Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudos das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos

Júlia Maria Giehl

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física para a obtenção do título de Doutor
em Ciências

Banca Examinadora
Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IFUSP)
Profa. Dra. Rosangela Itri (IFUSP)
Profa. Dra. Ana Regina Blak (IFUSP)
Prof. Dr. Enver Fernandez Chillacce (UNICAMP)
Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso (UEM)

São Paulo
2011

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Giehl, Júlia Maria

Estudos das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos - São Paulo, 2011.

Tese(Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Geral

Orientador: Profº Drº Walter Maigon Pontuschka

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1.Física da Matéria Condensada;
2.Física Experimental; 3. Vidros Teluritos
4.Propriedades ópticas e estruturais de vidros

USP/IF/SBI-016/2011

Dedico este longo trabalho aos meus pais, Júlio e Elena e ao meu marido Matheus; com amor, admiração e gratidão.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka pelo trabalho em equipe, dedicação e paciência ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais, Júlio e Elena, por mostrar que qualquer dificuldade pode ser vencida e ao meu irmão Luís Augusto.

Ao Matheus e ao Billy pelo apoio incondicional.

Ao Odilon, Zilah, Thiago, Lucas, Tati e agregados felinos por proporcionarem excelentes momentos e me receberem muito bem em sua família.

Aos grandes amigos Marcelo e Flávia por proporcionarem momentos agradáveis durante o intervalo de trabalho.

À Profa. Dra. Zélia, pelo apoio e colaboração no desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr. Enver pela grande ajuda na produção de amostras e operação de alguns equipamentos.

À Profa. Dra. Shirley Schreier e a técnica Edilaine Linares pela utilização do equipamento de ressonância paramagnética eletrônica, do departamento de química.

Ao Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter pela utilização do sistema de lapidação e polimento.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa por abrir as portas de seu laboratório e pela colaboração na realização deste projeto.

À Prfa. Dra. Ana Regina Blak por ceder o equipamento de correntes de despolarização termicamente estimulada e pelas valiosas discussões do assunto.

Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe pelo equipamento de absorção óptica e termoluminescência.

Ao engenheiro Carlos G. da Silveira e à engenheira Elizabeth S. Ribeiro do CTR-IPEN pela colaboração nas irradiações das amostras.

Ao Prof. Dr. Mikiya Muramatsu e aos colegas do Laboratório de Óptica e Sistemas Amorfos.

À Profa. Dra. Sarah Alves e ao Dr. Diogo Soga pelo auxílio nas medidas de Varredura Z e pelas valiosas discussões destes resultados.

Ao prof. Dr. Pedro Kyohara, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão do IFUSP, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Simone Perche de Toledo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão, por realizar e analisar as medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao desenhista Carlos Eduardo Franco de Siqueira, pelos excelentes desenhos que constam nesta tese.

As secretárias do departamento Dirce, Fátima e Silvana, pela grande colaboração e amizade ao longo da realização deste projeto.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que ajudaram de maneira direta ou indireta na realização deste trabalho.

“Lançai na fornalha essa vil areia que pisais aos pés, deixai aí fundir-se a ferver, e tornar-se cristal esplêndido; é graças a ela que Galileu e Newton descobriram os astros.”

Victor Hugo

Resumo

Vidros teluritos são considerados fortes candidatos para aplicações em lasers e óptica não linear devido a importantes características, como o elevado índice de refração, baixa energia de fônons, baixa temperatura de transição vítrea e sua fácil preparação.

Neste trabalho foram produzidas amostras dos sistemas vítreos TeO_2 - ZnO - Na_2O , TeO_2 - Nb_2O_5 - Na_2O e Te_2O - Na_2O incluindo ou não dopagens de AgNO_3 para estudos estruturais e ópticos.

As propriedades estruturais e os mecanismos de recombinação destes vidros foram estudados por meio das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica, termoluminescência e correntes de despolarização termicamente estimuladas. Já as propriedades ópticas como o coeficiente de absorção linear, índice de refração linear e não linear foram estudadas por meio das técnicas de absorção óptica, acoplamento de prismas e varredura Z.

Foram ainda desenvolvidos estudos da precipitação de nanopartículas de prata para o sistema TeO_2 - ZnO - Na_2O com dopagens de AgNO_3 com diferentes temperaturas de tratamento térmico. A caracterização das nanopartículas metálicas foi realizada por meio da técnica de absorção óptica auxiliada por microscopia eletrônica de transmissão e espectrometria de energia dispersiva.

Foram observadas por ressonância paramagnética eletrônica quatro respostas paramagnéticas dos vidros irradiados com raio γ , sendo uma de natureza desconhecida e as outras três identificadas como g_1 , g_2 e g_3 atribuídas respectivamente ao centro de buraco do telúrio e do oxigênio, centro de buraco do oxigênio terminal e centro de elétron do telúrio. Foi proposto ainda um modelo para explicar os mecanismos de formação destes centros. A partir dos resultados de termoluminescência observou-se que os processos de recombinação destes centros de defeitos são não radioativos.

Neste projeto foram estudados pela primeira vez na literatura os fenômenos de polarização e despolarização em vidros teluritos, com e sem irradiação gama, por meio da técnica de correntes de despolarização termicamente estimuladas.

Quanto às propriedades ópticas, foi investigada a influência da adição de prata dos sistemas vítreos TeO_2 - ZnO - Na_2O e TeO_2 - Nb_2O_5 - Na_2O em relação à

energia do “gap”, a cauda de Urbach, índice de refração linear e não linear. Nos resultados de varredura Z do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ foi observado o aumento da assimetria na curva com aumento da adição de AgNO_3 . Este fenômeno foi explicado por meio de uma adaptação do modelo de Sumi para processos não radiativos, responsáveis pelo aumento do caráter térmico do índice de refração não linear.

Por fim um modelo foi criado para explicar a precipitação de nanopartículas de prata na matriz vítrea $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ mediante tratamento térmico.

Palavras-chave: vidros teluritos, nanopartículas de prata, ressonância paramagnética eletrônica, centros de defeitos, correntes de despolarização termicamente estimuladas, varredura Z, índice de refração não linear, termoluminescência, absorção óptica, microscopia eletrônica de transmissão.

Abstract

Tellurite glasses are considered powerful candidates for applications in lasers and nonlinear optics due to their important properties such as high refractive index, low phonon energy, relatively low glass transition temperature and easy glass production at room atmosphere.

In this work glass samples of the systems $\text{ZnO-Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ and $\text{Te}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ were produced, including or not the AgNO_3 doping for the structural and optical study purposes.

The structural properties and the recombination mechanisms of these glasses were studied by means of the techniques of electron paramagnetic resonance, thermoluminescence and thermally stimulated depolarization currents. The optical properties such as the optical linear absorption coefficient, linear and nonlinear refractive index were studied by means of the optical absorption techniques, prism coupling and Z-scan. Further studies were developed on the precipitation of silver nanoparticles embedded in the glass system $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ doped with AgNO_3 , by means of thermal treatments at different temperatures. The characterization of the metallic nanoparticles was carried out by optical absorption aided by transmission electron microscopy and dispersive energy spectroscopy.

Four paramagnetic responses were observed by electron paramagnetic resonance of the γ -irradiated glasses, one not yet identified and the other three identified as g_0 , g_1 and g_3 attributed respectively to the tellurium-oxygen hole center, non-bridging oxygen hole center and tellurium electron center. A model to explain the formation mechanisms of these centers was proposed. The thermoluminescence results indicated that the recombination processes of these centers are non-radiative.

This is the first study that deals with polarization and depolarization phenomena in tellurite glasses with and without gamma irradiation, by the technique of thermally stimulated depolarization currents.

In what regards the optical properties of the glass systems $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ and $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, the effect of the silver doping on the gap energy, Urbach tail, linear and nonlinear refractive indices were investigated. Through the Z-scan technique results of the glass system $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, an

increasing asymmetry of the curve, with increasing AgNO_3 content was observed. This phenomenon was explained through an adaptation of Sumi's model for non-radiative processes, applied to a silver doped insulating glass, to explain the thermal character of the nonlinear refractive index.

Finally, a model was developed to explain the silver nanoparticles precipitation in the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ glass matrix submitted to thermal treatment.

Keywords: tellurite glasses, silver nanoparticles, electron paramagnetic resonance, defect centers, thermally stimulated depolarization currents, Z-scan, nonlinear refractive index, thermoluminescence, optical absorption, transmission electron microscopy.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Unidades estruturais presentes nos vidros teluritos, dependendo da quantidade de oxigênio presente na sua composição química (Neov et al. [8]). Em (a) temos a bi-pirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} e em (c) pirâmide trigonal.....	10
Figura 2 – a) Bi-pirâmide sendo a base sombreada a base comum às duas pirâmides, b) Bi-pirâmide TeO_{3+1} com um oxigênio se afastando dos demais e c) Pirâmide trigonal TeO_3 com simetria C_{3v}	12
Figura 3 – Unidades estruturais presentes nos vidros teluritos com adição de Li_2O [9].....	13
Figura 4 – Gráfico das quantidades $\text{Re}(n)-1$ e $\text{Im}(n)$ em função da frequência [2].....	24
Figura 5 – Ilustração dos poços de potencial de um material cristalino [3].....	29
Figura 6 – Ilustração dos poços de potencial de um material amorfo [3] <i>com flutuações de a) profundidade e b) largura</i>	30
Figura 7 – Esquema demonstrativo dos estados estendidos e localizados. A letra “A” representa regiões no qual o elétron é permitido e “P” uma região no qual ele é proibido. Para energias menores, “A” representa os estados localizados e a partir de $E_{cr} = E_{\mu} = E_c$ representa estados permitidos estendidos.....	31
Figura 8 – Esquema demonstrativo da separação entre os limites E_v e E_c	31
Figura 9 – Esquema demonstrativo da banda de valência, da localização dos estados estendidos, localizados e da banda de condução. E_F representa a energia de Fermi, E_{opt}^i a energia do gap de uma transição indireta, E_{opt}^d a energia do gap de uma transição direta e $E_{cr} = E_{\mu} = E_c$ representa o intervalo de energia no qual a mobilidade dos elétrons aumenta abruptamente. Para as energias $>E_{cr}$ observamos áreas localizadas proibidas (escuras) que diminuem gradualmente com o aumento da energia.....	32
Figura 10 – Simulação realizada a partir dos dados experimentais obtidos das três regiões bem definidas. Neste esquema não foi incluída a correção $n_0 h\nu$ que leva em conta o caminho óptico a qual normalmente é desprezada na definição do α . A linha cheia representa a variação do coeficiente de absorção	

ao longo de toda a cauda da banda de condução, assumindo $m = \frac{1}{2}$ (região A representada por $\alpha_{I_{dir}}$). No caso $m = 2$ teríamos a linha cheia representada por $\alpha_{I_{ind}}$ nessa região.....	33
Figura 11 – Exemplo da absorção óptica de um semiconductor de um filme fino de Sb_2S_3 com as três regiões bem definidas para uma transição permitida [5].....	34
Figura 12 – Ilustração da determinação do gap óptico pelo método de Jan Tauc, para uma transição permitida direta. Neste exemplo não foi incluída a correção $n_0 h\nu$ que leva em conta o caminho óptico que normalmente é desprezada na definição do coeficiente de absorção.....	35
Figura 13 – <i>Modelo de bandas parabólicas de uma transição direta</i>	37
Figura 14 - <i>Modelo de bandas parabólicas de uma transição indireta</i>	37
Figura 15 – Representação de um raio de luz apresenta uma trajetória curva, voltada para a região com o maior índice de refração [13].....	38
Figura 16 – Representação do efeito térmico que ocorre dentro da amostra..	40
Figura 17 – Esquema do princípio básico de funcionamento da VZ <i>no qual</i> D_1 e D_2 <i>são detectores e BS divisor de feixes</i> [12].....	40
Figura 18 – Esquema que representa a formação do vale-pico para $n_2 > 0$	41
Figura 19 – Nanopartículas esféricas alongadas pela ação de uma tensão [8].....	48
Figura 20 – Nanopartículas de prata [11].....	48
Figura 21 – O gráfico acima representa picos de CDTE com diferentes concentrações de Na_2O . Curva A representa o vidro que contém (18 Na_2O – 82 SiO_2) mol%, curva B representa o vidro (4 Na_2O – 96 SiO_2) mol%, curva C a amostra (10 Na_2O – 90 SiO_2) mol% e a curva D (25 Na_2O – 75 SiO_2) mol% [5].....	53
Figura 22 – Espectro de CDTE do vidro (25 Na_2O – 75 SiO_2) mol% polarizado a 230 K por 10 minutos com $1,36 \times 10^5 \frac{V}{m}$. Segue também a curva experimental do Teflon inserido entre o vidro e o eletrodo [6].....	54

