A teoria de Mott³⁶ afirma que em sistemas desordenados os estados de menores energias na banda de condução estão “localizados”, ou seja, armadilhados, e que numa escala energética existe uma faixa contínua desses estados localizados que vão desde o início da banda até uma energia crítica, E_c , denominada *borda de mobilidade*, no qual os estados passam de localizados para não-localizados ou estendidos. Isto está ilustrado na Figura 21, a qual mostra a densidade de estados em função da energia.

Figura 21 - densidade de estados na banda de condução de um material não cristalino.



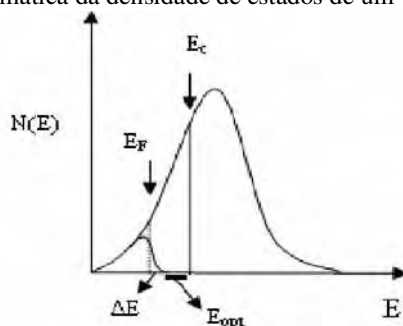
Fonte: Mott (1967)

Nos vidros é considerado que a energia de Fermi está dentro da região dos estados localizados, como ilustrado na Figura 22. Assim, o “gap” óptico é dado pela diferença entre a borda de mobilidade e a energia de Fermi. Como a energia de Fermi é definida como sendo o último estado energético eletrônico preenchido no zero absoluto, podemos afirmar que a

densidade eletrônica do material influencia diretamente na magnitude do ‘gap’ óptico. Ou seja, quanto maior a densidade eletrônica menor é o ‘gap’ óptico.

Entretanto, as medidas experimentais não são realizadas no zero absoluto. De modo que a temperatura provocará mudanças nos níveis energéticos ocupados. De tal modo que é ilustrado na Figura 22. Assim, a temperaturas ordinárias o “gap” óptico fundamental é dado pela soma da cauda de Urbach, ΔE , mais o “gap” óptico.

Figura 22 - representação esquemática da densidade de estados de um vidro a temperatura maior que 0K.



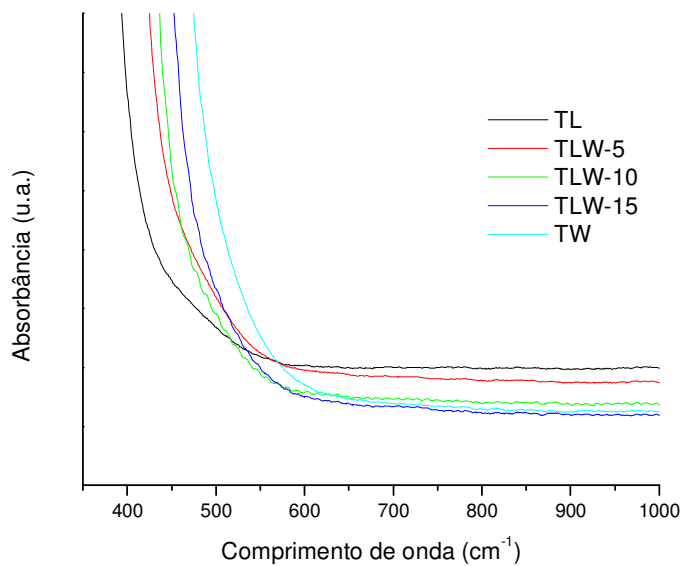
Fonte: Monteiro (2012)

5.2. Resultados experimentais e discussão

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

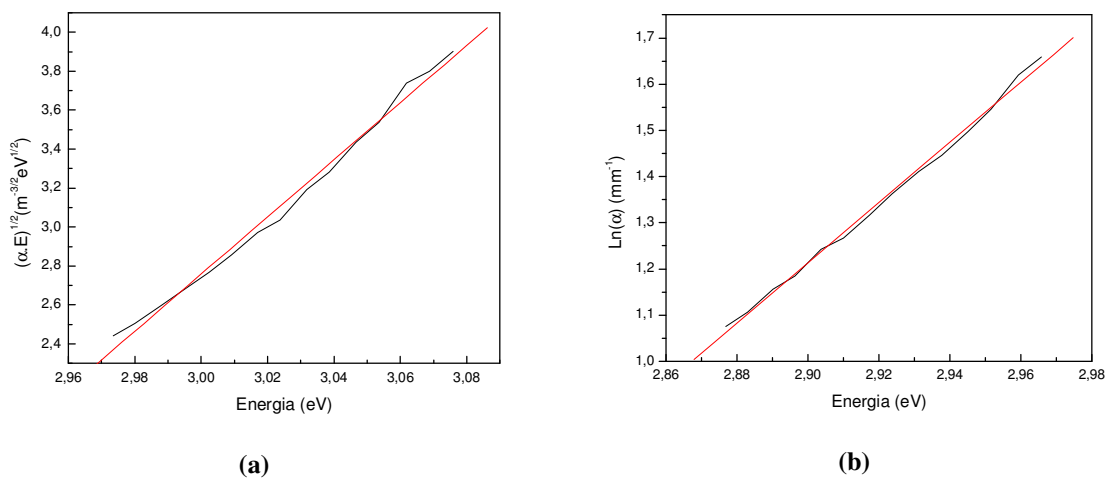
Por outro lado, os valores da largura da cauda de Urbach dos estados localizados, ΔE , são determinados a partir da inclinação da região linear nas curvas $\ln(\alpha)$ vs. E . Os dois gráficos ilustrados na Figura 24 para o vidro TLW-15 ilustram o procedimento descrito anteriormente.

Figura 23 - espectros de absorbância no UV-Vis para as amostras vítreas do sistema TLW.



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 24 - gráficos do vidro TLW-15: (a) $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E e (b) $\ln(\alpha)$ vs. E.



Fonte: Monteiro (2012)

O aumento da concentração de óxido de tungstênio provoca a diminuição das magnitudes das energias de gap óptico, que variam de 2,82 eV a 2,29 eV, e também a diminuição dos valores das energias do gap fundamental varia de 3,11 eV a 2,51 eV.

Entretanto, a cauda de Urbach não apresenta uma alteração significativa com o aumento do óxido modificador. Com a variação da concentração de tungstênio a cauda de Urbach varia entre 0,29 eV e 0,14 eV. Esses dados são fornecidos pela Tabela 8 e ilustrados na Figura 25.

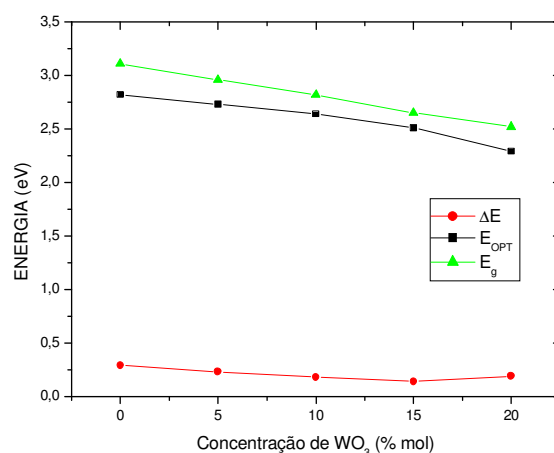
Na região do ultravioleta – visível, os espectros de todos os vidros do sistema TLW apresentaram diminuição na energia do gap óptico com o aumento da concentração de tungstênio. Relacionando o modelo de Anderson³⁶ para materiais amorfos, o qual se sabe que os materiais amorfos apresentam estados localizados, e comparando com os dados obtidos dos espectros vibracionais, é presumido que o estado vítreo é um material formado por estrutura do tipo “ilhas”.

Tabela 8 - massa específica (ρ), energia do “gap” óptico, cauda de Urbach, energia do “gap” fundamental e energia de corte para os vidros do sistema TLW.

