

RESSALVA

Atendendo solicitação da
autora, o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 28/08/2018.

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

FABRÍCIA ROBERTA LUNAS

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

ILHA SOLTEIRA
2017

FABRÍCIA ROBERTA LUNAS

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

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

Orientador: Professor Dr. Keizo Yukimitu

ILHA SOLTEIRA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

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

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

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

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

FOLHA DE APROVAÇÃO

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

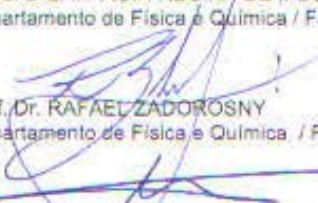
AUTORA: FABRICIA ROBERTA LUNAS

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

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


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


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


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


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


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

Ilha Solteira, 28 de agosto de 2017

Dedico

Ao meu pai José, um grande guerreiro e amigo.

Ao meu esposo Carlos Alberto Lopes Filho.

A minha mãe Ivone.

A minha madrastra Cleuza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente.

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

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

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

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

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

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

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

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

À CAPES pelo auxílio financeiro.

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

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

Muito obrigada a todos!

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Definição de temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico V (V = volume do material pela massa) (ou entalpia H) com a temperatura (1: líquido; l.s: líquido super-resfriado; c:cristal; v: vidro). ^[13]	21
Figura 2: Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição T_g ($U_1 < U_2 < U_3$), e o intervalo de transição $[T_g]$. ^[13]	21
Figura 3: Estabilização em uma nova temperatura T_3 de vidros previamente estabilizados em T_1 e T_2 ^[3]	22
Figura 4: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade ^[12]	24
Figura 5: Diagrama da temperatura em função do tempo para um sistema vítreo $2SiO_2 \cdot NaO_2$, com diferentes pontos de fusão. T_E é a temperatura de equilíbrio ^[13]	29
Figura 6: Relação entre T_g e (a) a temperatura de fusão T_f , (b) a temperatura do líquido T_l ^[13] .	30
Figura 7: Curva típica de Calorimetria Exploratória Diferencial para um vidro que forma várias fases cristalinas no reaquecimento ^[2]	32
Figura 8: Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura (o aumento da temperatura é da direita para a esquerda) ^[13]	33
Figura 9: Variação da energia livre para a formação de um núcleo como função do raio, r , do núcleo. As curvas tracejadas correspondem a diferentes calores da variação da temperatura reduzida ^[13]	37
Figura 10: Ilustração de uma nucleação heterogênea ^[13]	38
Figura 11: Mecanismo de crescimento controlado pela interface ^[13]	40
Figura 12: Esquema de uma matriz ^[19]	41
Figura 13: Estruturas cristalinas de ZnO . (a) Cúbica tipo $NaCl$; (b) Cúbica tipo blenda de zinco; (c) Hexagonal Wurtzita ^[23]	44
Figura 14: Estrutura do anel boroxol no vidro B_2O_3 ^[2]	46
Figura 15: Representação das estruturas dos vidros boratos e suas mudanças no número de coordenação onde O^- representa oxigênios não ligantes ^[15]	47
Figura 16: Ilustrações das coordenações das ligações TeO_4 . (a) bipirâmide trigonal, TeO_4 . (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3 ^[21]	48

Figura 17: Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes nas fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\beta\text{-TeO}_2$. A seta indica o par de elétrons livres, e O_{ax} e O_{eq} representam as posições axiais e equatoriais dos oxigênios, respectivamente ^[21]	48
Figura 18: Diagrama esquemático do processo de síntese do sistema vítreo ZBT.	53
Figura 19: Fotografia do sistema de polimento óptico das amostras, (a) politriz e (b) lixas para acabamento óptico. (c) fotografia das amostras variando as composições de telúrio.	54
Figura 20: Fotografia da peneira e do material pulverizado com tamanhos de partículas < 45 μm	55
Figura 21: Diagrama esquemático das técnicas de caracterização do sistema vítreo ZBT.	56
Figura 22: Esquema do aparato para determinação do índice de refração ^[1]	58
Figura 23: Constante de absorção α e a borda de absorção ^[32]	61
Figura 24: Energia do gap para um vidro zinco-borato ^[34]	63
Figura 25: Gráfico das medidas de DTA das amostras vítreas 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h. Elaboração do próprio autor.	65
Figura 26: Gráfico das medidas de DTA das amostras vítreas 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h.	66
Figura 27: Forno utilizado para tratamento térmico.	69
Figura 28: Espectros Raman das amostras vítreas 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	70
Figura 29: Espectros de FT-IR das amostras vítreas com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	73
Figura 30: Difrátogramas de Raios-X das amostras vítreas 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente a 450°C num tempo de 3 h.	76
Figura 31: Difrátogramas de Raios-X das amostras vítreas com percentual de 10 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	77
Figura 32: Difrátogramas de Raios-X das amostras vítreas contendo 10, 20 e 30 (%wt) e a fase cristalina correspondente ZnB_4O_7 . As amostras foram tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	78
Figura 33: Difrátograma de Raios-X da fase cristalina ZnB_4O_7 . ^[43]	79
Figura 34: Espectros de absorção óptica do sistema vítreo ZBT com 0 a 50 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	84
Figura 35: Energia do gap óptico do sistema vítreo ZBT com 0 a 5 Te (%wt), tratadas termicamente à temperatura de 450°C por um tempo de 3 h.	87