Figura 23 – Modelo dos sítios de íons alcalinos em vidros silicatos. Modelo de Agarwal e Day [6].....	55
Figura 24 – Picos de CDTE com diferentes temperaturas de polarização [9].....	55
Figura 25 – Picos antes e após a irradiação [9].....	56
Figura 26 – Diagrama da formação do par centro E' e OHC.....	60
Figura 27 – Formação do centro E' e do OHC ^o em vidros silicatos, com o elétron aprisionado por um orbital vazio de uma vacância de oxigênio.....	60
Figura 28 – Formação do centro E' e do OHC ^o por um cátion mais próximo modificador da rede vítrea.....	61
Figura 29 – Formação do E' e do SiOHC.....	62
Figura 30 – Formação de centros de buracos de oxigênio [11]. a) Radical protonado do OHC “molhado” do NBO. b) Radical peroxil do OHC “seco”	63
Figura 31 – Espectro obtido por Prohaska [12].....	64
Figura 32 – Almofariz e pilão de Ágata.....	68
Figura 33 – Homogeneização da massa fundida com um bastão de quartzo. Ao lado do cadinho aparece o forno de radiofrequência.....	69
Figura 34 – Forno FVRI.....	72
Figura 35 – Politriz Logitech, modelo Precision Lapping & Machine PM 2A.....	73
Figura 36 – Lapidadora (construída no IPEN).....	74
Figura 37 – Amostras após o polimento.....	74
Figura 38 – Estudo dos efeitos do grão durante ATD do vidro TeZnLiBiCsCl [1].....	76
Figura 39 – Estudo da influência do tamanho do grão no vidro TeWNaErCl e massa de 80 mg [2].....	77
Figura 40 – Estudo da influência da quantidade de massa nas medidas de ATD [2].....	77
Figura 41 – Efeito da sinterização do vidro telurito moído com grãos cujo tamanho é inferior a 62 µm [2].....	78
Figura 42 - Esquema simplificado de funcionamento do modelo Cary 500.....	79
Figura 43 - Esquema simplificado de funcionamento do aparato experimental para as medidas de IRL.....	81

Figura 44 - Equipamento utilizado para as medidas de IRL.....	82
Figura 45 – Esquema de montagem da VZ na escala de milissegundos: Ch – chopper; L1-L3 lentes; Df – divisor de feixe; D1 e D2 – detectores; Ir – íris; O – osciloscópio; Mc – microcomputador; A – amostra; Md – microdeslocador [3].....	83
Figura 46 – Esquema experimental do equipamento de CDTE (esquerda). Representação do interior da câmara porta-amostra (direita).....	86
Figura 47 – Leitora do tipo Daybreak – 1100 Automated TL System.....	88
Figura 48 – Esquema de funcionamento da leitora do tipo Daybreak – 1100 Automated TL System [1].....	89
Figura 49 – Espectrômetro de RPE.....	92
Figura 50 – Imagem real do sistema para medida da densidade usando o método baseado no princípio de Arquimedes.....	93
Figura 51 – Foto do forno para polarização eletrotérmica.....	95
Figura 52 – Foto do forno para polarização eletrotérmica onde aparece em detalhe o eletrodo inferior e a superfície onde é colocada a amostra.....	96
Figura 53 – Foto do eletrodo superior fora do forno.....	96
Figura 54 – Mica e Ulten utilizados.....	97
Figura 55 - Termograma ATD da amostra A ₂ na forma monolítica.....	98
Figura 56 - Termograma ATD da amostra A ₂ em pó.....	99
Figura 57 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda das amostras A ₂ , A ₃ , A ₄ e A ₅ . Todas as amostras foram recozidas a 320°C.....	101
Figura 58 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda das amostras B ₂ , B ₃ e B ₅	102
Figura 59 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda da amostra C ₁	102
Figura 60 – Espectro $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ para a determinação da energia do gap óptico para uma transição indireta permitida.....	103
Figura 61 – Espectro do logaritmo natural do coeficiente de absorção da série de amostras A em função da energia.....	105
Figura 62 – Espectro do logaritmo natural do coeficiente de absorção da amostra A ₂ em função da energia para ilustrar a região B.....	106

Figura 63 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda das amostras A ₃ e A ₄ , ambas tratadas a 400°C por duas horas.....	108
Figura 64 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda da amostra B ₂ (esquerda) e B ₅ (direita) com diferentes tratamentos térmicos.....	108
Figura 65 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda da amostra B ₅ tratada termicamente a 290°C por 2 horas e após com um polimento posterior.....	109
Figura 66 – Modelo para formação de nanopartículas de prata.....	111
Figura 67 – Micrografias da amostra B ₂ tratada a 270°C por duas horas (esquerda), a 290°C por duas horas (central) e a 310°C por duas horas (direita).....	114
Figura 68 – Espectro de EDS da amostra B ₂ tratada a 270°C por 2 horas.....	114
Figura 69 – Espectro de EDS da amostra B ₂ tratada a 290°C por 2 horas.....	115
Figura 70 – Espectro de EDS da amostra B ₂ tratada a 310°C por 2 horas.....	115
Figura 71 – Micrografias da amostra B ₅ tratada a 270°C por duas horas (esquerda) e a 290°C por duas horas (direita).....	116
Figura 72 – Espectro de EDS da amostra B ₅ tratada a 270°C por 2 horas.....	116
Figura 73 – Espectro de EDS da amostra B ₅ tratada a 270°C por 2 horas.....	116
Figura 74 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A ₂ , contendo 0,5 mol% de AgNO ₃	125
Figura 75 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A ₃ , isenta de prata.....	126
Figura 76 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A ₄ , contendo 2,0 mol% de AgNO.....	126

Figura 77 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A ₅ , contendo 5,0 mol% de AgNO ₃	127
Figura 78 – Curvas VZ com ajuste pelo método de Lara para a amostra A ₅ .	127
Figura 79 – Esquema que representa uma transição não-radiativa.....	128
Figura 80 – Espectros de DRX das amostras dos vidros teluritos de nióbio sem tratamento térmico.....	131
Figura 81 – Espectro de DRX das amostras B ₂ , B ₃ e B ₅ sem tratamento térmico e sem recozimento, respectivamente.....	132
Figura 82 – Espectro de DRX das amostras C ₁ sem tratamento térmico e sem recozimento.....	132
Figura 83 – Espectro de DRX das amostras B ₂ tratada termicamente a 310°C por 2 horas.....	133
Figura 84 – Espectro de DRX da amostra A ₃ com diferentes tratamentos térmicos.....	134
Figura 85 – Espectro de DRX da amostra A ₃ tratada termicamente a 550°C por 3 horas, com os precipitados identificados pelos índices 1=Nb ₂ Te ₄ O ₁₃ , 2= TeO ₂ e 3=Te ₃ Nb ₂ O ₁₁	134
Figura 86 – Espectro de DRX da amostra A ₃ com diferentes tratamentos térmicos, (cada tratamento com a duração de 3 horas), com os precipitados identificados pelos índices 1=Nb ₂ Te ₄ O ₁₃ , 2= TeO ₂ , 3=Te ₃ Nb ₂ O ₁₁ e a= para indicar a diminuição acentuada de TeO ₂	135
Figura 87 – Espectro de DRX da amostra A ₃ com tratamento térmico de 3 horas a 550°C e a análise da estrutura cristalina constituinte por meio do programa Jade.....	135
Figura 88 – Espectro de CDTE da amostra A ₄	137
Figura 89 – Espectro de CDTE da amostra B ₂	138
Figura 90 – Espectro de CDTE da amostra B ₃	138
Figura 91 – Espectro de CDTE da amostra C ₁	141
Figura 92 – Espectro de CDTE da amostra C ₁ repetindo o valor da tensão com alteração da temperatura de aplicação da tensão para verificar o deslocamento do pico.....	141

Figura 93 – Espectro de CDTE do polietileno investigado por T. Hashimoto et al. [1].....	142
Figura 94 – Espectro de CDTE da amostra C ₁ sem aplicação de radiação e com a aplicação das doses de 25 e 50 kGy.....	142
Figura 95 – Espectro de CDTE da amostra C ₁ irradiada com 50 kGy.....	143
Figura 96 – Curva da correlação entre a intensidade média relativa de CDTE dos picos VS, o comportamento da intensidade pico a pico relativa intrínseca da amostra C ₁ não irradiada.....	144
Figura 97 – Curva TL da amostra B ₃ irradiada com 1 kGy.	147
Figura 98 – Curva TL da amostra C ₁ irradiada com 1 kGy.....	147
Figura 99 – Curva TL da amostra B ₂ irradiada com 1 kGy.....	148
Figura 100 – Curva TL da amostra B ₅ irradiada com 1 kGy.....	148
Figura 101 – Curva TL comparativa da subida inicial de todas as amostras irradiada com 1 kGy.....	149
Figura 102 – Espectro de RPE da amostra A ₅ irradiada com 15 kGy.....	150
Figura 103 – Espectros das amostras dos vidros teluritos básicos das série B e C, irradiados com raios γ , com dose de 5 kGy, à temperatura ambiente: a) B ₃ e b) C ₁ . Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	151
Figura 104 – Espectros de RPE da amostra B ₃ do vidro telurito medido após irradiação com raios γ (5 kGy) e após armazenagem por durante 68 dias à temperatura ambiente.	152
Figura 105 – Espectros de RPE da amostra B ₃ irradiado com doses de 1, 5 15, 25 e 50 kGy. Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	154
Figura 106 – Espectros de RPE da amostra C ₁ irradiado com doses de 1, 5 15, 25 e 50 kGy. Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	155
Figura 107 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g ₁ , g ₂ e g ₃ da amostra B ₁ , com a dose (kGy). Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	156
Figura 108 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g ₁ , g ₂ e g ₃ da amostra C ₁ , com a dose (kGy). Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	156
Figura 109 – Espectros de RPE da amostra B ₂ irradiado com doses de 1, 5 15, 25 e 50 kGy.....	157

Figura 110 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra B ₂ , com a dose (kGy).....	158
Figura 111 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra B ₅ , com a dose (kGy).....	158
Figura 112 – Formação por meio da quebra de ligação, de um par de NBO's com as respectivas cargas compensadas pelos cátions M ⁺ ; b) Reação parcial reversa, onde a molécula M ₂ O é removida, deixando um par que se atrai mutuamente, NBO ⁻ e a vacância de oxigênio V _O ⁺ ; c) Efeito da radiação ionizante sobre o par (NBO ⁻ , V _O ⁺), resultando o par eletricamente neutro (NBOHC, TeEC). Vale lembrar que a ligação axial é meramente ilustrativa. Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	161
Figura 113 – Espectro de RPE da linha de TeOHC (linha pontilhada), após a subtração das ressonâncias g_1 e g_2 , da amostra B ₃ irradiada com dose de 5KGy. Resultado publicado por Giehl et al. [2].....	163
Figura 114 – Modelo de formação do TeOHC. A notação das ligações é meramente ilustrativa.....	164
Figura 115 – Representação esquemática do processo da diminuição da intensidade da ressonância g_2 (NBOHC), resultando em uma vacância de oxigênio e um ânion O ⁻ . A notação das ligações é meramente ilustrativa. Resultado publicado em Giehl et al. [2].....	166
Figura 116 – Curva isócrona da amostra B ₃	167
Figura 117 – Curva isócrona da amostra C ₁ . Figura 118 – Curva isócrona da amostra B ₂	167
Figura 118 – Curva isócrona da amostra B ₂	169
Figura 119 – Curva isócrona da amostra B ₅	170
Figura 120 – Mecanismo de formação do TeEC ⁻ . A notação das ligações é meramente ilustrativa.....	170

Lista de tabelas

Tabela 1 - Matrizes vítreas versus densidade e energias do gap óptico [1].....	14
Tabela 2 - Índice de refração linear com diferentes comprimentos de onda, número de Abbè e susceptibilidade não linear de terceira ordem [1].....	15
Tabela 3 – Relação da Tg e energia do gap de vidros teluritos de nióbio.....	15
Tabela 4 - Susceptibilidade não linear de terceira ordem medida em diversas composições $\chi^{(3)}$ [12].....	16
Tabela 5 – Valores experimentais extraídos da literatura, com a respectiva amostra, sua temperatura de transição vítrea (Tg), susceptibilidade não linear de terceira ordem ($\chi^{(3)}$) e referências.....	17
Tabela 6 – Valores do n_2 eletrônico de vidros teluritos comparados aos de outros materiais, encontrados na literatura.....	18
Tabela 7 - Valores típicos de n_2 , escalas de tempo e origens físicas do efeito [18].....	44
Tabela 8 – Óxidos utilizados e suas respectivas purezas.....	67
Tabela 9 - Composição das amostras (nominal).....	68
Tabela 10 - Composição real das amostras.....	69
Tabela 11 – Amostras produzidas.....	70
Tabela 12 – Dose de radiação gama aplicada nas amostras.....	90
Tabela 13 – Parâmetros de RPE.....	91
Tabela 14 – Massas das amostras medidas por RPE.....	92
Tabela 15 – Resultados das medidas de análise térmica diferencial.....	100
Tabela 16 – Energias do gap óptico de cada amostra.....	105
Tabela 17 - Valores da largura a meia altura das amostras B ₂ e B ₃ tratadas com diferentes temperaturas.....	109
Tabela 18 – Comprimento de onda versus índice de refração medido.....	117
Tabela 19 – Comprimento de onda versus índice de refração medido.....	117
Tabela 20 – Resultados do índice de refração linear calculados por meio da equação de Sellmeier.....	119
Tabela 21 – Resultados do índice de refração linear calculados por meio da equação de Sellmeier.....	119