AMOSTRA	ρ (g/cm ³)	E_{opt} (eV)	ΔE (eV)	E_g (eV)
TL	5,023	2,82	0,29	3,11
TLW-5	5,315	2,73	0,23	2,96
TLW-10	5,529	2,64	0,18	2,82
TLW-15	5,774	2,51	0,14	2,65
TW	5,958	2,29	0,19	2,52

Fonte: Monteiro (2012)

Figura 25 - energia do “gap” óptico e da cauda de Urbach em função da concentração de óxido de tungstênio.



Fonte: Monteiro (2012)

Por isso quando se acrescenta o WO_3 , ele penetra nessas “ilhas” aumentando seu tamanho e, conseqüentemente, diminui a distância média entre as “ilhas”. Essa distância média está diretamente relacionada com a energia de gap óptico dos materiais vítreos. Portanto, quanto maior a concentração de WO_3 maior o tamanho das “ilhas” e a distância entre elas e, logo, menor o gap óptico.

Um vidro telurito puro possui “ilhas” formadas apenas grupos TeO_4 , a energia do gap óptico deste material esta em torno de 3 eV. Assim, se pode compreender que a incorporação de óxido de lítio nos vidros teluritos provoca a formação pequenas “ilhas” compostas de grupos TeO_4 e de grupos TeO_3 ⁸.

Portanto, como ocorre a diminuição no tamanho das “ilhas” ocorre o aumento no gap óptico de energia em relação ao vidro TeO_2 puro. Assim, como o incremento de WO_3 provoca o aumento do E_{opt} , o qual tende novamente ao valor encontrado para o TeO_2 puro, se acredita que as moléculas do $\text{O}=\text{WO}_5$ tendem a entrar na rede das “ilhas”, de modo, que vem a desempenhar o papel do poliedro TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$, polimerizando as “ilhas”.

Para ratificar essa hipótese, Kader³⁹ afirma que a variação da banda de absorção para energias menores corresponde à transição de oxigênios não – ligantes para oxigênios ligantes.

Isso é confirmado pelos dados obtidos dos espectros no infravermelho de todos os vidros estudados, devido ao fato que o aumento da concentração de WO_3 nas matrizes vítreas provoca uma conexão entre as “ilhas” diminuindo assim a quantidade de ligações terminais.

Os dados obtidos pelas medidas de massa específica também concordam com essa estrutura do tipo “ilhas”. Segundo o modelo de Mott³⁶, como ilustrado na Figura 22 se pode afirmar que o aumento na massa específica está diretamente interligado com o aumento na densidade eletrônica dos vidros, pois um átomo de tungstênio tem um número atômico muito maior do que o do lítio. Por isso, quando se aumenta a concentração de WO_3 aumenta a massa específica e, logo, aumenta a energia de Fermi. Como consequência do aumento da energia de Fermi se tem a diminuição do gap óptico.

Logo, os resultados dos valores das energias da cauda de Urbach para o sistema vítreo estudado apresentam um comportamento constante com o incremento do óxido de WO_3 . Como já foi dito, a cauda de Urbach está diretamente relacionada com a distorção da densidade de estados eletrônicos devido a temperatura do material, como todas as medidas foram realizadas

em temperatura ambiente, não deveria ocorrer mudanças nessa energia, e foi esse o resultado encontrado.

Os dados ilustrados na Figura 23 foram normalizados em função da espessura das amostras. Em baixas frequências pode-se notar o aumento da absorção em relação ao aumento da concentração de WO_3 , isso é um indício de que as “ilhas” formadas nos vidros estão absorvendo parte da radiação incidente e quantidade de energia absorvida é maior quanto maior for a concentração de WO_3 .

6. Propriedades ópticas

As constantes ópticas retratam a resposta de um material ao efeito de uma radiação eletromagnética incidente. Esta relação entre as propriedades macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos é feita por um modelo que é amplamente usado, o modelo clássico analítico para a constante dielétrica, cujo princípio é considerar os elétrons como osciladores harmônicos. Uma das mais importantes constantes ópticas dos sólidos é o índice de refração. Na região de transparência o índice de refração pode ser relacionado com os parâmetros dos osciladores, com a densidade do material e também com parâmetros de energia. Contudo, esses modelos não explicam satisfatoriamente com a estrutura influência no comportamento do índice de refração. Os dados coletados mostram que o índice de refração linear aumenta com acréscimo de WO_3 e esse acréscimo mostra uma tendência de aumento nos valores do índice de refração não linear. Os altos valores índice de refração estão diretamente relacionados com altas absorções de energia, isso implica que as “ilhas” que compõem os vidros são as responsáveis por esses altos valores. Uma medida inédita, realizada em Alfred University, mostra que altos valores do índice de refração realmente estão relacionados com as altas absorções. Portanto, neste capítulo é apresentado a teoria existente sobre o comportamento do índice de refração linear, além disso os valores do índice de refração linear obtidos na região do visível e em TeraHertz e o índice de refração não linear são aqui apresentados.

6.1. Modelo clássico analítico para constante dielétrica complexa

Um simples modelo para a constante dielétrica é um dos mais amplamente usados para tratar de dados experimentais. Este modelo foi derivado da teoria de dispersão clássica e é conhecido como modelo clássico analítico para a constante dielétrica complexa^{16,33}.

A teoria de dispersão óptica clássica considera que todos os meios materiais são formados por elétrons negativos e núcleos positivos, onde esses elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e movendo-se com ele. Os elétrons são tratados como osciladores harmônicos – isto é,

partículas presas a uma posição de equilíbrio por uma força restauradora linear. Para generalizar, é incluída uma força de amortecimento linear proporcional à velocidade, tornando-se assim um oscilador harmônico amortecido. Entretanto, se uma onda eletromagnética é incidida no meio, o campo elétrico desta onda exerce uma força externa no oscilador, portanto o comportamento dos elétrons fortemente ligados ao núcleo pode ser descrito como um oscilador harmônico amortecido forçado.

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

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

$$\frac{md^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + kx = eE_0 \exp(i\omega t), \quad \text{Equação 1}$$

nessa relação x é o deslocamento, m é a massa do elétron, e a carga do elétron, γ é o coeficiente de amortecimento do oscilador, e k é a constante de força determinada pela força restauradora. A solução particular da equação (1) fornece o deslocamento $\hat{x}(\omega)$ expresso pela seguinte relação:

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

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

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

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2 f_j}{m} \cdot \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}. \quad \text{Equação 3}$$

Lembrando que, os diferentes tipos de osciladores representam os elétrons que estão em camadas eletrônicas diferentes, e a intensidade do oscilador f caracteriza a probabilidade ($0 \leq f \leq 1$) de transição, é introduzida com os parâmetros usados na equação (3).

Teoria de dispersão clássica em sua forma histórica, e modernas aplicações da equação (31) pressupõe se que a magnitude de J é limitada e os parâmetros de todo tipo de oscilador são constantes. Introduzindo as intensidades $S_j = 4\pi N_j e^2 f_j / m_j$, a equação (3) leva a uma forma mais compacta,

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}. \quad \text{Equação 4}$$

Consequentemente, neste modelo, todo tipo de oscilador está caracterizado por três parâmetros livres, ω_{0j} , S_j , e γ_j que são independentes da frequência. As partes real e imaginária da equação (4) são:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j (\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad \text{Equação 5}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad \text{Equação 6}$$

6.2. Dispersão do índice de refração na região de transparência

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

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j}^2}, \quad \text{Equação 7}$$

λ é o comprimento de onda atual, λ_{0j} é o comprimento de onda de ressonância do j -ésimo oscilador, e A_j é uma constante. Esta fórmula é referida como a fórmula de dispersão de Sellmeier^{40,41}.