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

LISTA DE TABELAS

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

SUMÁRIO

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

4.8 Índice De Refração	89
5 CONCLUSÃO	95
REFERÊNCIAS	97

INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5 CONCLUSÃO

Foi possível obter o sistema vítreo 70 ZnO-30B₂O₃ (mol%) + xTe (wt%), sendo (x= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50) por meio da técnica fusão resfriamento.

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

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

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

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

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

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

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

- ²⁹ MAHRAZ, Z. A. S.; SAHAR, M.R.; GHOSHAL, S.K. Band gap and polarizability of borotellurite glass: Influence of erbium ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1072, p. 238-241, 2014.
- ³⁰ ABDEL-BAKI, M.; EL-DIASTY, F. Role of oxygen on the properties of borate glass doped with ZnO. **Journal of Solid State Chemistry**, p. 2762-2769, 2011.
- ³¹ CAETANO, M. Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er^{3+} Visando Aplicações em Fibras e Amplificadores ópticos. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2013. p. 157.
- ³² TAUC, J. States in the Gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New Jersey, U.S.A, v. 10, n. 8, p. 569-585, 1972.
- ³³ HAJER, S. S.; HALIMAH, M. K.; AZMI, Z.; AZLAN., M. N. Optical properties of zinc-borotellurite doped samarium. **Chalcogenide Letters**, v. 11, p. 553-566, 2014.
- ³⁴ COLAK, S. C.; AKYUZ, I.; ATAY, F. On the dual role of ZnO in zinc-borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 406-412, 2016.
- ³⁵ RAMAMOORTHY, R.; K.; BHATNAGAR, A. K. Effect of ZnO and PbO/ZnO on structural and thermal properties of tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 623, p. 49-54, 2015.
- ³⁶ GAAFAR; M.S.; ABD EL-AAL, N. S.; GERGES, O. W. EL-AMIR, G. Elastic properties and structural studies on some zinc-borate glasses derived from ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, p. 535-542, 2009.
- ³⁷ VOSEJPKOVÁ, K. et al. Structural studies of boron and tellurium coordination in zinc borophosphate glasses by ^{11}B MAS NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 324-329, 2012.
- ³⁸ DHANKHAR, S. ; KUNDU, R.S; PARMAR, R.; MURUGAVEL, S.; PUNIA, R.; KISHORE, N. Electronic transport and relaxation studies in bismuth modified zinc borotellurite glasses. **Solid States Sciences**, v. 48, p. 230-236, 2015.
- ³⁹ SIDEK, H.A.A.; ROSMAWATI, S.; TALIB, Z. A.; DAUD, M. K. HALIMAH AND W. M. Synthesis and Optical Properties of ZnO-TeO₂ Glass System. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, p. 1489-1494, 2009.
- ⁴⁰ ABE, Y.; ARAHORI, T.; NARUSE, A. Crystallization of Ca (PO₃)₂ glass below glass-transition temperature. **Journal of the American Society**, v. 59, n. 11-12, p. 487-490, novembro 1976.
- ⁴¹ CHRYSSIKOS, G. D.; KAPOUSIS, J. A; KAMITSOS, E. I.; PATSIS, A. P.; PAPPIN, A. J.. Lithium-sodium metaborate glasses: structural aspects and vitrification chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, n. 1-2, p. 92-105, janeiro 1994.

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

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

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

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