Tabela 22 – Cálculo de E_0 e E_d utilizando o método de Wemple.....	120
Tabela 23 – Constante dielétrica e susceptibilidade linear.....	121
Tabela 24 – Valores de n_2 calculados a partir dos modelos de SB sem (SBSA) e com absorção (SBCA), LT e LT aberrante (LTA).....	124
Tabela 25 – Parâmetros obtidos no ajuste Lara	124
Tabela 26 – Valores calculados do índice de refração não linear eletrônico n_2 calculados.....	129
Tabela 27 – Parâmetros experimentais utilizados nas curvas de CDTE.....	136
Tabela 28 – Parâmetros experimentais utilizados nas curvas de CDTE.....	137
Tabela 29 – Parâmetros experimentais utilizados nas curvas de CDTE.....	139
Tabela 30 – Energia de ativação.....	146
Tabela 31 – Centro dos picos de TL.....	149
Tabela 32 – Resultados das medidas de densidade.....	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BO	Bridging Oxygen
NBO	Non Bridging Oxygen
MTO	Interferometria com Mistura de Três Ondas
IRT	Interferometria de Resolução Temporal
AO	Absorção Óptica
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
IR	Infravermelho
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
VZ	Varredura Z
PTE	Processos Termicamente Estimulados
CDTE	Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas
TL	Termoluminescência
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
BEC	Centro de Elétron do Boro
OHC	Centro de Buraco do Oxigênio
SiE'	Centro do Elétron do Silício
PEC	Centro de Elétron do Fósforo
BOHC	Centro de Buraco do Boro e Oxigênio
POHC	Centro de Buraco do Fósforo e Oxigênio
TeEC	Centro de Elétron do Telúrio
TeOHC	Centro de Buraco do Telúrio e do Oxigênio
ICP-AES Induzido	Espectroscopia de Emissão Óptica com Acoplamento de Plasma
FVRI	Forno Vertical de Radiofrequência de Indução Elétrica
ATD	Análise Térmica Diferencial
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDS Dispersiva	Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X por Energia
IRL	Índice de Refração Linear
Ch	Chopper

Df	Divisor de Feixe
Ir	Íris
O	Osciloscópio
Mc	Microcomputador
A	Amostra
Md	Microdeslocador
DRX	Difração de Raio-X
CePOF	Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica
FPE	Forno de Polarização Eletrotérmica
PE	Polarização Eletro térmica
FWHM	Largura a Meia Altura
SBSA	Sheik-Bahae Sem Absorção
SBCA	Sheik-Bahae Com Absorção
LT	Lente Térmica
LTA	Lente Térmica Aberrante
TAT	Temperatura Aplicação da Tensão
TDT	Temperatura no Qual a Tensão Foi Desligada
IRR	Irradiada
TT	Tratamento Térmico
NBOHC	Centro de Buraco do Oxigênio Terminal
AEC	Centro de Elétron Alcalino
M ₂ O	Óxido Alcalino

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	Temperatura de Transição Vítrea
ν_d	Número de Abbe
χ^3	Susceptibilidade Não Linear de Terceira Ordem
n	Índice de Refração Linear
λ	Comprimento de Onda
n_2	Índice de Refração Não Linear
n_f	Índice de Refração linear no Comprimento de Onda de 486,1 nm
n_d	Índice de Refração linear no Comprimento de Onda de 587,6 nm
n_c	Índice de Refração linear no Comprimento de Onda de 656,3 nm
E_{d1}	Área sob a Porção Eletrônica do Espectro da Componente Complexa
E_{01}	Média de Todas as Excitações Eletrônicas
n_ω	Índice de Refração linear em uma Determinada Freqüência
χ	Susceptibilidade Linear
ε	Permissividade Elétrica em Materiais Isotrópicos
P	Polarização Total do Meio
e	Carga do Elétron
m	Massa da Partícula
N	Número de Elétrons por Unidade de Volume
ω_0	Freqüência de Ressonância
ω	Freqüência
Γ	Processos Dissipativos
η	Índice de Refração Complexo
k	Coefficiente de Extinção
f_j	Força do Oscilador
x_{0j}	Elemento de matriz entre o Estado Excitado e o Fundamental da Coordenada do Dipolo

h	Constante de Planck
m_e	Massa do Elétron
α_p	Polarizabilidade Atômica
E	Energia do Fóton
κ_1	Constate Dielétrica Linear
T	Transmitância
α	Coeficiente de Absorção Linear
b	Caminho Óptico Determinado pela Espessura da Amostra
I_o	Intensidade da Luz Incidente
I	Intensidade da Luz Transmitida
A	Densidade Óptica
a_e	Absortividade Específica
c_1	Concentração do Material Absorvedor
$N(E)$	Densidade de Estados
E_c	Energia Crítica de Percolação
E_μ	Energia do Gap de Mobilidade
α_{cr}	Coeficiente de Absorção do Ponto de Inflexão da Curva

Experimental

ΔE	Energia de Urbach
E_g	Energia do Gap Óptico
E_{opt}^d	Energia do Gap Óptico (Transições Diretas)
E_{opt}^i	Energia do Gap Óptico (Transições Indiretas)
ν	Frequência da Luz
h	Constante de Planck
C, γ' e D	Constantes Quaisquer
T	Temperatura Absoluta
K_b	Constante de Boltzmann
B	Coeficiente de Absorção Não Linear
K	Curvatura

s, a	Vetores Unitários
R	Raio
n_t	Índice de Refração Total
n_0	Índice de Refração Exatamente no Centro do Eixo
δ	Parâmetro Empírico Para o Ajuste da Parábola
ω_a	Raio da Cintura do Feixe
Θ	Ângulo
l	Espessura da Amostra
r	Distância Entre o Raio Incidente Teórico e o Eixo que Perpassa a Amostra
I_l	Intensidade de Luz do Feixe Incidente
T_N	Transmitância Normalizada
$\Delta\Phi_0$	Distorção da Fase Não Linear
Z_C	Comprimento de Rayleigh
Z	Distância Percorrida pela Amostra
L_{eff}	Espessura Efetiva
I_{a0}	Intensidade máxima do Feixe em $z = 0$
$\Delta\psi$	Parâmetro Experimental
θ	Ângulo de Deflexão de Indução Térmica
κ	Condutividade Térmica
F	Absorbância
t	Temperatura
F_{0m}	Menor Distância Focal da Lente Fotoinduzida
m	Número Inteiro
ϵ_0	Permissividade no Vácuo
c	Velocidade da Luz
h^+	Buraco
e^-	Elétron
E_a	Energia de Ativação
I_{TL}	Intensidade TL em Função da Temperatura

E'	Centro de Elétron do Silício
V_0	Vacância de Oxigênio
β_1	Magnéton de Bohr
g_1, g_2 e g_3	Fatores espectroscópicos
S_1, S_2 e S_3	Números de Spin Eletrônico
I_1, I_2 e I_3	Números de Spin Nuclear
A_1, A_2 e A_3	Constantes de Interação Hiperfina
V'_0	Vacância de Oxigênio que Capturou um Elétron
T_x	Temperatura de Cristalização
T_f	Temperatura de Fusão
K_H	Número de Hruby
θ_i	Ângulo Incidente
n_p	Índice de Refração Linear do Prisma
n_v	Índice de Refração Linear da Amostra
L1-L3	Lentes
D1, D2	Detectores
m_a	Massa da Amostra
m_{ap}	Massa Aparente da Amostra
ρ_a	Densidade da amostra
E_e	Empuxo
ρ_l	Densidade da Água
S	Coeficiente de Sellmeier
M	Coeficiente de Sellmeier
ΔH_{pp}	Largura de Linha
F_r	Força Reativa
F_{ext}	Força Externa
V	Velocidade da Partícula
τ_c	Tempo Característico
k_m	Coeficiente de Restituição
E_c	Campo Elétrico

E	Energia no Topo da Banda de Valência
m^*	Massa Reduzida do Elétron

Índice

Índice.....	1
Capítulo 1	6
1.1 Introdução	6
1.2 Objetivos	7
1.3 Referências	7
Capítulo 2 – Fundamentação teórica	9
2.1 Vidros teluritos.....	9
2.1.1 Introdução	9
2.1.2 Estruturas dos vidros teluritos	9
2.1.3 Propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos de nióbio.....	13
2.1.4 Um breve histórico do progresso dos resultados da não linearidade de terceira ordem e do índice de refração não linear de segunda ordem utilizando vidros teluritos	15
2.1.5 Referências	20
2.2 Índice de refração.....	22
2.2.1 Uma breve revisão do comportamento do índice de refração real e complexo em um meio isotrópico e o método de Wemple	22
2.2.2 Referências	26
2.3 Técnicas ópticas.....	26
2.3.1 Estudo de absorção óptica (AO) na região do ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho (IR).....	26
2.3.2 Lei de Beer	27
2.3.3 Lei de Lambert-Beer.....	28
2.3.4 Estrutura das bandas de energia	28
2.3.5 Energia do gap óptico.....	36

2.3.6 Varredura Z (VZ) para a determinação do índice de refração não linear térmico (n_2).....	38
2.3.7 Referências	44
2.4 Nanopartículas de prata e ressonância de plasmons.....	46
2.4.1 Introdução	46
2.4.2 Banda de plasmons.....	47
2.4.3 Referências	49
2.5. Processos Termicamente Estimulados (PTE)	50
2.5.1 Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas.....	50
2.5.2 Termoluminescência (TL).....	56
2.5.3 Referências	57
2.6 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	59
2.6.1 Introdução aos defeitos em vidros óxidos (isolantes)	59
2.6.2 Centros de elétrons	61
2.6.3 Centros de buracos	61
2.6.4 Centro de elétron do telúrio (TeEC) ou Centro Vo'	64
2.6.5 Centro de buraco do telúrio e oxigênio (TeOHC)	64
2.6.6 Referências	65
Capítulo 3	67
3. Procedimento experimental.....	67
3.1 Preparação das amostras vítreas.....	67
3.2 Forno vertical de radiofrequência de indução elétrica (FVRI).....	71
3.3 Equipamentos utilizados para desbastamento e polimento das amostras ..	72
3.4 Análise térmica diferencial (ATD)	74
3.4.1 Referências	78
3.5 Equipamento experimental de absorção óptica (AO)	78

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS)	80
3.7 Medidas de índice de refração linear (IRL).....	81
3.8 Curva Varredura Z (VZ).....	82
3.8.1 Referências	84
3.9 Medidas de difração de raio-X (DRX).....	84
3.10 – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE).....	85
3.10.1 Referências	87
3.11 – Termoluminescência (TL).....	87
3.11.1 Referências	89
3.12 Radiação Gama	89
3.13 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	90
3.14 Medidas de densidade utilizando método baseado no princípio de Arquimedes	92
3.15 Forno para polarização eletrotérmica (FPE) (montagem e procedimento).....	94
3.15.1 Referências	97
Capítulo 4	98
4. Resultados experimentais e discussões.....	98
4.1.1 Análise térmica diferencial (ATD)	98
4.1.2 Referências	100
4.2 Absorção óptica (AO)	101
4.2.1 Absorção óptica (AO) sem tratamento térmico posterior.....	101
4.2.2 Absorção óptica (AO) das amostras sem recozimento e com posterior tratamento térmico	106
4.2.3 Referências	112
4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS)	113_Toc287013807

4.4 Índice de refração linear (IRL) experimentais e discussões dos cálculos obtidos a partir dos resultados	117
4.4.1 Referências	122
4.5 Índice de refração não linear experimental e calculado.....	122
4.5.1 Índice de refração não linear obtido por meio da técnica de Varredura Z (VZ)	122
4.5.2 Índice de refração não linear n_2 calculado	128
4.5.3 Referências	129
4.6 Difração de raios-X (DRX).....	130
4.7 Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE)	136
4.7.1 Série A.....	136
4.7.2 Série B.....	137
4.7.3 Amostra C_1	138
4.7.4 Referências	145
4.8 Medidas de Termoluminescência (TL)	145
4.9 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	149
4.9.1 Vidros não dopados	153
4.9.2 Vidros dopados com Ag	157
4.9.3 Centro de buraco do oxigênio não interligante (non-bridging oxygen hole center) (NBOHC).....	159
4.9.4 Centro de elétron do telúrio (TeEC).....	162
4.9.5 Centro de buraco de telúrio e oxigênio (TeOHC)	162
4.9.6 Evolução das intensidades das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 com a dose crescente de irradiação	164
4.9.7 Curva isócrona	166
4.9.8 Referências	171

4.10 Medidas de densidade dos vidros	172
4.10.1 Referências	172
Capítulo 5	173
5. Sumário e conclusões	173
5.1 Sumário dos resultados de absorção óptica (AO) das amostras dopadas com prata, com posterior tratamento térmico e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	173
5.2 Sumário dos resultados ópticos	174
5.3 Sumário dos resultados de CDTE	174
5.4 Sumário dos resultados de TL	175
5.5 Sumário dos resultados de RPE	175
5.6 Conclusões finais	176
6. Projetos futuros	177
Anexo 1 - Uma breve revisão, do ponto de vista da eletrodinâmica clássica do comportamento do índice de refração real e complexo	178
Anexo 2 - Absorção óptica do fundo da banda de condução	181
A.2.1 Referências	183
Anexo 3 - Relações entre n_2 e $\chi^{(3)}$ em diferentes unidades	184
A.3.1 Referências	187
Anexo 4 Artigos publicados	187

Capítulo 1

1.1 Introdução

J. E. Stanworth [1] foi o primeiro autor a reportar a produção de vidros teluritos. Em 1952 ele produziu duas matrizes vítreas: BaO - TeO₂ e PbO - TeO₂, tendo descoberto importantes propriedades físicas tais como: coeficiente de expansão térmica linear entre $10,2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $21,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 300°C, radicalmente diferente dos vidros até então estudados e índice de refração linear entre 1,82 e 2,21 no comprimento de onda de 578 nm.