A equação (7) foi inicialmente derivada em 1770, baseada em conceitos que diferem substancialmente do ponto de vista moderno, é usada até agora para vários propósitos, como a aproximação da frequência de dispersão do índice de refração de materiais ópticos. De fato, a fórmula de Sellmeier é uma versão simplificada do modelo analítico clássico descrito anteriormente. Isto segue também da equação (1), quando assume que o termo de amortecimento é nulo, ou diretamente da equação (6), quando se leva em consideração que para a região de transparência, $\omega_{0j} \gg \omega$ ou $\omega \gg \omega_{0j}$. Em ambos os casos, $|\omega_{0j}^2 - \omega^2| \gg \gamma_j \omega$, conseqüentemente o amortecimento pode ser negligenciado e o denominador pode ser reduzido para $(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2$.

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

$$n^2(\omega) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}. \quad \text{Equação 8}$$

Usando o comprimento de onda ao invés da frequência, a equação (8) pode se transformar na equação (7) com $A_j = S_j \lambda_{0j}^2 / 4\pi^2$. Consequentemente, a equação (8) é a fórmula de dispersão de Sellmeier reescrita para frequências. Esta fórmula, como todas as fórmulas tipo Sellmeier, é usada para alguns casos da dispersão do índice de refração de materiais ópticos.

6.3. Aproximação Wemple-Didomenico

A aproximação de Wemple e DiDomenico⁴² é essencialmente mais um exemplo que envolve aproximadamente a dispersão do índice de refração na faixa de transparência com a simplificada fórmula de dispersão tipo Sellmeier. A dispersão do índice de refração é provida da fórmula de Sellmeier, reescritas para as energias como:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad \text{Equação 9}$$

E_0 é a energia do oscilador efetivo (conhecida como “gap” de Sellmeier), E é a energia do fóton, e E_d é chamada de energia de dispersão. Os valores de E_d e E_0 foram obtidos para um grande número de materiais baseado em dados experimentais para a dispersão do índice de refração. Entretanto, esses valores não tem nenhum sentido físico e não mostram nenhuma relação entre a estrutura e o índice de refração linear. Por meio do modelo elaborado neste trabalho se pode afirmar que há relação forte entre o “gap” óptico e a magnitude do índice de refração os quais são inversamente proporcionais.

6.4. Resultados experimentais e discussão

A técnica de Varredura-Z foi utilizada para coletar os valores do índice de refração não linear (n_2) das amostras do sistema TLW. Foram coletados os valores de n_2 para dois

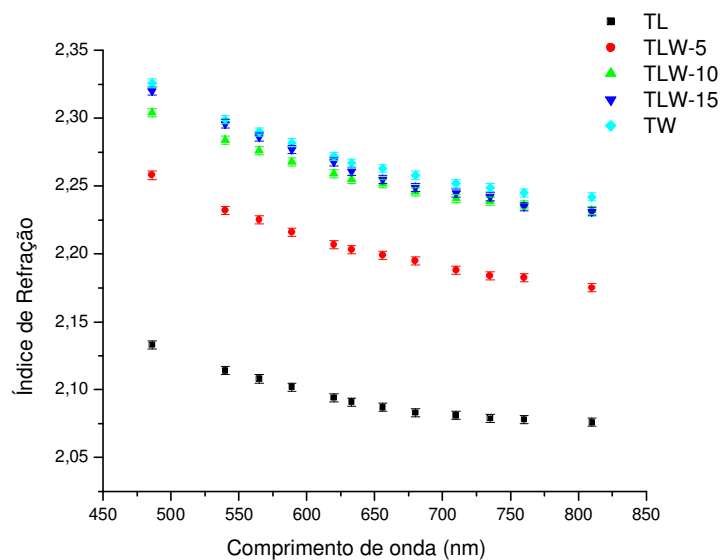
comprimentos de onda: 1064, e 1300 nm. Devido à potência do laser durante as medidas ter sido alta (~40 mW) a análise dos dados mostra somente uma tendência de comportamento. Os valores de n_2 estão indicados na tabela a seguir.

Tabela 9 - Valores de n_2 ($\times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$) das amostras do sistema TLW

<i>Amostras</i>	<i>1064 nm</i>	<i>1300 nm</i>
TLW-5	1,53	1,45
TLW-10	1,68	1,62
TLW-15	2,49	2,09
TW	2,56	2,20

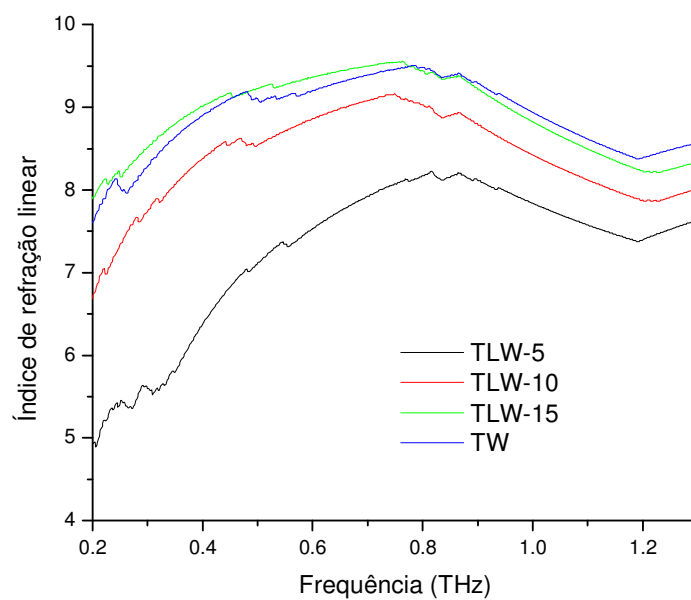
Fonte: Monteiro (2012)

Figura 26 - índice de refração linear em função do comprimento de onda.



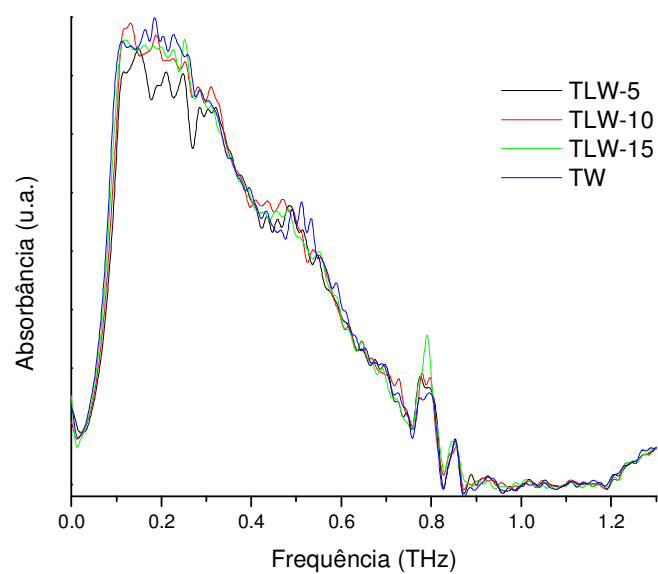
Fonte: Monteiro (2012)

Figura 27 - Dados do índice de refração linear obtidos na região espectral de teraHertz para vidros teluritos.



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 28 - Espectros de absorção obtidos na região de teraHertz para os vidros TLW.



Fonte: Monteiro (2012)

As medidas de índice de refração linear na região do visível indicam claramente a influência da composição no comportamento óptico. A Figura 26 ilustra o comportamento do índice de refração linear em função do comprimento de onda, para todas as composições estudadas.