Vidros teluritos são considerados fortes candidatos para aplicações em lasers e óptica não linear devido a importantes características, como o elevado índice de refração situado entre 1,8 – 2,3 no comprimento de onda de 589,9 nm; baixa energia de fônons $\hbar\omega$ (cm⁻¹) entre 600 – 850, inferior somente aos vidros fluoritos; possuem baixa T_g e são facilmente obtidos à atmosfera ambiente [2,3].

Os vidros teluritos contendo nióbio oferecem um campo promissor de aplicações optoeletrônicas envolvendo interessantes fenômenos físicos para serem estudados, devido ao seu elevado índice de refração e alta transparência na região do espectro abrangendo a radiação visível e infravermelha, além do interessante fato dos vidros contendo nióbio a uma concentração abaixo de 15 mol% constituírem o nióbio como elemento formador [4].

Neste trabalho são desenvolvidas basicamente duas linhas de pesquisa em vidros teluritos: os estudos estruturais que englobam as técnicas de: ressonância paramagnética eletrônica, correntes de despolarização termicamente estimuladas, termoluminescência, difração de raio-X e análise térmica diferencial; e os estudos ópticos compreendidos pelas técnicas de: acoplamento de prismas, absorção óptica, microscopia eletrônica de transmissão e Varredura Z.

Para o capítulo 2 procurou-se desenvolver: um estudo sobre as unidades estruturais dos vidros teluritos e pesquisas realizadas até o presente momento envolvendo estes vidros quanto à susceptibilidade não linear de termos ímpares bem como um apanhado de algumas propriedades físicas dos vidros teluritos de nióbio, uma breve revisão do comportamento do índice de refração real e complexo,

um apanhado dos fundamentos teóricos e métodos de análise das técnicas de absorção óptica e varredura Z, os fenômenos de formação de nanopartículas de prata e ressonância de plasmons, processos termicamente estimulados e defeitos em vidros óxidos.

No capítulo 3 foram abordadas as técnicas de preparação das amostras vítreas, de polimento e de caracterização das amostras, além das providências e dificuldades encontradas na produção do forno para a polarização eletrotérmica.

Para caracterizar as amostras seguem-se no capítulo 4 os resultados e discussões de todas as técnicas empregadas, bem como a proposta de alguns modelos para elucidar os fenômenos envolvidos.

As conclusões deste trabalho seguem no capítulo 5 e no capítulo 6 são discutidas novas perspectivas para o futuro.

1.2 Objetivos

Esta tese tem por objetivos:

1. Produzir amostras vítreas ternárias e quaternárias à base de óxido de telúrio com qualidade óptica suficiente para medidas da variação do índice de refração linear e não-linear, com a possibilidade de aplicações;
2. Estudo da influência da adição de nitrato de prata sobre os vidros base e a possibilidade de criação de nanopartículas de prata;
3. Caracterizar os vidros teluritos por meio de técnicas espectroscópicas com a finalidade de compreender sua estrutura com ou sem a ação de raios gamma;
4. Estudo das correntes de despolarização objetivando compreender os processos envolvidos durante a polarização destas amostras;
5. Analisar qualitativa e quantitativamente os processos físicos envolvidos, levando em consideração as propriedades macroscópicas e microscópicas do material estudado, objetivando construir modelos que esclareçam o comportamento dos vidros teluritos estudados.

1.3 Referências

- [1] Stanworth, J. E. Tellurite Glasses. *Nature*, v. 169, n. 4301, p. 581-582, 1952.
- [2] Wang, J. S.; Vogel, E. M.; Snitzer, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Opt. Materials*, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
- [3] Prakash, G. V.; Rao, D. N.; Bhatnagar, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. *Solid State Comm.*, v. 119, p. 39-44, 2001 e referências citadas.
- [4] Kim, V. M.; Reardon, D. E.; Bray, P. J. ESR studies of radiation-induced niobium centers in $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. *J. of Chem. Phys.*, v. 48, n. 8, p. 3396-3402, 1968.

Capítulo 2 – Fundamentação teórica

2.1 Vidros teluritos

2.1.1 Introdução

Recentemente, vidros teluritos com a adição de óxidos de metais pesados, como o Nb, Pb e W, foram intensamente estudados devido às mudanças das propriedades físicas e ópticas que ocorrem nestes vidros [1]. Vidros óxidos de metais pesados e vidros teluritos são considerados promissores para aplicações em fotônica devido às suas excelentes propriedades ópticas lineares e não lineares [2-5].

Os vidros teluritos apresentam um grande potencial em aplicações no chaveamento óptico de grande velocidade, laser de luminescência não convencional, amplificadores de fibra óptica e fontes de luz para aplicações em telecomunicações de banda larga na região de 1,5 μm [6-7].

2.1.2 Estruturas dos vidros teluritos

Espectroscopia Raman, Transmitância no Infravermelho e Difração de Nêutrons constituem técnicas muito úteis para estudar a estrutura dos vidros teluritos.

S. Neov e colaboradores [8] investigaram, por meio da técnica de difração de nêutrons, as ligações de curto alcance do vidro $\text{TeO}_2\text{—Li}_2\text{O}$ e propuseram um modelo baseado na função de densidade atômica radial para determinar a configuração estrutural dos formadores Te ligados aos oxigênios vizinhos no vidro telurito. Este modelo leva em conta a influência do elemento modificador e do par de elétrons livres do átomo de Te no poliedro estrutural básico.

Nesses vidros, o telúrio encontra-se ligado aos átomos de oxigênio circunvizinhos com elevado grau de covalência, formando unidades estruturais (normalmente poliedros) que incluem átomos de telúrio com número de coordenação 4, 3+1 e 3 (figura 1), geralmente ligados entre si pelos vértices, dando origem a três tipos piramidais. Na figura 1a, temos uma bi-pirâmide trigonal e para que isto ocorra

é necessário que a distância das ligações entre Te e O seja inferior a 2 Å. Na figura 1b temos uma estrutura intermediária na qual um oxigênio com uma distância maior que 2,3 Å afasta-se gradualmente até a estrutura formar uma pirâmide trigonal (figura 1c).

Figura 1 – Unidades estruturais presentes nos vidros teluritos, dependendo da quantidade de oxigênio presente na sua composição química (Neov e colaboradores [8]). Em (a) temos bi-pirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} e em (c) pirâmide trigonal.

T. Sekiya e colaboradores [9] realizaram um estudo mais detalhado, utilizando espectroscopia Raman, da coexistência das unidades estruturais TeO_4 (figura 2a), TeO_{3+1} (figura 2b) e TeO_3 (figura 2c) em vidros binários do tipo $\text{MO}_{1/2}\text{—TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs and Tl}$) e propôs que os vidros TeO_2 têm uma cadeia de estruturas de bi-pirâmides trigonais TeO_4 compostas de átomos conectados pelos vértices mediante ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{—O}_{\text{ax}}\text{—Te}$, onde eq = equatorial, ax = axial. Vidros com uma baixa concentração de óxidos alcalinos são compostos de estruturas poliédricas TeO_4 e TeO_{3+1} conectadas pelos vértices. Em vidros com altas concentrações de óxidos alcalinos, a rede vítrea é formada de unidades estruturais isoladas dos íons $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ e TeO_3^{2-} .

Na figura 3 segue-se o modelo proposto por T. Sekiya e colaboradores [9], no qual são representadas duas unidades estruturais bi-piramidais, assumindo que o oxigênio equatorial de uma estrutura bi-piramidal está ligado a um oxigênio axial da

outra onde todos os oxigênios são inter-ligantes, do tipo BO (bridging oxygen). Com a adição do elemento modificador Li_2O ocorre quebra de uma ligação na estrutura, com a formação de um oxigênio não inter-ligante NBO (non bridging oxygen) em uma extremidade da cadeia rompida e uma vacância de oxigênio na outra que recebe o oxigênio, proveniente do óxido alcalino adicionado. Portanto, haverá duas extremidades contendo oxigênio NBO, cada uma delas possuindo o excesso de uma carga negativa compensado pelo íon de lítio situado na região intermediária (figura 3b).

Na figura 3c observamos que devido à presença do par de elétrons do orbital não ligante que exerce uma força de repulsão sobre os elétrons dos íons O^{2-} (tornando a unidade instável), haverá o enfraquecimento da ligação covalente mais fraca do oxigênio mais distante que acaba se separando da bi-pirâmide e tornando-se uma pirâmide TeO_3 .

Figura 2 – a) Bi-pirâmide sendo a base sombreada a base comum as duas pirâmides, b) Bi-pirâmide TeO_{3+1} com um oxigênio se afastando dos demais e c) Pirâmide trigonal TeO_3 com simetria C_{3v} .

Figura 3 – Unidades estruturais presentes nos vidros teluritos com adição de Li_2O [9].

2.1.3 Propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos de nióbio

Segundo Lin e colaboradores [10] os vidros $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ contêm íons Nb^{5+} que se encontram na rede em tetraedros NbO_4 como elementos formadores, enquanto os íons restantes formam octaedros NbO_6 . Os íons Zn^{2+} ocupam posições intersticiais atuando como elementos modificadores da rede.

Prakash e colaboradores [1] produziram uma série de vidros teluritos de nióbio segundo a fórmula estequiométrica $(10 \text{ Na}_2\text{O} - x\text{Nb}_2\text{O}_5 - (90-x) \text{ TeO}_2)$ mol% com $x = 0, 5, 10$ e 20 . Para uma quantidade maior que 20 mol% de Nb_2O_5 as amostras apresentaram-se opacas e parcialmente cristalizadas. Os vidros de Prakash e colaboradores [1] apresentaram uma ligeira coloração amarelada, com densidades que variam em torno de $4,91 - 5,4 \text{ mg/cm}^3$. Na tabela 1 seguem as matrizes vítreas e suas respectivas densidades, envolvendo transições diretas do gap óptico (denominado E_{opt}^d) e transições indiretas do gap óptico (denominado E_{opt}^i). Os valores entre parênteses são os coeficientes obtidos pelo método da regressão linear.

Tabela 1 - Matrizes vítreas versus densidade e energias do gap óptico [1].

Amostra	Densidade (gm/cm^3)	$E_{\text{opt}}^d(\text{eV}) \pm 0,03$	$E_{\text{opt}}^i(\text{eV}) \pm 0,03$
$x = 0$	4,91	3,21(0,99)	3,11(0,99)
$x = 5$	5,41	3,16(0,92)	3,02(0,92)
$x = 10$	5,17	3,06(0,95)	2,81(0,97)
$x = 20$	5,11	2,96(0,99)	2,70(0,99)
$20\text{Na}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$	4,80	-	-
$6,5\text{K}_2\text{O}-93,5\text{TeO}_2$	5,27	-	-
TeO_2	5,10	3,37	-
$15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$	4,66	-	-

Na tabela 2 segue o índice de refração linear em determinados comprimentos de onda medido por Prakash e colaboradores [1], bem como o número de Abbe (v_d) e a susceptibilidade não linear de terceira ordem (χ^3) calculada para suas amostras.

Tabela 2 - Índice de refração linear com diferentes comprimentos de onda, número de Abbè e susceptibilidade não linear de terceira ordem [1].

Amostra	Índice de refração linear com diferentes comprimentos de onda			ν_d	$\chi^3(\text{cal})10^{-12}\text{esu}$
	486,1nm	587,6nm	656,3nm		
x = 0	2,0216	1,9757	1,9577	15,20	2,8
x = 5	2,2843	2,2474	2,2318	23,76	2,3
x = 10	2,2829	2,2415	2,2245	21,26	2,7
x = 20	2,3317	2,2769	2,2534	16,31	4,9

Berthereau e colaboradores [11] estudaram uma série de vidros teluritos de nióbio em relação à sua T_g e em relação à energia do gap óptico. Estes resultados seguem na tabela 3.

Tabela 3 – Relação da T_g e energia do gap de vidros teluritos de nióbio.

Composição da amostra	T_g (°C)	Energia do gap (eV)
(92TeO ₂ .8Nb ₂ O ₅) mol%	351	3,15
(90TeO ₂ .10Nb ₂ O ₅) mol%	357	3,14
(85TeO ₂ .15Nb ₂ O ₅) mol%	392	3,09
(80TeO ₂ .20Nb ₂ O ₅) mol%	427	3,06
TeO ₂	-	3,37

2.1.4 Um breve histórico do progresso dos resultados da não linearidade de terceira ordem e do índice de refração não linear de segunda ordem utilizando vidros teluritos

Dutreilh-Colas e colaboradores [12] produziram várias amostras de vidros teluritos com espessura de 0,8 μm (amostras “a” da tabela 4) e 1,5 μm (amostras “b” da tabela 4) com diferentes quantidades de óxidos modificadores. A comparação da não linearidade de terceira ordem dessas amostras é complicada, pois o χ^3 foi

obtido por diferentes técnicas e em comprimentos de onda próximas da absorção fundamental, levando a discrepâncias entre os valores obtidos para o mesmo material. Mesmo assim ela é válida, pois a mudança do χ^3 é claramente percebida com a utilização de amostras de vidro contendo diferentes óxidos modificadores. Na tabela 5 temos outros valores experimentais extraídos da literatura.

Hoje é bem conhecido que o aumento da concentração de óxidos modificadores na matriz vítrea de TeO_2 conduz a uma progressiva despolimerização da rede devido à transformação das unidades estruturais TeO_4 (simetria di-esfenoidal) para TeO_3 (pirâmides trigonais) passando por um poliedro intermediário TeO_{3+1} , no qual um dos oxigênios de TeO_4 se afasta gradualmente até a completa separação, exceto com a adição de B_2O_5 ou TiO_2 que não provocam mudanças estruturais. Cálculos a partir de primeiros princípios, envolvendo as unidades estruturais $(\text{TeO}_4)^{-4}$ e $(\text{TeO}_3)^{-2}$, mostraram que a polarizabilidade dos di-esfenóides TeO_4 é aproximadamente vinte vezes maior do que a dos grupos trigonais TeO_3 , mostrando que o aumento da concentração dos modificadores implica em uma redução das propriedades ópticas não-lineares [12].

Tabela 4 - Susceptibilidade não linear de terceira ordem medida em diversas composições χ^3 [12].

Amostra (mol%)	$\chi^{(3)} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{StatV}^2} \right) 10^{-12} (\pm 10\%)$	Sinal de ref.
a)		
56 TeO_2 . 24 $\text{TiO}_{0.5}$.20 PbO	5,10	+
80 TeO_2 . 10 $\text{TiO}_{0.5}$.10 PbO	2,08	+
70 TeO_2 . 10 $\text{TiO}_{0.5}$.20 PbO	2,88	+
85 TeO_2 . 10 $\text{TiO}_{0.5}$.5 PbO	3,29	+
75 TeO_2 . 10 $\text{TiO}_{0.5}$.15 PbO	3,76	+
57 TeO_2 . 38 $\text{TiO}_{0.5}$.5 PbO	5,06	+
66,5 TeO_2 . 28,5 $\text{TiO}_{0.5}$.5 PbO	5,22	+
63 TeO_2 . 27 $\text{TiO}_{0.5}$.10 PbO	4,48	+
59,5 TeO_2 . 25,5 $\text{TiO}_{0.5}$.15 PbO	4,26	+

66,5TeO ₂ . 28 TiO _{0.5} .5PbO	5,22	+
51TeO ₂ . 34 TiO _{0.5} .15PbO	4,59	+
76TeO ₂ . 19 TiO _{0.5} .5PbO	3,84	+
72TeO ₂ . 18 TiO _{0.5} .10PbO	3,51	+
68TeO ₂ . 17 TiO _{0.5} .15PbO	3,90	+
64TeO ₂ . 16 TiO _{0.5} .20PbO	3,90	+
85TeO ₂ .15PbO(+1%B ₂ O ₃)	3,13	+
80TeO ₂ .20PbO(+1%B ₂ O ₃)	3,33	+
85TeO ₂ .15B ₂ O ₃	2,91	-
85TeO ₂ .15TiO ₂	3,56	-
90TeO ₂ .10TiO ₂	3,80	-
85TeO ₂ .18GaO _{1.5}	2,04	-
75TeO ₂ .25TiO _{0.5}	4,34	+
60TeO ₂ .40TiO _{0.5}	4,28	+
50TeO ₂ .50TiO _{0.5}	2,65	+
85TeO ₂ .15NbO _{2.5}	3,16	+
58TeO ₂ .36TiO _{0.5} .5BiO _{1.5}	5,69	+
54TeO ₂ .36TiO _{0.5} .10GaO _{1.5}	4,00	+
58,5TeO ₂ .39TiO _{0.5} .2,5GaO _{1.5}	3,24	+
b)		
54TeO ₂ .36TiO _{0.5} .10GaO _{1.5}	1,33	+
54TeO ₂ .36TiO _{0.5} .10PbO	1,75	+
59TeO ₂ .36TiO _{0.5} .5BiO _{1.5}	1,75	+

Alguns autores [18] e [19] mediram o índice de refração não linear n_2 eletrônico por meio de diferentes técnicas, entre elas temos: interferometria com mistura de três ondas (MTO) e interferometria de resolução temporal (IRT). Na tabela 6 seguem os respectivos valores obtidos e calculados por estes autores com a respectiva técnica utilizada.

Tabela 5 – Valores experimentais extraídos da literatura, com a respectiva amostra, sua temperatura de transição vítrea (T_g), susceptibilidade não linear de terceira ordem ($\chi^{(3)}$) e referências.

Amostra (mol%)	T_g (°C)	$\chi^{(3)}$ (esu)	Ref.
30ZnO.70TeO ₂	-	$9,9 \times 10^{-12}$	[13]
30NaO _{1/2} .70TeO ₂	195	-	[13]
20WO ₃ .80TeO ₂	-	$1,48 \times 10^{-12}$	[14,16]
70TeO ₂ .25Pb(PO ₃) ₂ .5Sb ₂ O ₃	380, 450	$2,2 \times 10^{-12}$	[15]
85TeO ₂ .15Nb ₂ O ₅	380	-	[17]

Tabela 6 – Valores do n_2 eletrônico de vidros teluritos comparados aos de outros materiais, encontrados na literatura.

Amostras e λ utilizado sobre a amostra	n_2 cal (esu)	n_2 med. (esu)	n med. e λ (nm)	Téc- nica	Ref.
(79TeO ₂ .20Na ₂ O.1Nd ₂ O ₃) (NBS) mol%; $\lambda_1 = 532$ nm, $\lambda_2 = 1071$ nm, $\lambda_3 = 1057$ nm	$2,8 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-12}$	1,99; -	MTO	[18]
(88 TeO ₂ .10,4Nb ₂ O ₅ .1,6Nd ₂ O ₃) (Kigre) mol%; $\lambda_1 = 532$ nm, $\lambda_2 = 1071$ nm, $\lambda_3 = 1057$ nm	$4,1 \times 10^{-12}$	$2,4 \times 10^{-12}$	- ; -	MTO	[18]
(95TeO ₂ .5Nb ₂ O ₅) mol%, $\lambda = 800$ nm	-	$2,51 \times 10^{-12}$	2,23; 840	-	[11]
(92TeO ₂ .8Nb ₂ O ₅) mol%, $\lambda = 800$ nm	-	$2,33 \times 10^{-12}$	2,25; 840	-	[11]
(90TeO ₂ .10Nb ₂ O ₅) mol%, $\lambda = 800$ nm	-	$2,21 \times 10^{-12}$	2,24; 840	-	[11]
(85TeO ₂ .15Nb ₂ O ₅) mol%, $\lambda = 800$ nm	-	$2,16 \times 10^{-12}$	2,22; 840	-	[11]
(80TeO ₂ .20Nb ₂ O ₅) mol%, $\lambda = 800$ nm	-	$2,15 \times 10^{-12}$	2,26; 840	-	[11]
(60B ₂ O ₃ .30BaO.9,3Al ₂ O ₃ .0,7Nd ₂ O ₃) (Kigre) mol%; $\lambda_1 = 532$ nm, $\lambda_2 = 1071$ nm, $\lambda_3 = 1057$ nm	$1,74 \times 10^{-13}$	$1,88 \times 10^{-13}$		MTO	[18]
(55P ₂ O ₅ .40SrO.4,7La ₂ O ₃ .0,3Nd ₂ O ₃) (Hoya) mol%; $\lambda_1 = 532$ nm, $\lambda_2 = 1071$ nm, $\lambda_3 = 1057$ nm	$1,35 \times 10^{-13}$	$1,56 \times 10^{-13}$		MTO	[18]

Segundo Adair e colaboradores [18] uma forma simplificada de estimar o valor do índice de refração não linear n_2 , e que possui boa concordância experimental para vários vidros e cristais de fluoreto, é dada pela fórmula de Boling e colaboradores:

$$n_2(10^{-13} \text{ esu}) = \frac{68(n_d-1)(n_d^2+2)^2}{v_d \left[1,52 + \frac{(n_d^2+2)(n_d+1)}{6n_d} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.1.4.1)$$

Em que v_d é o número de Abbé e é dado pela expressão:

$$v_d = \frac{(n_d-1)}{(n_f-n_c)}, \quad (2.1.4.2)$$

em que n_f , n_d , n_c representam o índice de refração da amostra nos comprimentos de onda de 486,1; 587,6 e 656,3 nm, respectivamente.

Segundo Kim e Yoko [16] existe quase uma relação linear entre o $\chi^{(3)}$ e o termo $(n_\omega^2 + 2) \cdot (n_\omega^2 - 1) \cdot \frac{E_{d1}}{E_{01}^2}$, sendo E_{d1} a área sob a porção eletrônica do espectro da componente complexa da permissividade elétrica, E_{01} a média de todas as excitações eletrônicas representada por uma única transição em um modelo de dois níveis e n_ω o índice de refração linear em uma determinada frequência. Esta relação contém apenas três parâmetros mensuráveis sem contar com as espécies de orbitais moleculares que foram deduzidos com base na teoria desenvolvida por Lines. O valor de $\chi^{(3)}$ mais elevado obtido foi $1,69 \times 10^{-12}$ esu para o vidro (30 Nb₂O₃. 70 TeO₂) mol% é aproximadamente 60 vezes maior do que o do vidro de sílica fundida pura. Já para o vidro (20 Nb₂O₃. 80 TeO₂) mol% temos o $\chi^{(3)}$ de $1,61 \times 10^{-12}$ esu. Esses autores efetuaram medidas sistemáticas para investigar a contribuição dos orbitais vazios catiônicos 3d, 4d e 5d para a resposta óptica não linear.

Uma contribuição significativa da transição virtual entre os orbitais p de valência e os orbitais vazios 5d do átomo de telúrio foi sugerida pela primeira vez por Lines [20,21] baseada na teoria do orbital de ligação. É, portanto, de grande interesse esclarecer o papel dos orbitais d na resposta óptica não linear.

Terashima e colaboradores [22] discutem algumas conclusões referentes a $\chi^{(3)}$ de vidros alcalinos binários $M_2O-B_2O_3$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$ e Ag) nos quais sofre um aumento graças à presença de oxigênios terminais (NBO's) acima de 20 mol% de M_2O ($M=Li, Na, K, Rb$ e Cs), introduzindo uma maior quantidade de oxigênios cuja polarizabilidade é muito maior que a do boro. Dentre os vidros alcalinos o vidro $Li_2O-B_2O_3$ foi o que apresentou melhor $\chi^{(3)}$ devido ao maior caráter covalente da ligação $Li-O$, em contrapartida à mudança das unidades estruturais de BO_3 para BO_4 não introduziu um aumento significativo. O vidro $Ag_2O-B_2O_3$ [23] apresentou o maior valor de $\chi^{(3)}$, em comparação com os demais, devido ao caráter covalente muito alto existente na ligação $Ag-O$ que consiste principalmente de estados de hibridização ($4d_{\frac{1}{2}}^2 + 5s + 5p$). Estes estados ressaltam a força de oscilador da transição óptica devido ao grande alargamento da linha dos orbitais moleculares e também ao efeito de ressonância óptica.