Em relação a influência da composição vítrea no comportamento do índice de refração linear se pode observar que há um claro aumento nos valores dos índices de refração tanto com o aumento da concentração de WO_3 . Esse aumento dos valores do índice de refração linear ocorre independentemente do aumento da energia do feixe de radiação incidente.

Numa estrutura do tipo “ilhas”, quando se incide uma radiação externa, as “ilhas” vão se polarizar respondendo a força externa aplicada. Como, os agentes responsáveis por essa polarização são os elétrons, quando essa radiação externa é aplicada ocorre o deslocamento da nuvem eletrônica de cada “ilha”.

Então, como por exemplo, na amostra de TL se encontra as menores “ilhas”, em relação às outras amostras, deveria se apresentar a menor polarizabilidade, e justamente é isso que ocorre. Portanto, o tamanho das “ilhas” está diretamente relacionado com a polarização da nuvem eletrônica e, conseqüentemente, com o índice de refração linear.

Essa afirmação feita anteriormente é totalmente comprovada pelos dados obtidos na e nos espectros vibracionais de todas as amostras. Quanto maior é a concentração de WO_3 maior é quantidade de ligações W-O-W e Te-O-W, essas ligações indicam que as moléculas $\text{O}=\text{WO}_5$ entram nas estruturas tipo “ilhas” ligando-se e, logo, aumentando o tamanho dessas estruturas.

Além disso, pelo fato do número atômico dos átomos de tungstênio ser muito maior do que o do lítio, se pode afirmar que o aumento dos átomos de tungstênio provoca o aumento dos elétrons de valência que atuam na polarização das “ilhas”. Pois, a concentração de TeO_2 é fixa e se varia somente as quantidades de WO_3 e Li_2O .

No espectro do índice de refração na região de teraHertz pode se notar evidente influência da composição na magnitude dessa propriedade. Assim, como o índice de refração na região do visível pode se afirma que o aumento de WO_3 na composição vítrea aumenta o índice de refração linear na região de teraHertz. Estes valores são muito altos em relação à região do visível pode-se atribuir isso a essa região possui alta absorções (Figura 28), então isso corrobora o modelo desenvolvido afirmando que o aumento na absorção aumenta os valores do índice de refração. Contudo, os dados do índice de refração na região de TeraHertz se pode observar um

comportamento diferente do índice de refração na região visível. O índice de refração em teraHertz aumenta com o crescimento da frequência até 0,8 THz depois ele passa a decrescer com o aumento da frequência. Esse comportamento não foi compreendido, pois devido a essa ter sido a primeira medida realizada desses vidros nessa região não se possui informações disponíveis na literatura para análise desses dados.

Além disso, ainda não é bem compreendida a relação do índice de refração não linear com a composição. Os dados coletados de n_2 mostram a mesma tendência do índice de refração linear, aumentar com o incremento de WO_3 .

7. Modelo estrutural para os vidros teluritos do sistema TLW

Neste trabalho foi elaborado um modelo estrutural qualitativo que afirma que os vidros teluritos são compostos por “clusters” (os quais são separados por regiões randômicas) e os fatores responsáveis pela magnitude das propriedades ópticas desses vidros são as características físicas e eletrônicas dos “clusters” (como, por exemplo, sua formação molecular e seu tamanho). “Clusters” são aglomerados formados basicamente pelos poliedros TeO_4 em ambas as fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$. Os poliedros terminais dos “clusters” possuem um de seus oxigênios não ligados apresentando alta simetria, desta forma estão presentes na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Contudo, os poliedros TeO_4 que constroem os “clusters” são distorcidos devido as ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$, assim estes poliedros estão presentes na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. A formação estrutural desses aglomerados muda com a composição as Figuras a seguir ilustram qualitativamente esses “clusters”, mas é importante ressaltar que os “clusters” não são cristalitos eles são aglomerados amorfos que estão distribuídos nos vidros, nas figuras os “clusters” aparentam cristalitos apenas para um efeito didático e destacar das regiões totalmente randômicas que circundam os “clusters”. Contudo, a incorporação de Li_2O e WO_3 provoca alterações importantes na estrutura básica dos “clusters”. A modificação na composição vítrea altera a formação molecular dos “clusters”, altera seu tamanho e sua polarizabilidade eletrônica e, além disso, possibilita a formação do poliedro TeO_3 . Os átomos de lítio estariam, normalmente, ligados aos poliedros TeO_3 os quais são poliedros terminais dos “cluster”. O gap óptico (E_{opt}) é uma propriedade que está diretamente relacionada com a distância média entre os “clusters”. Por exemplo, a amostra TLW-5 apresenta a magnitude de sua massa específica (ou densidade) quase 6% maior que a do TL, isso implica que na TLW-5 a distância entre os “clusters” é menor que na TL. Experimentalmente, encontra-se que a energia do E_{opt} da TL é 3 % maior que da amostra TLW-5. De acordo com o modelo, isso ocorre devido a energia do gap óptico estar diretamente relacionada a barreira de energia potencial existente entre os “clusters” a qual impede os elétrons de locomoverem entre os “clusters”. Portanto, quanto maior a distância entre os “clusters” maior é a energia do gap óptico.

Esse modelo estrutural também propõe que a magnitude do índice de refração linear está relacionada com quantidade de elétrons de condução presentes nos “clusters”. Os “clusters” têm características condutoras, contudo, o vidro é um material isolante, isso acontece porque os

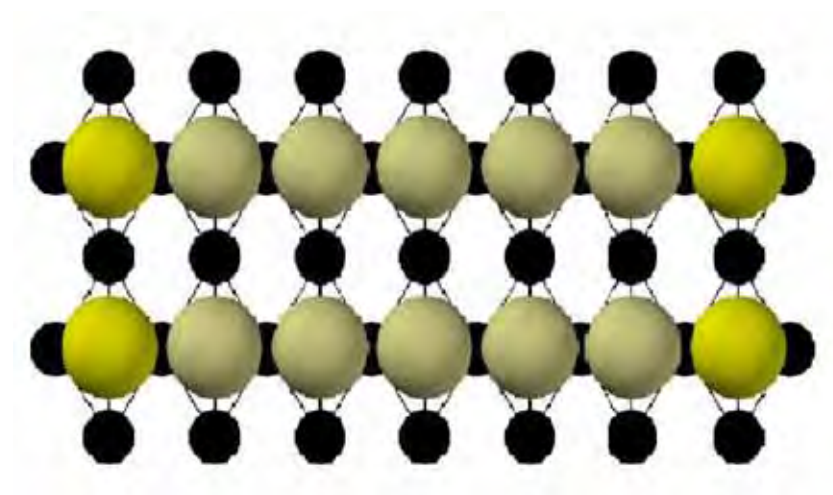
“clusters” estão isolados uns dos outros por regiões totalmente amorfas que atuam como uma barreira de potencial que impede os elétrons de condução de se locomoverem por todo material (ou seja, o gap óptico). O fato de que a quantidade média de elétrons de condução presentes nos “clusters” aumenta com o aumento de WO_3 pode ser comprovado pelo espectro de UV-VIS normalizado em relação à espessura das amostras desse sistema. Assim, pode-se observar que mesmo na região do visível, há uma quantidade constante de energia que é absorvida pelo material e muda somente com a concentração de WO_3 .

Portanto, quanto maior a concentração de WO_3 maior é a quantidade média de elétrons de condução nos “clusters” e, logo, maior é a absorção na região do visível. É importante ressaltar, novamente, que a absorção na região do visível varia com a composição e permanece constante para os diferentes comprimentos de onda nessa região e isso ocorre devido aos elétrons de condução estarem aprisionados nos “clusters” pelas barreiras de potencial existente entre eles. Então, quando um feixe de luz é incidido na amostra, uma pequena parte dos fótons incidentes são absorvidos pelos elétrons de condução dos “clusters”, mas a maior parte provoca a polarização eletrônica dos “clusters”. Assim, em cada “cluster” ocorre o deslocamento de sua nuvem eletrônica quando submetida a um campo eletromagnético. Então, quanto maior a concentração de WO_3 maior será a polarizabilidade eletrônica dos “clusters”, logo, maior o índice de refração linear da amostra. Portanto, a presença dos “clusters” nos vidros teluritos explica o fato desses vidros possuírem altos valores de índice de refração linear em relação aos silicatos.

Pelo espectro de espalhamento Raman obtido Figura 15, pode-se observar que há banda no vidro tem como correspondente um pico de vibração do grupo terminal na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Mas, a banda situada na região de 450 cm^{-1} tem como correspondente um pico referente a ponte Te-O-Te na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. Do mesmo modo, o espectro vibracional de FT-IR, apresenta duas bandas relacionadas a ligações terminais Te-O (na fase $\alpha\text{-TeO}_2$) as duas na região entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} . Assim, se pode concluir que para o vidro de TeO_2 puro existem apenas unidades TeO_4 . Porém, estas unidades podem ser encontradas nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$. As moléculas $\alpha\text{-TeO}_2$ de possuem um de seus oxigênios não-ligado, portanto, estão presentes no final das cadeias altamente simétricas. Porém, a construção dessas cadeias ocorre pelas unidades TeO_4 na fase $\gamma\text{-TeO}_2$, assim, a Figura 29 ilustra uma cadeia formada dentro do vidro de TeO_2 puro.

Contudo, a presença das ligações terminais Te-O indicam a formação de “ilhas” mesmo nos vidros de TeO_2 puro. A formação dessas “ilhas” é fundamental para o estado vítreo. Pois, segundo Anderson³⁶, um material amorfo possui estados eletrônicos localizados. Por isso, se obtém isolantes. E justamente essas “ilhas” promovem a localidade eletrônica e, conseqüentemente, a transparência do vidro. Mas, quando ocorre a transição vítrea ocorre o aumento do volume específico ocorre o distanciamento das “ilhas” e a diminuição da massa específica. Por essa razão, ocorre o aumento no *gap* óptico. O qual está diretamente relacionado com o índice de refração linear do vidro.

Figura 29 - representação qualitativa de uma “ilha” formada de TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ (esferas amarelas escuras) e $\gamma\text{-TeO}_2$ (esferas amarelas claras) em um vidro de TeO_2 puro.



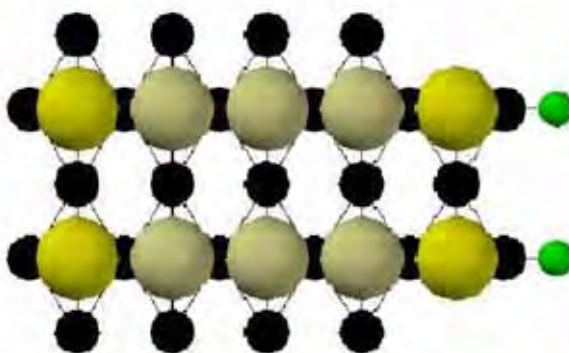
Fonte: Monteiro (2012)

O TeO_2 cristal apresenta o valor do índice de refração de 2,37 para 2,20 no vidro TeO_2 . Isso pode ser explicado pela ocorrência da diminuição da massa específica provocar o distanciamento entre as “ilhas” aumentando, assim, o *gap* óptico. Quanto maior for o *gap* óptico menor será a quantidade de elétrons que conseguirão tunelar e contribuir para a polarização da amostra, conseqüentemente, diminuirão o valor do índice de refração linear. Entretanto, quando se adiciona Li_2O , aparecem algumas unidades TeO_3 que não estavam presentes no vidro puro. Durante a formação do vidro alguns átomos Li^+ se ligam as unidades TeO_3 diretamente com os

átomos de telúrio completando sua estrutura, não necessitando fazer ligações com outros átomos de oxigênio.

Comparando o espectro de FT-IR do vidro puro com o espectro do vidro TL (Figura 14) se pode notar o decréscimo da banda em aproximadamente 460 cm^{-1} referente ao Te-O-Te quando acrescenta-se Li_2O . Assim, quando se adiciona Li_2O ocorre a formação de mais unidades TeO_4 e TeO_3 simétricas terminais na fase $\alpha\text{-TeO}_2$. Devido a isso, ocorre a diminuição das pontes Te-O-Te na fase $\gamma\text{-TeO}_2$. É bom ressaltar que há dois tipos de pontes Te-O-Te. Duas imagens qualitativas são ilustradas na Figura 30 e na Figura 31.

Figura 30 - representação frontal qualitativa de uma “ilha” formada de TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e TeO_3 simétricas (esferas amarelas escuras), na fase $\gamma\text{-TeO}_2$ (esferas amarelas claras) e átomos de lítio (esferas verdes) em um vidro $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ (TL)



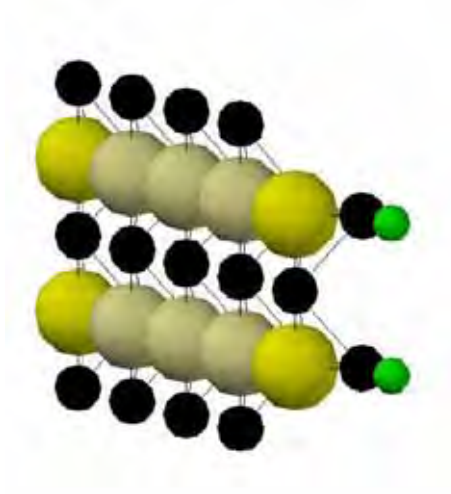
Fonte: Monteiro (2012)

Por isso, passa a existir uma quantidade maior de “ilhas”. Como a massa atômica do lítio é bem menor do que a do telúrio, quando se aumenta em 20 % mol a quantidade de Li_2O ocorre a diminuição da massa específica e consequentemente ocorre o aumento da distância entre as “ilhas”. Por isso, ocorre o aumento do E_{opt} .

E assim, a quantidade de elétrons que tunelam e contribuem para a polarizabilidade do material diminui e logo o índice de refração linear diminui ainda mais, em relação ao TeO_2 cristal. Quando se acrescenta 5 % mol de WO_3 na matriz vítrea as unidades estruturais TeO_4 e

TeO_3 começam a se distorcer e a concentração das unidades TeO_3 diminui levemente em relação ao vidro TL. Há concentração de dois tipos de pontes Te-O-Te do poliedros TeO_4 na fase γ - TeO_2 . Entretanto, a concentração do WO_3 não é suficiente para formar ligações Te-O-W.

Figura 31 - representação 3D qualitativa de uma “ilha” formada de TeO_4 na fase α - TeO_2 e TeO_3 simétricas (esferas amarelas escuras), na fase γ - TeO_2 (esferas amarelas claras) e átomos de lítio (esferas verdes) em um vidro 80TeO_2 - $20\text{Li}_2\text{O}$ (TL).