2.1.5 Referências

- [1] Prakash, G. V.; Rao, D. N.; Bhatnagar, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. Solid State Comm., v. 119, p. 39-44, 2001 e referências contidas.
- [2] Ohishi, Y.; Mori, A.; Yamada, M.; Ono, H.; Nishida, Y.; Oikawa, K. Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5- μm broadband amplification. Opt. Lett., v. 23, p. 274-276, 1998.
- [3] Hu, Y.; Jiang, S.; e colaboradores Numerical analyses of the population dynamics and determination of the upconversion coefficients in a new high erbium-doped tellurite glass. J. Opt. Soc. Am. B, v. 18, p. 1928-1934, 2001.
- [4] Wang, J. S.; Snitzer, E.; Vogel E. M.; Sigel J. G. H. 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} -codoped tellurite glasses. J. Lumin., v.60/61, p. 145, 1994.
- [5] Yano, T.; Watanabe A. Tellurite glass: A new acousto-optic material. J. of Applied Phys., v.42, n. 10, p. 3674, 1971.
- [6] Tanabe, S. J. Of Alloys and Compounds, v. 675, p. 408-412, 2006.

- [7] Pontuschka, W. M.; Barbosa, L. C. Progress on oxide glasses Applications in photonics. In: G Lucovsky; M. A. Popescu (Org.). Non-Crystalline Materials for Optoelectronics. Bucharest, v. 13, p. 363-392, 2004.
- [8] Neov, S.; Kozhukharov, V.; Gerasimova, I.; Krezhov, K.; Sidzhimov, B. A model for structural recombination in tellurite glasses. J. Phys. C: Solid State Phys., v. 12, p. 2475-2485, 1979.
- [9] Sekiya, T.; Mochida, N.; Ohtsuka, A.; Tonokawa, M. Raman Spectra of $MO_{1/2} - TeO_2$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Ti) glasses. J. Non-Cryst. Solids, v. 144, p. 128-145, 1992.
- [10] Lin, J.; Huang, W.; Sun, Z.; Ray, C. S.; Day, D. E. Structure and non-linear optical performance of $TeO_2-Nb_2O_5-ZnO$ glasses. J. of Non-Cryst. Solids, v. 336, p. 189-194, 2004.
- [11] Berthereau, A.; Le Luyer, Y.; Olazcuaga, R.; Le Flem, G.; Couzi, M.; Canioni, L.; Segonds, P.; Sarger, L.; Ducasse, A. Nonlinear optical properties of some tellurium (IV) oxide glasses. Mat. Res. Bul., v. 29, n. 9, p. 933-941, 1994.
- [12] Dutreilh-Colas, M.; Thomas, P.; Champarnaud-Mesjard, J. C. New TeO_2 based glasses for nonlinear optical applications: study of the $Tl_2O - TeO_2 - Bi_2O_3$, $Tl_2O - TeO_2 - PbO$ and $Tl_2O - TeO_2 - Ga_2O_3$ systems. Phys. Chem. Glasses, v. 44, n. 5, p. 349-352, 2003.
- [13] Narazaki, A.; Tanaka, K.; Hirao, K.; Soga, N. Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses. J. Appl. Phys., v. 85, n. 4, p. 2046-2051, 1999.
- [14] Tanaka, K.; Narazaki, A.; Hirao, K. Large optical second-order nonlinearity of poled WO_3-TeO_2 glasses. Opt. Lett., v. 25, n. 4, p. 251-153, 2000.
- [15] Ferreira, B.; Fargin, E.; Guillaume, B.; Flem, G. L.; Rodriguez, V.; Couzi, M.; e colaboradores Second harmonic generation in poled tellurite glass. J. Non-Cryst. Solids, v. 332, p. 207-218, 2003.
- [16] Kim, S. H.; Yoko, T. Nonlinear optical properties of TeO_2 -based glasses: MO_x-TeO_2 (M=Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) binary glasses. J. Am. Ceram. Soc., v. 78, n. 4, p.1061-1065, 1995.

- [17] Tanaka, K.; Narazaki, A.; Yonezaki, Y.; Hirao, K. Poling-induced structural change and second-order nonlinearity of Na⁺ doped Nb₂O₅-TeO₂ glass. J. Phys.: Condens. Matter., v. 12, n. 30, L513-518, 2000.
- [18] Adair, R.; Chase, L. L.; Payne, S. A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. J. Opt. Soc. Am. B, v. 4, n. 6, p. 875-881, 1987.
- [19] Moran, M. J.; She, C. Y.; Carman, R. L. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS, in laser-system-related materials. IEEE J. Quant. Electrom., v. 11, n. 6, p. 259-263, 1975.
- [20] Lines, E. M. Bound orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. II. Nonlinear response. Phys. Rev. B, v. 41, p. 3383-3390, 1990.
- [21] Lines, E. M. Influence of d-orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides. Phys. Rev. B, v. 43, p. 11978-11990, 1991.
- [22] Terashima, K.; Kim, S. H.; Yoko, T. Nonlinear Optical Properties of B₂O₃-based glasses: M₂O-B₂O₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Ag) binary borate glasses. J. Am. Ceram. Soc., v. 78, n. 6, p. 1601-1605, 1995.
- [23] Terashima, K.; Hashimoto, T.; Yoko, T. Nonlinear optical properties of B₂O₃ based glasses: binary Ag₂O-B₂O₃ and ternary AgX-Ag₂O-B₂O₃ (X=Cl, Br and I) glasses. Phys. Chem. Glasses, v. 37, n. 4, p. 129-133, 1996.

2.2 Índice de refração

2.2.1 Uma breve revisão do comportamento do índice de refração real e complexo em um meio isotrópico e o método de Wemple

Vidros são materiais macroscopicamente isotrópicos, ou seja, a susceptibilidade elétrica linear (em unidades gaussianas) é dada por:

$$\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}, \quad (2.2.1.1)$$

em que ε é a permissividade elétrica em materiais isotrópicos e χ possui o mesmo valor para qualquer direção do campo eletromagnético aplicado.

O índice de refração ordinário é dado por:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon}, \quad (2.2.1.2)$$

em meios não magnéticos ($\mu = 1$).

Considerando que o índice de refração depende da frequência da onda eletromagnética aplicada e considerando que o átomo está ligado a outros átomos em um sistema massa-mola amortecido clássico, calculamos a polarização total no meio e substituímos a equação (A.1.16) na equação (A.1.18) para obter:

$$\vec{P} = \frac{e^2}{m} \frac{N\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (2.2.1.3)$$

O índice de refração de uma onda propagando-se em um meio material é:

$$\eta = n + ik, \quad (2.2.1.4)$$

em que η é o índice de refração complexo e k o coeficiente de extinção responsável pela absorção do material. Substituindo a equação (2.2.1.3) na equação (A.1.22) e igualando com a equação (2.2.1.4), teremos a parte real e imaginária do índice de refração:

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{2\pi Ne^2}{m} \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right] \quad (2.2.1.5)$$

$$e \quad 2nk = \frac{2\pi Ne^2}{m} \left[\frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right]. \quad (2.2.1.6)$$

Os parâmetros ópticos n e k podem ser calculados por meio das equações abaixo:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 4\delta^2}} \quad (2.2.1.7)$$

$$e \quad k(\omega) = \frac{\gamma\omega\tau}{2n} = \frac{2\pi Ne^2}{m} \left[\frac{\omega\Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right] \frac{1}{n(\omega)}, \quad (2.2.1.8)$$

$$\text{onde } \beta = 1 + \frac{2\pi Ne^2}{m} \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right] \quad (2.2.1.9)$$

$$e \quad \delta = \frac{2\pi Ne^2}{m} \left[\frac{\omega\Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right]. \quad (2.2.1.10)$$

As equações (2.2.1.5) e (2.2.1.6) mostram que a parte real e imaginária do índice de refração depende da frequência e conseqüentemente o meio será

dispersivo. Na figura 4 temos um gráfico do comportamento da parte real e imaginária do índice de refração em função da frequência sem o coeficiente de extinção. Neste gráfico temos três situações interessantes:

1. Se $\omega < \omega_1$ teremos uma dispersão normal, ou seja, a parte real do índice de refração aumenta com o aumento da frequência;
2. Se $\omega > \omega_2$ temos o mesmo comportamento;
3. Já se $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$ o $\text{Re}(n)$ decresce à medida que a frequência aumenta sendo chamado de região de dispersão anômala.

Figura 4 – Gráfico das quantidades $\text{Re}(n)-1$ e $\text{Im}(n)$ em função da frequência [1].

Em materiais reais e com condutividade elétrica nula, os átomos muitas vezes vibram com diferentes frequências de ressonância, de forma que o índice de refração complexo será dado pela expressão:

$$\eta^2 - k = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m_e} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega}. \quad (2.2.1.11)$$

$$\text{com } f_j = \frac{2m_e}{\hbar^2} \hbar \omega_j |x_{0j}|^2 \quad (2.2.1.12)$$

é a força do oscilador, x_{0j} representa o elemento de matriz entre o estado excitado e o fundamental da coordenada do dipolo, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck e m_e é a massa do elétron.

Em materiais transparentes desconsideramos o termo de amortecimento e a parte real do índice de refração é dada pela expressão:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m_e} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)} \quad (2.2.1.13)$$

e a polarizabilidade atômica é dada pela expressão

$$\alpha_p(\omega) = \frac{e^2}{m_e} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (2.2.1.14)$$

Segundo El-Mallawany [2] a equação de Clausius-Mossoti (2.2.1.15) indica que o índice de refração depende da composição da amostra e quanto mais polarizáveis os elétrons externos, maior será o índice de refração.

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N\alpha}{3} = \frac{4\pi Ne^2}{3m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (2.2.1.15)$$

Wemple [3], em 1977, desenvolveu um método para calcular, a partir do índice de refração linear medido, a energia média do oscilador E_0 e a energia de dispersão E_d . A expressão que relaciona estas quantidades é:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = -\frac{E^2}{E_0 E_d} + \frac{E_0}{E_d} \quad (2.2.1.16)$$

Em que E é a energia de um fóton.

Para calcular E_0 e E_d e verificar se os dados obedecem a um ajuste linear, reescrevemos a equação acima, como:

$$Y = -aX + b, \quad (2.2.1.17)$$

no qual a é o coeficiente angular obtido a partir da linearização dos dados experimentais e b o coeficiente linear.

Igualando a equação (2.2.1.16) e a equação (2.2.1.17), temos:

$$E_0 = \sqrt{\frac{b}{a}}, \quad (2.2.1.18)$$

$$E_d = \sqrt{\frac{1}{ab}}. \quad (2.2.1.19)$$

$$e \quad n_{cal} = \sqrt{\frac{1}{Y} + 1}. \quad (2.2.1.20)$$

A constante dielétrica linear é dada pela equação:

$$\kappa_1 = 1 + \frac{E_d}{E_0}. \quad (2.2.1.21)$$

2.2.2 Referências

- [1] Frenkel, J. Princípios de eletrodinâmica clássica. São Paulo, SP: Edusp, p. 344, 1996.
- [2] El-Mallawany, R. The optical properties of tellurite glasses. J. Appl. Phys., v. 72, n. 5, p. 1774-1777, 1992.
- [3] Wemple, S.H. Optical Oscillator Strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules. J. Chem. Phys., v. 67, p. 2151-2168, 1977.

2.3 Técnicas ópticas

Nesta secção serão exploradas as técnicas de absorção óptica e varredura Z.

2.3.1 Estudo de absorção óptica (AO) na região do ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho (IR)

A espectroscopia de absorção óptica (AO) é utilizada na investigação das transições eletrônicas entre o estado fundamental e os níveis de energia excitados de defeitos e impurezas presentes na região da banda proibida dos materiais isolantes e semicondutores e das características das bordas das bandas de valência e de condução, fornecendo informações sobre os estados de energia eletrônica dos átomos.

a) Espectroscopia de AO no ultravioleta (UV)

Para vidros teluritos a absorção no UV depende fundamentalmente do alcance das ligações Te-O e estas unidades estruturais seguem os mecanismos propostos por T. Sekiya e colaboradores [1], como descrito na seção 2.1.2.

b) Espectroscopia de AO no visível (VIS)

Nos vidros óxidos não dopados e não irradiados temos somente pequenas contribuições provenientes de traços de impurezas na região do visível, devido às energias das ligações destes vidros situarem-se fundamentalmente no UV distante. Desta forma, a absorção óptica nesta região possui interesse pela possibilidade de

identificação de certas unidades estruturais moleculares irradiadas contendo centros atômicos de defeitos, bem como centros de cor associados a impurezas, envolvendo transições eletrônicas conhecidas e excitáveis.

Nanopartículas de prata, ouro, cobre, platina e outras são identificadas por meio de uma banda de plasmons na região do visível por meio da técnica de AO, maiores detalhes serão discutidos na seção 2.4.