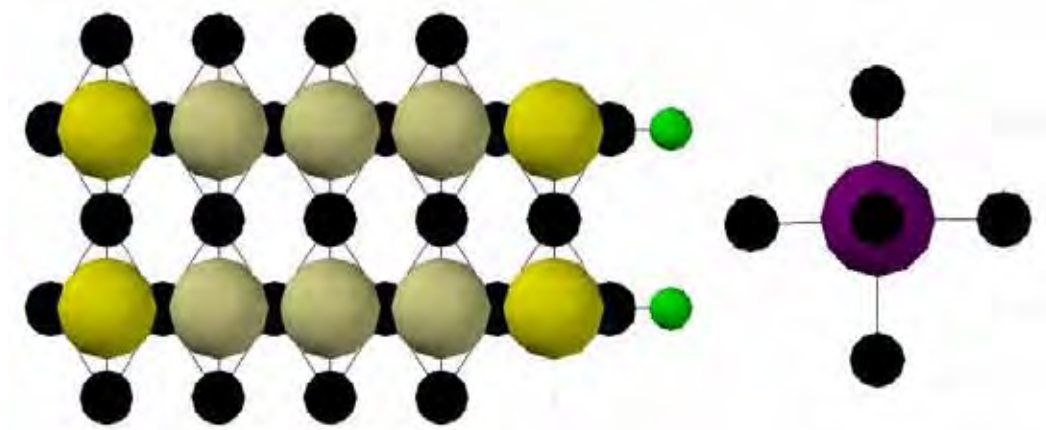


Fonte: Monteiro (2012)

Mas, algumas moléculas $\text{O}=\text{WO}_5$ isoladas aparecem no material. Essa estrutura é semelhante a do vidro TL, mas com as moléculas $\text{O}=\text{WO}_5$. Devido a massa atômica do átomo de tungstênio ser grande em relação ao lítio a formação das moléculas $\text{O}=\text{WO}_5$ provoca o aumento na massa específica e logo a diminuição da distância média entre as “ilhas” onde as moléculas provocam a diminuição do *gap* óptico possibilitando que uma quantidade maior de elétrons tunelem e aumentem a polarizabilidade do material em relação ao vidro TL.

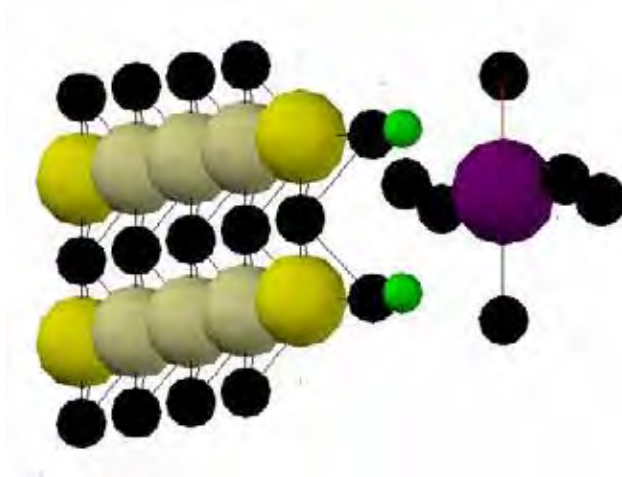
Como o número atômico do tungstênio é grande ele fornece uma quantidade de elétrons de valência maior do que o lítio para contribuir para o tunelamento, logo, aumenta também o índice de refração linear em relação ao vidro TL. A Figura 32 e a Figura 33 ilustram representações qualitativas das “ilhas” que de acordo com este modelo formam os vidros TLW-5.

Figura 32 - representação frontal qualitativa de uma “ilha” formada em um vidro 80TeO₂-15Li₂O-5WO₃. Os poliedros TeO₄ na fase α -TeO₂ e TeO₃ simétricas estão representados pelas esferas amarelas escuras, a fase γ -TeO₂ representado pelas esferas amarelas claras, átomos de lítio pelas esferas verdes e os átomos de tungstênio pelas esferas roxas.



Fonte: Monteiro (2012)

Figura 33 - representação 3D qualitativa de uma “ilha” formada em um vidro TLW-5. Os poliedros TeO₄ na fase α -TeO₂ e TeO₃ simétricas estão representados pelas esferas amarelas escuras, a fase γ -TeO₂ representado pelas esferas amarelas claras, átomos de lítio pelas esferas verdes e os átomos de tungstênio pelas esferas roxas.



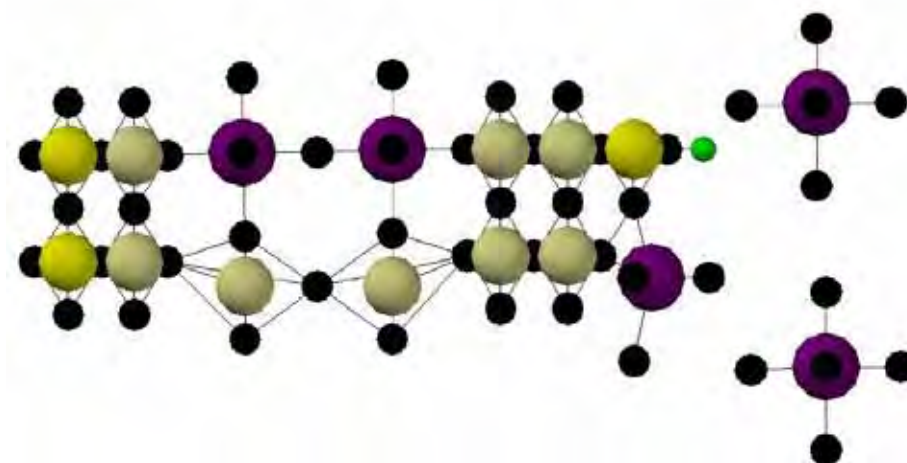
Fonte: Monteiro (2012)

Somente com 10 % mol de WO₃, as pontes W-O-W aparecem no sistema vítreo. Isso mostra que o WO₃ entra na rede fazendo ligações Te-O-W e W-O-W. E, nessa composição

aparecem apenas algumas unidades $\text{O}=\text{WO}_5$ isoladas. Essas descrições são representadas qualitativamente na Figura 34.

E as unidades TeO_4 terminais na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e os poliedros TeO_3 se distorcem ainda mais do que no TLW-5. E a quantidade de unidades TeO_3 distorcidas diminui tanto em relação ao TL quanto ao TLW-5.

Figura 34 - representação frontal qualitativa de uma “ilha” formada em um vidro $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$. Os poliedros TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e TeO_3 simétricas estão representados pelas esferas amarelas escuras, a fase $\gamma\text{-TeO}_2$ representado pelas esferas amarelas claras, átomos de lítio pelas esferas verdes e os átomos de tungstênio pelas esferas roxas.

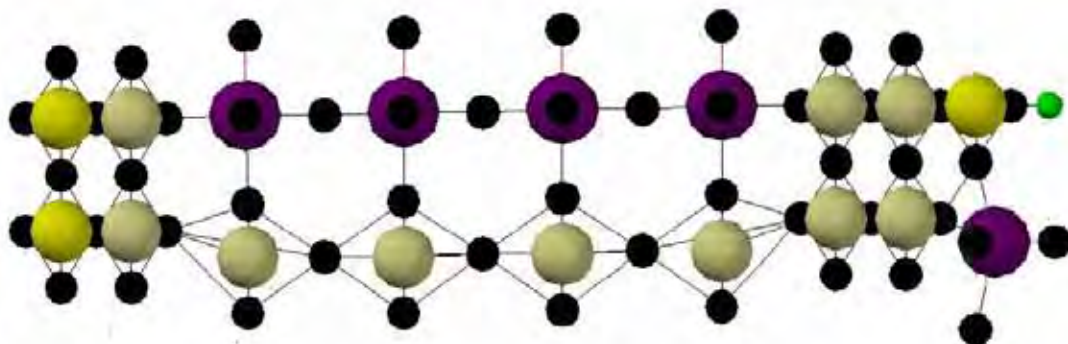


Fonte: Monteiro (2012)

Devido à configuração octaédrica do $\text{O}=\text{WO}_5$, quando ele se na estrutura vítrea ocorre a deformação das unidades TeO_4 terminais e das TeO_3 terminais. Desse modo, o TeO_3 está diretamente ligado aos $\text{O}=\text{WO}_5$ terminais.

Devido ao $\text{O}=\text{WO}_5$ entrar na rede vítrea, ele provoca o aumento da polimerização e consequentemente, diminuindo a distância média entre as “ilhas”, logo, diminui o *gap* óptico. Possibilitando uma condução eletrônica maior por tunelamento, aumentando a polarizabilidade eletrônica e aumentando também o índice de refração linear. A Figura 35 ilustra uma “ilha” do vidro TLW-15.

Figura 35 - representação qualitativa de uma “ilha” pertencente à estrutura da amostra vítrea TLW-15.



Fonte: Monteiro (2012)

A amostra TLW-15 possui uma estrutura parecida com a do TLW-10, mas com mais ligações W-O-W, ou seja, com uma cadeia formada por TeO_4 terminais e TeO_3 cada vez mais distorcidos e unidades estruturais $\text{O}=\text{WO}_5$ ligadas aos TeO_3 .

E como as cadeias dessas estruturas são ainda maiores a distância média entre as “ilhas” diminui cada vez mais, e seu E_{opt} também diminui aumentando o valor do índice de refração linear.

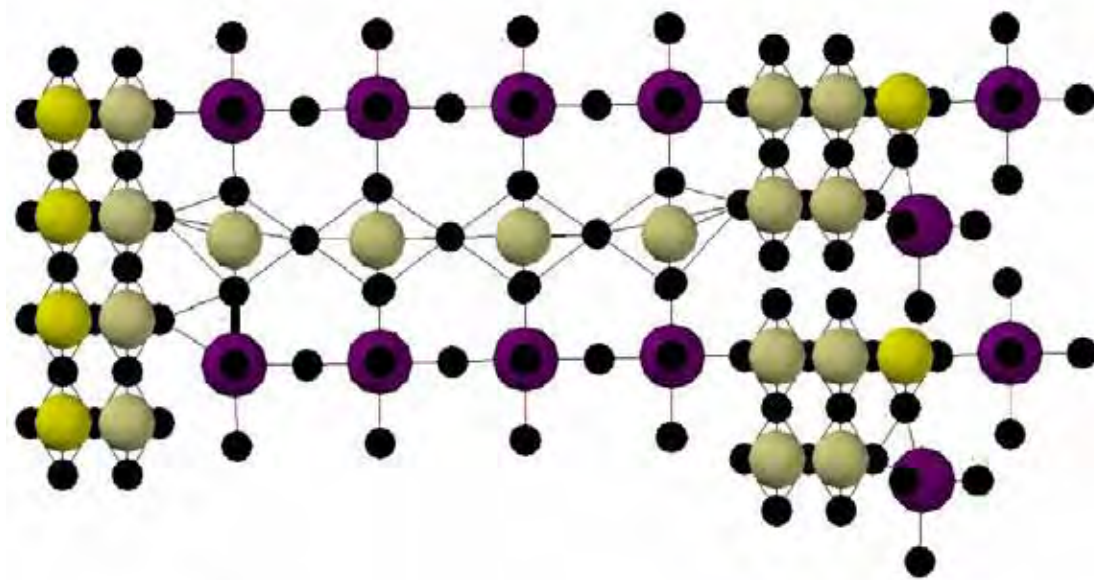
Assim, como na amostra TLW-10 a amostra TLW-15 possui uma quantidade significativa de átomos de tungstênio, os quais devido a seu grande número atômico em relação do lítio fornece elétrons de valência para preencher os orbitais das “ilhas” e aumentando a resposta a aplicação do campo elétrico da luz, ou seja, aumenta a polarização da amostra.

Apesar da amostra TW não possuir o Li_2O , as unidades estruturais TeO_3 são formadas devido a presença das unidades $\text{O}=\text{WO}_5$.

Assim, as “ilhas” formadas nesse material são grandes, em relação às outras amostras. E, como já foi mencionado, o aumento na concentração do WO_3 provoca o aumento das ligações W-O-W e Te-O-W.

Logo, a distância média entre as “ilhas” e o *gap* óptico diminuem e, por isso, o índice de refração aumenta.

Figura 36 - representação frontal qualitativa de uma “ilha” formada em um vidro 80TeO₂-20WO₃. Os poliedros TeO₄ na fase α -TeO₂ e TeO₃ simétricas estão representados pelas esferas amarelas escuras, a fase γ -TeO₂ representado pelas esferas amarelas claras e os átomos de tungstênio pelas esferas roxas.



Fonte: Monteiro (2012)

8. Conclusão

Este trabalho estabeleceu relações entre as mudanças na composição e as propriedades ópticas e elétrica do sistema vítreo. O sistema vítreo $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$, no qual $x = 0; 5; 10; 15; 20 \text{ \% mol}$ foi estudado e se compreendeu como as modificações causadas ao sistema vítreo decorrente das diferentes quantidades de óxido de lítio e de tungstênio afetam os índices de refração. Um novo modelo que explica como está disposta a estrutura vítrea foi elaborado como resultado da análise dos espectros de absorção e Raman. Esse modelo afirma que os vidros são formados por uma rede de poliedros TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e por aglomerados, ou “clusters”, amorfos que são compostos por poliedros TeO_4 nas fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ e por pirâmides trigonais O=TeO_2 , contudo, dependendo da composição da amostra a estrutura desses aglomerados também pode conter os poliedros: O=WO_2 , O=WO_5 e/ou $2[\text{O=WO}_5]$. Contudo, a incorporação de Li_2O e WO_3 provoca alterações importantes na estrutura básica dos “clusters”. A modificação na composição vítrea altera a formação molecular dos “clusters”, altera seu tamanho e sua polarizabilidade eletrônica e, além disso, possibilita a formação do poliedro TeO_3 . Os átomos de lítio estariam, normalmente, ligados aos poliedros TeO_3 os quais são poliedros terminais dos “cluster”. Esse modelo estrutural também propõe que a magnitude do índice de refração linear está relacionada com quantidade de elétrons de condução presentes nos “clusters”. Os “clusters” têm características condutoras, contudo, o vidro é um material isolante, isso acontece porque os “clusters” estão isolados uns dos outros por regiões totalmente amorfas que atuam como uma barreira de potencial que impede os elétrons de condução de se locomoverem por todo material (ou seja, o gap óptico). Portanto, quanto maior a concentração de WO_3 maior é a quantidade média de elétrons de condução nos “clusters” e, logo, maior é a absorção na região do visível. É importante ressaltar, novamente, que a absorção na região do visível varia com a composição e permanece constante para os diferentes comprimentos de onda nessa região e isso ocorre devido aos elétrons de condução estarem aprisionados nos “clusters” pelas barreiras de potencial existente entre eles. Então, quando um feixe de luz é incidido na amostra, uma pequena parte dos fótons incidentes são absorvidos pelos elétrons de condução dos “clusters”, mas a maior parte provoca a polarização eletrônica dos “clusters”. Assim, em cada “cluster” ocorre o deslocamento de sua nuvem eletrônica quando submetida a um campo

eletromagnético. Então, quanto maior a concentração de WO_3 maior será a polarizabilidade eletrônica dos “clusters”, logo, maior o índice de refração linear da amostra. Portanto, a presença dos “clusters” nos vidros teluritos explica o fato desses vidros possuírem altos valores de índice de refração linear em relação aos silicatos. A relação entre a absorção óptica e o índice de refração linear pode ser ratificada pelos resultados obtidos na região de teraHertz, esses dados foram obtidos na Alfred University nos Estados Unidos. A região de teraHertz é uma região de alta absorção e, logo, nessa região os valores do índice de refração linear são muito altos. Assim, quanto maior é a concentração de WO_3 maior é a absorção e maiores são os valores do índice de refração linear.