Os vidros teluritos apresentam cerca de 80% de transmitância na faixa de 470 a 2700 nm. Pesquisas mostraram que estes vidros apresentam menor energia de fônons comparados aos vidros óxidos mais comuns [2].

c) Espectroscopia de AO no infravermelho (IR)

Certas terminações da rede vítrea como as hidroxilas e pontes de hidrogênio provenientes de impurezas decorrentes da incompleta eliminação da água possuem um certo número de modos de vibração característicos determinados pelas massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e da sua estrutura. Devido ao fato dessas vibrações situarem-se na região de frequências do IR, a sua interação com ondas eletromagnéticas leva à produção de bandas de absorção, o que pode fornecer informações adicionais sobre a natureza de certas ligações covalentes envolvendo as estruturas mais específicas da rede vítrea. Um exemplo típico ocorre nos vidros contendo água hidrolizada que absorve fortemente a radiação IR na região espectral de 2700 a 4500 nm.

Para uma análise quantitativa do fenômeno de AO utilizamos as duas leis abaixo.

2.3.2 Lei de Beer

Esta lei fornece a transmitância de uma placa transparente e suficientemente delgada que consiste na relação entre a luz transmitida através da amostra e a luz monocromática incidente. Esta relação, conhecida como lei de Beer, obedece à lei exponencial

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha b} \quad (2.3.2.1)$$

onde T é a transmitância, α é o coeficiente de absorção linear, b comprimento óptico percorrido (espessura da amostra), I_0 é a intensidade da luz incidente e I a intensidade da luz transmitida.

2.3.3 Lei de Lambert-Beer

A forma logarítmica de expressar a lei de Beer, definindo a densidade óptica A como

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.3.3.1)$$

sendo $A = a_e b c_1$ (2.3.3.2)

é conhecida como a lei de Lambert-Beer. Nos parâmetros acima a_e é a absortividade característica da substância e depende da frequência da luz e c_1 a concentração do material absorvedor.

Como as medidas de absorção óptica fornecem absorbância para um determinado comprimento de onda, pode-se calcular a concentração de impurezas da amostra com a equação (2.3.3.2).

2.3.4 Estrutura das bandas de energia

Assim como ocorre com as substâncias cristalinas, semicondutoras ou isolantes, também os materiais amorfos não metálicos possuem um intervalo de energia (“gap”), separando uma banda contínua de estados eletrônicos preenchidos denominada banda de valência (BV), de outra banda contínua de níveis desocupados distribuídos por um intervalo de energias mais altas, denominado banda de condução (BC).

As bordas das BV e BC são mais abruptas para os materiais cristalinos porque de acordo com o modelo de “tight-binding” o potencial cristalino pode ser aproximado por um conjunto de poços de potencial de mesma profundidade e regularmente distribuídos (figura 5). No caso dos materiais amorfos, as caudas das bandas são muito mais largas e avançam para o interior do gap, de modo que neste caso o mesmo passou a ser chamado de pseudogap.

Figura 5 – Ilustração dos poços de potencial de um material cristalino [3].

O primeiro modelo desenvolvido para explicar o alargamento das caudas das bandas observado nos materiais não cristalinos foi proposto em 1958 por P. W. Anderson [3] que introduziu uma distribuição aleatória de profundidades e de posições dos poços de potencial, obtendo como resultado de cálculos teóricos uma banda alargada de densidade de estados $N(E)$ para o estado amorfo (figura 6). Esta distribuição baseou-se no fato de que a própria desordem do vidro produz flutuações simultaneamente nas margens das bandas de condução e valência de onde resultam as variações de profundidades (figura 6a) e distribuição dos espaçamentos (figura 6b) dos poços de potencial.

Outro modelo básico foi proposto por N. F. Mott em 1967 [4] que efetuou uma extrapolação natural dos resultados coletados de cristais perfeitos e imperfeitos, definindo com precisão os limites das energias E_v e E_c que separam os estados localizados dos estados estendidos da BV e da BC, respectivamente. Entende-se por estado estendido ou percolado no qual existe uma probabilidade igual de se encontrar a partícula em qualquer parte do material. Em um estado estendido um elétron pode deslocar-se de uma extremidade a outra e dar, assim, uma contribuição não nula à condutividade do sistema (representado a partir de $E_{cr} = E_\mu = E_c$ na figura 7), em que E_{cr} é a energia crítica de percolação que separa os estados localizados na cauda da BC dos estados vazios estendidos em seu interior e E_μ é a energia do gap de mobilidade.

Em um estado localizado o elétron fica confinado a uma região finita no qual a amplitude da função de onda é diferente de zero (região P da figura 7). A separação entre os limites E_v e E_c está representada nas figuras 8 e 9, onde BV e BC são

separadas pelo pseudo gap com as respectivas caudas das bandas avançando para a região intermediária. Na figura 9, as regiões em branco da BC representam os estados permitidos para serem ocupados pelos elétrons promovidos a partir da BV com energia $h\nu$ correspondente ao nível deste particular estado. A partir de $E_{cr} = E_{\mu} = E_c$ temos a região de percolação que compreende os estados estendidos onde os elétrons podem se movimentar livremente (representada pela cor branca).

Figura 6 – Ilustração dos poços de potencial de um material amorfo [3] com flutuações de a) profundidade e b) largura.

Figura 7 – Esquema demonstrativo dos estados estendidos e localizados. A letra “A” representa regiões no qual o elétron é permitido e “P” uma região no qual ele é proibido. Para energias menores, “A” representa os estados localizados e a partir de $E_{cr} = E_{\mu} = E_c$ representa estados permitidos estendidos.

Figura 8 – Esquema demonstrativo da separação entre os limites E_v e E_c .

Os modelos propostos permitiram calcular alguns parâmetros quantitativos deduzidos (Anexo 2) a partir de extrapolações das regiões específicas A, B e C da cauda da BC (figura 10 e 11).

Em que α_i é dada pela função:

$$\alpha_I = \frac{\alpha_{cr}}{(m\Delta E)^m} (h\nu - E_g)^m, \quad (2.3.4.1)$$

$(h\nu \geq E_g)$ com $m = 1/2$ ($\alpha_{I_{dir}}$) para transição direta e $m = 2$ ($\alpha_{I_{ind}}$) para transição indireta.

α_{II} é descrito pela equação:

$$\alpha_{II} = \alpha_{cr} e^{-\frac{1}{\Delta E}(E_{cr} - h\nu)}, \quad (2.3.4.2)$$

$(h\nu \leq E_{cr})$, no qual α_{cr} é o coeficiente de absorção do ponto de inflexão da curva experimental, ΔE é a energia de Urbach, E_g é a energia da banda proibida ou energia do gap (neste caso referindo-se ao gap óptico), ν é a frequência da luz monocromática incidente e h é a constante de Planck.

Figura 9 – Esquema demonstrativo da banda de valência, da localização dos estados estendidos, localizados e da banda de condução. EF representa a energia de Fermi, E_{opt}^i a energia do gap de uma transição indireta, E_{opt}^d a energia do gap de uma transição direta e $E_{cr} = E_{\mu} = E_c$ representa o intervalo de energia no qual a mobilidade dos elétrons aumenta abruptamente. Para as energias $>E_{cr}$ observamos áreas localizadas proibidas (escuras) que diminuem gradualmente com o aumento da energia.

De acordo com o modelo de Mott na região de alta absorção A, ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) as transições ocorrem entre os estados estendidos da BV para os estados

estendidos da BC. Considerando uma dependência parabólica do coeficiente de absorção em função da energia do fóton no qual $N(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$, Jan Tauc propôs em 1970 um método hoje amplamente utilizado para a determinação da energia do gap óptico E_g baseado na expressão (figura 12):

$$\alpha_0 h\nu = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.3.4.3)$$

com $h\nu \geq E_g$, para uma transição permitida direta, em que C é uma constante.

Figura 10 – Simulação realizada a partir dos dados experimentais obtidos das três regiões bem definidas. Neste esquema não foi incluída a correção $n_0 h\nu$ que leva em conta o caminho óptico a qual normalmente é desprezada na definição do α . A linha cheia representa a variação do coeficiente de absorção ao longo de toda a

cauda da banda de condução, assumindo $m = \frac{1}{2}$ (região A representada por $\alpha_{I_{dir}}$). No caso $m = 2$ teríamos a linha cheia representada por $\alpha_{I_{ind}}$ nessa região.

Figura 11 – Exemplo da absorção óptica de um semiconductor de um filme fino de Sb_2S_3 com as três regiões bem definidas [5].

Posteriormente Mott e Davis [6] generalizaram a equação 2.3.4.1 sendo para $m = 1/2$ uma transição permitida direta e para $m = 2$ uma transição permitida indireta, no caso mais simples.

A região B que se estende para valores de energias inferiores ao ponto onde a reta começa a se afastar da curva é conhecida como a “cauda de Urbach” [7] que obedece ao decaimento exponencial decorrente de considerações das interações excitônicas entre elétrons e buracos, cuja mútua atração favorece o aparecimento de estados ligados, com energias menores do que de um par livre. Segundo Dexter & Knox (1965) [8], a absorção óptica dessa região obedece à seguinte relação empírica:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{\gamma'(E_g - h\nu)}{k_b T}}, \quad (2.3.4.4)$$

em que γ' é uma constante, T é a temperatura absoluta e K_b é a constante de Boltzmann.

Figura 12 – Ilustração da determinação do gap óptico pelo método de Jan Tauc, para uma transição permitida direta. Neste exemplo não foi incluída a correção $n_0 h\nu$ que leva em conta o caminho óptico que normalmente é desprezada na definição do coeficiente de absorção.

Os materiais amorfos apresentam uma simetria de curto alcance associada com o aparecimento de estados localizados nas caudas normalmente associados à banda de energia proibida [9]. Urbach e Martienssen reportaram a dependência da energia do fóton com a rampa de absorção [7] e [10]. A cauda exponencial da banda de condução, denominada energia de Urbach (ΔE), depende da temperatura, da desordem induzida, da desordem estática, das ligações iônicas fortes e sobre a média da energia dos fótons.

O coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha(\nu) = D e^{\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right)} \quad (2.3.4.5)$$

no qual D é uma constante.

A região C é de baixa absorção e sua análise foge ao escopo deste projeto.

2.3.5 Energia do gap óptico

Basicamente temos dois tipos básicos de transições ópticas que podem ocorrer para o fundo da banda de condução de cristais semicondutores e vidros, a transição direta (figura 13) na qual ocorre a absorção de um fóton e a transição indireta (figura 14) composta por uma transição direta acompanhada de uma interação com fônons. Ambas envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron na BV que se eleva através do gap para a BC. Entretanto, transição indireta também envolve relaxação (não radiativa) com emissão de fônons. Uma transição direta isolada ocorre no caso particular de uma transição ressonante, a qual resulta no espalhamento inelástico de Rayleigh onde ocorre a emissão quase simultânea de um fóton de mesma energia à do fóton absorvido.

As margens das bandas de absorção (BC e BV) correspondem à menor diferença de energia (vertical) $h\nu$ entre as mesmas. No caso das bandas mais simples, em que as superfícies de frequência constante podem ser aproximadas por elipsóides, vale a relação entre a densidade de estados e a diferença entre os níveis de energia

$$N(E) \propto (E - E_a)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.3.5.1)$$

onde E_a não é necessariamente E_g , medido entre o topo da BV e o fundo da BC. Estes pontos podem não ser verticalmente situados no espaço de configuração k , mas ainda assim é possível observar as transições ópticas correspondentes a $h\nu \approx E_g$, desde que ocorra simultaneamente uma emissão ou absorção de um fônon vibracional. Essas transições são conhecidas como transições indiretas ou assistidas por fônons.

Um exemplo de transição indireta é o efeito Raman, no caso ramo Stokes, em que ocorrem transições inelásticas: por exemplo, absorção de um fóton seguido de uma emissão de um fônon vibracional com posterior emissão de um fóton equivalente à energia do fóton absorvido menos a energia do fônon.

Figura 13 – Modelo de bandas parabólicas de uma transição direta.

Figura 14 - Modelo de bandas parabólicas de uma transição indireta.

2.3.6 Varredura Z (VZ) para a determinação do índice de refração não linear térmico (n_2)

A técnica de varredura Z (VZ) foi proposta por M. Sheik-Bahae, A. A. Said e E. W. Van Stryland [11, 12] para obter o índice de refração não linear (n_2) e o coeficiente de absorção não linear (β) de um determinado material.

Quando o feixe de luz laser, de perfil gaussiano, atravessa a amostra, a variação transversal da intensidade da luz incidente gera um gradiente do índice de refração como consequência tanto de efeito térmico e / ou de indução de polarização eletrônica que pode ser linear ou não.