9. Referências

-
- 1 ALEKSIC, S. Analysis of power consumption in future high-capacity network nodes. **Journal of Communication Networking**, France, v. 1, n. 3, p. 245-258, 2009.
 - 2 TZANAKAKI, A. et al. Dimensioning the future pan-european optical network with energy efficiency considerations. **Journal of Optical Communication and Networking**, New York, v. 3, n. 4, p. 272-280, 2011.
 - 3 EFFENBERGER, F.; EL-BAWAB, T. Passive optical networks (PONs): past, present and future. **Optical Switching and Networking**, New York, v. 6, n. 3, p. 143–150, 2009.
 - 4 SATO, K.; HASEGAWA, H. Optical networking technologies that will create future bandwidth-abundant networks. **Journal of Optical Communication and Networking**, New York, v. 1, n. 2, p. A81–A93, 2009.
 - 5 PAVON-MARINO, P. et al. A parallel iterative scheduler for asynchronous optical packet switching networks. **Optical Switching and Networking**, Amsterdam, v. 8, n. 2, p. 103–115, 2011.
 - 6 RIBEIRO J. **Comunicações ópticas**. 7. ed. São Paulo: Érica, 2003. p. 78-110.
 - 7 APAKOVA, I. et al. Application of the constant stoichiometry grouping concept to the raman spectra of $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 14, p. 2675–2683, 2011.
 - 8 ERSUNDU, A. E. et al. Characterization of B_2O_3 and/or WO_3 containing tellurite glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, Amsterdam, v. 358, n. 3, p. 641-647, 2011.
 - 9 MACHACEK, J. et al. Calculation and analysis of vibrational spectra of $\text{PbCl}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glass from first principles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 14, p. 2562–2570, 2011.

-
- 10 UDOVIC, M. et al. Formation domain and characterization of new glasses within the Ti_2O - TiO_2 - TeO_2 system. **Material Research Bulletin**, France, v. 44, n. 2, p. 248-253, 2009.
- 11 NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal of Physics C: Solids State Physics**, London, v.12, n. 13, p. 2475-2485, 1979.
- 12 ARNAUDOV, M.; DIMITRIEV, Y. Study on the structural transition in binary tellurite glasses by means of reduced infrared spectra. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v.42, n.2, p. 99-102, 2001.
- 13 SOULIS, M. et al. The role of modifier's cation valence in structural properties of TeO_2 -based glasses. **Journal of non-crystalline solids**, Amsterdam, v. 354, n. 2, p. 143-149, 2008.
- 14 SHALTOUT, I. et al. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 57, n. 9, p. 1223-1230, 1995.
- 15 CERIOTTI, M.; PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, M.- Ab Initio study of the vibrational properties of crystalline TeO_2 : the α , β , and γ phases. **Physical review b**, New York, v. 73, n. 10, p. 1-17, 2006.
- 16 EFIMOV, A. Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 253, n. 1, p. 95-118, 1999.
- 17 ZACHARIASEN, W.. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- 18 EL-MALLAWANY, R. **Tellurite glasses handbook**: physical properties and data. Boca Raton: CRC, 2002. p. 45-267.
- 19 BRADY, G.. Structure of tellurium oxide glass. **The journal of chemical physics**, New York, v. 27, n. 1, p. 300-303, 1957.
- 20 SOKOLOV, V.; PLOTNICHENKO, V.; DIANOV, E. Structure of WO_3 - TeO_2 glasses. **Inorganic Materials**, New York, v. 43, n. 2, p. 194-213, 2007.

-
- 21 DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of materials science**, Norwell, v. 18, n. 5, p. 1353-1358, 1983.
- 22 BABU, S. et al. Spectroscopic investigations of 1.06 μm emission in Nd^{3+} -doped alkali niobium zinc tellurite glasses. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 130, n. 6, p. 1021-1025, 2010.
- 23 CHAGRAOUI, A. et. al. New tellurite glasses and crystalline phases in the Bi_2O_3 - CaO - TeO_2 system: synthesis and characterization. **Journal of Alloys compounds**, New York, v. 495, n. 1, p. 67-71, 2010.
- 24 NOGUERA, O. et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 . **Journal of non-crystalline solids**, Amsterdam, v. 330, n. 1-3, p. 50-60, 2003.
- 25 UPENDER, G. et.al. Structure, physical and thermal properties of WO_3 - GeO_2 - TeO_2 glasses. **Materials chemistry and physics**, Suíça, v. 121, n. 11, p. 335-341, 2010.
- 26 CHAMPARNAUD-MESJARD, J. et al. Crystal structure, raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurite dioxide: γ - TeO_2 . **Journal of physics and chemistry of solids**, New York, v. 61, n. 10, p. 1499-1507, 2000.
- 27 SOKOLOV, V.; PLOTNICHENKO, V.; KOLTASHEV, V.. Structure of barium chloride-oxide tellurite glasses. **Journal of non-cristalline solids**, Amsterdam, v. 355, n. 31-33, p. 1574-1584, 2009.
- 28 UDOVIC, M. et al. Thermal characteristics, raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi_2O_3 - TiO_2 - TeO_2 system. **Journal of solid state chemistry**, San Diego, v. 179, n. 10, p. 3252-3259, 2006.
- 29 SANKARAPPA, T. et al. AC conductivity and dielectric studies in V_2O_5 - TeO_2 and V_2O_5 - CoO - TeO_2 glasses. **Journal of Molecular Structure**, Coimbra, v. 889, n. 1, p. 308-315, 2008.
- 30 KUMAR, M.; SAKARAPPA, T. DC conductivity in some alkali doped vanadotellurite glasses. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 178, n. 4, p. 1719-1724, 2008.

-
- 31 DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.
- 32 DYRE, J.; SCHRODER, T. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of modern physics**, New York, v. 72, n. 3, p. 873-892, 2000.
- 33 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. Rio de Janeiro: Campus, 1982. p. 34-89.
- 34 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos- LTC-, 2000. p. 98-124.
- 35 EFIMOV, A. Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 253, n. 1, p. 95-118, 1999.
- 36 MOTT, N. F. Electrons in disordered structures. **Advances in physics**, New York, v. 16, n. 61 p. 51, 1967.
- 37 SOULIS, M. et al. Local molecular orbital and hyper-susceptibility of TeO₂ glasses. **Journal of non-crystalline solids**, Amsterdam, v. 354, n. 2, p. 199-202, 2008.
- 38 YOUSEF, E. et al. Optical and acoustic properties of TeO₂/WO₃ glasses with a small amount of additive ZrO₂. **Journal of physics and chemistry of solids**, Egypt, v. 67, n. 8, p. 1649-1655, 2006.
- 39 ABDEL-KADER, A.; HIGAZY, A. A.; ELKHOLY, M. M. Optical absorption studies for TeO₂-P₂O₅ and Bi₂O₃-TeO₂-P₂O₅ glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, London, v. 2, n. 1, p. 204-208, 1991.
- 40 FUJINO, S.; TAKEBE, H.; MORINAGA, K. Measurements of refractive indexes and factors affecting dispersion in oxide glasses. **Journal of The American Ceramic Society**, Westerville, v. 78, n. 5, p. 1179-1184, 1994.
- 41 GHOSH, G. Sellmeier coefficients and chromatic dispersion for some tellurite glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 78, n. 10, p. 2828-2830, 1995.

-
- 42 WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. **Physical Review B**, New York, v. 3, n. 4, p. 1338-1351, 1971.