Nessas condições, um raio de luz apresenta uma trajetória curva, voltada para a região com o maior índice de refração (figura 15) [13]. Onde a curvatura $\vec{K}$ é igual a:

$$\vec{K} = \frac{d\vec{s}}{ds} = \frac{1}{R} \vec{a}, \quad (2.3.6.1)$$

Em que $\vec{s}$ é um vetor unitário da direção do feixe no ponto P, $\vec{a}$ é um vetor unitário na direção do centro da curvatura com raio R, sendo [13]:

$$|\vec{K}| = \frac{1}{R} = \vec{a} \cdot \text{grad} \log n_t = \vec{a} \cdot \frac{1}{n_t} \frac{dn_t}{dr} \frac{d\vec{r}}{ds} = \frac{1}{n_t} \frac{dn_t}{dr}, \quad (2.3.6.2)$$

$$\text{pois } \frac{d\vec{r}}{ds} = \vec{a}. \quad (2.3.6.3)$$

Figura 15 – Representação de um raio de luz apresenta uma trajetória curva, voltada para a região com o maior índice de refração [13].

Em um feixe gaussiano, na região mais próxima do eixo, a variação do índice de refração em função da distância ao eixo pode ser assumida aproximadamente como parabólica [14]:

$$n_t(r) = n_0 \left[1 + \delta \left(\frac{r}{\omega_a} \right)^2 \right], \quad (2.3.6.5)$$

de modo que:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n_t} \frac{dn_t}{dr} = \frac{1}{n_t} \cdot n_0 \delta \cdot \frac{2r}{\omega_a^2} \sim \frac{2r\delta}{\omega_a^2}. \quad (2.3.6.6)$$

Em que n_t , n_0 , δ e ω_a são respectivamente, o índice de refração total (proveniente de todas as contribuições citadas), o índice de refração exatamente no centro do eixo, um parâmetro empírico para o ajuste da parábola e o raio da cintura do feixe.

Para uma amostra delgada, a trajetória do raio de luz que a atravessa pode ser considerada circular, emergindo da face oposta formando um ângulo Θ com a direção do raio incidente (figura 16), de modo que ela passa a exercer a função de uma lente convergente ou divergente, introduzindo uma alteração no ponto focal F para F' (vide figura 16).

$$\text{Como } \sin\Theta \approx \Theta \approx \frac{l}{R} = \frac{2lr\delta}{\omega_a^2}, \quad (2.3.6.7)$$

assumindo que o ângulo do raio incidente na amostra é muito menor do que Θ , podemos definir o desvio $F'F$ do ponto focal, como

$$F'F \approx \frac{r}{\Theta} = \frac{\omega_a^2}{2l\delta}. \quad (2.3.6.8)$$

Em que l e r são respectivamente, a espessura da amostra e a distância entre o raio incidente teórico e o eixo que perpassa a amostra.

O princípio básico de funcionamento da VZ (figura 17) é baseado no fato de que um feixe de perfil Gaussiano de um laser pulsado ou contínuo (que contém uma amostra em sua trajetória), ao ser focalizado por uma lente irá convergir para uma região de diâmetro mínimo, onde a intensidade do feixe é máxima (figura 18), a partir deste ponto passando a divergir. Com a amostra sendo deslocada ao longo do feixe na região próxima ao ponto focal da lente, é feita a medida da transmitância do feixe em função do deslocamento da amostra. Se a curva apresenta um vale seguido de um pico, teremos o efeito de auto-focalização com $n_2 > 0$ (a amostra atua como se fosse uma lente delgada convergente), ou seja, antes do foco teremos uma

diminuição da intensidade do feixe sobre o detector, seguida de um aumento. No caso inverso de $n_2 < 0$ temos a auto-defocalização.

Figura 16 – Representação do efeito térmico que ocorre dentro da amostra.

Figura 17 – Esquema do princípio básico de funcionamento do VZ, no qual D_1 e D_2 são detectores e BS divisor de feixes [12].

Atualmente existem alguns modelos para o tratamento dos dados obtidos por VZ em materiais, tais como: modelo de Sheik-Bahae [11, 12], da lente térmica [15], da lente térmica aberrante [15] e de Lara [16].

Figura 18 – Esquema que representa a formação do vale-pico para $n_2 > 0$.

Considerando uma configuração com a íris fechada para um material sem linearidade de terceira ordem, o índice de refração total n_t será dado por [11, 12]:

$$n_t = n + \Delta n_t = n + n_2 I_l \quad (2.3.6.9)$$

onde I_l é a intensidade de luz do feixe incidente.

Para esta configuração considerando a hipótese que não há β , a transmitância, para o modelo de Sheik-Bahae et.al. [11, 12] é dada por:

$$T_N(z) = 1 + \frac{4x}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta\Phi_0, \quad (2.3.6.10)$$

em que $x = \frac{z}{Z_c}, \quad (2.3.6.11)$

$$Z_c = \frac{\pi \omega_a^2}{\lambda}, \quad (2.3.6.12)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2 \pi n_2 I_{a0} L_{eff}}{\lambda}, \quad (2.3.6.13)$$

$$L_{eff} = \frac{(1-e^{-\alpha l})}{\alpha}, \quad (2.3.6.14)$$

em que $\Delta\Phi_0$ é a distorção da fase não linear, Z_c é o comprimento de Rayleigh ao longo da propagação do feixe de laser de $z = 0$ (cintura do feixe) até onde a área da secção transversal é o dobro do valor inicial, Z é a distância percorrida pela amostra

durante a medida, ω_a é o raio da cintura do feixe, λ do laser, L_{eff} é a espessura efetiva e I_{a0} é a intensidade máxima do feixe em $z = 0$.

Yin e colaboradores [17] estenderam o modelo para sistemas que descrevem a transmitância normalizada considerando o n_2 e β simultaneamente:

$$T_N(z) = 1 + \frac{4x}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta\Phi_0 - \frac{2(x^2+3)}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta\psi, \quad (2.3.6.15)$$

$$\Delta\psi = \beta I_{a0} L_{\text{eff}}, \quad (2.3.6.16)$$

no qual $\Delta\psi$ é um parâmetro que pode ser medido a partir dos resultados de VZ, em que toda a luz transmitida é medida pelo detector.

O modelo da lente térmica [15] leva em consideração a baixa absorção da amostra, a conversão da energia absorvida em calor, o tempo de exposição da amostra ao feixe e a variação da distância focal da lente induzida pela propagação de calor. A equação da intensidade do feixe dependente da posição é descrita pela expressão:

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \theta \left(\frac{2\gamma}{1+\gamma^2} \right) + \theta^2 \left(\frac{1}{1+\gamma^2} \right), \quad (2.3.6.17)$$

$$\text{em que } \theta = 2,303P \left(\frac{dn}{dt} \right) \frac{F}{\lambda\kappa}, \quad (2.3.6.18)$$

$$\gamma = \frac{z}{z_c}, \quad (2.3.6.19)$$

no qual θ é o ângulo de deflexão de indução térmica, κ é a condutividade térmica, F é a absorbância, $2,303 PF$ representa a potência absorvida e $\frac{dn}{dt}$ é a variação do índice de refração em relação a temperatura ou coeficiente termo óptico, sendo t a temperatura.

Para o modelo de lente térmica aberrante [15] os termos de θ^2 são mantidos, de acordo com a expressão abaixo:

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = -1 + \left\{ 1 - \theta \tan^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3+\gamma^2} \right) + \left[\frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3+\gamma^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1+\gamma^2}{9+\gamma^2} \right) \right]^2 \right\}^{-1}. \quad (2.3.6.20)$$

O modelo descrito por Lara et. al. [16] representa uma análise da propagação de feixes Gaussianos para lentes finas e com pequenas distorções, sendo a transmitância dada pela expressão:

$$T = \frac{1}{1 - \frac{4x}{(1+x^2)^{\frac{m}{2}}} \left(\frac{Z_c}{2F_{0m}} \right) + \frac{4}{(1+x^2)^{m-1}} \left(\frac{Z_c}{2F_{0m}} \right)^2}. \quad (2.3.6.21)$$

Em que F_{0m} é a menor distância focal da lente fotoinduzida e m é um número inteiro. Este modelo pode ser utilizado como primeira aproximação para explicar resultados experimentais no qual não é bem conhecido o tipo de lente foto induzida utilizada.

Sant'Anna Cuppo e colaboradores [18] relaciona os modelos de Sheik-Bahae, no qual a intensidade do campo sobre a posição da amostra depende da intensidade da não linearidade óptica, com o modelo de Lente Térmica que não apresenta uma dependência local e temporal, dada pela equação:

$$\theta = \frac{2\pi l}{\lambda} \frac{n_2}{\epsilon_0 c n} I_{a0} = \frac{\pi \alpha \omega_a^2 l}{2 \lambda \kappa} \frac{\partial n}{\partial t} I_{a0}, \quad (2.3.6.22)$$

no qual ϵ_0 é a permissividade no vácuo e c a velocidade da luz.

A diferença de montagem para obter distintamente o n_2 térmico e eletrônico reside principalmente no tempo de varredura utilizado, no espaçamento e largura dos pulsos do laser. A montagem para se obter o n_2 térmico consiste de um detector lento, com tempo de resposta ≤ 35 ns, cuja finalidade é detectar os efeitos puramente térmicos do feixe de um laser contínuo provido de um modulador óptico (*chopper*).

O índice de refração não linear envolve processos, dependendo do material, tais como: efeitos térmicos, absorção atômica saturada, eletrostricção e transições eletrônicas. Diversos processos podem provocar mudanças no índice de refração, dependendo da intensidade do feixe incidente. Alguns desses processos envolvem efeitos rápidos, já outros ocorrem em escalas de tempo maiores (tabela 7) [19].

Trabalhos recentes vêm empregando a técnica de varredura Z para a determinação do índice não linear de vidros teluritos normalmente acompanhados de íons de metais pesados que possam ser facilmente polarizados (Pb^{+} , Bi^{3+} e Ti^{4+}) e íons de transição (Ti^{4+} , Nb^{5+} e W^{6+}) [20, 21].

Tabela 7 - Valores típicos de n_2 , escalas de tempo e origens físicas do efeito [19].

Mecanismo	n_2 (cm ² /W)	$\chi^{(3)}_{1111}$ (esu)	Tempo de resposta (s)
Polarização eletrônica	10^{-16}	10^{-14}	10^{-15}
Reorientação molecular	10^{-14}	10^{-12}	10^{-12}
Eletrostricção	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}
Absorção atômica saturada	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
Efeitos térmicos	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}

2.3.7 Referências

- [1] Sekiya, T.; Mochida, N.; Ohtsuka, A.; Tonokawa, M. Raman Spectra of $\text{MO}_{1/2} - \text{TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Ti) glasses. J. Non-Cryst. Solids, v. 144, p. 128-145, 1992.
- [2] Reisfeld, R.; Eckestein, Y. Intensities of electronics transitions and Quantum efficiencies of green luminescence of Er^{3+} in Tellurite glasses. Solid State Commun., v. 13, p. 741, 1973.
- [3] Anderson, P.W. Absence of diffusion in certain rand on lattices. Phys. Rev., v. 109, p. 1492-1505, 1958.
- [4] Mott, N. F. Electrons in disordered structures. Adv. In Phys., v. 16, n. 61, p. 49-144, 1967.
- [5] Droichi, M. S.; Vaillant, F.; Bustarret, E. and Jousse, D. Study of localized states in amorphous chalcogenide Sb_2S_3 films. J. Non-Cryst. Solids, v. 101, p. 151- 155, 1988.
- [6] Mott, N. F.; Davis, E. A. In. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon Press, Oxford, p. 273, 1979.
- [7] Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. Phys. Rev., v. 92, p. 1324, 1953.
- [8] Dexter, D. L.; Knox, R. S. Excitons. New York: Wiley Interscience, 1967.

- [9] Abay, B.; Güder, H. S.; Yoğurtçu, Y. K. Urbach–Martienssen's tails in layered semiconductor GaSe, *Solid State Commun.*, v. 112, p. 489-494, 1999.
- [10] Martienssen, W. Über die excitonenbanden der alkalihalogenuidkristalle. *J. of Phys. and Chem. of Solids*, v. 2, n. 4, p. 257-267, 1957.
- [11] Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W. High-Sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Opt. Lett.*, v. 14, p. 955-957, 1989.
- [12] Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Van Stryland, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *J. Quantum Electron.*, v. 26, p. 760-769, 1990.
- [13] Born, M; Wolf, E. Principles of optics electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Pergamon Press, 5^o edição, p. 124, 1975.
- [14] Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; e colaboradores Long-transient effects in laser with inserted liquid samples. *J. Appl. Phys.*, v. 36, n.1, p. 3-8, 1965.
- [15] Carter, C. A.; Harris, J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied Opt.*, v. 23, n. 3, p. 476-481, 1984.
- [16] Lara, E. R.; Meza, Z. N.; Castillo, M. D. I.; Palacios, C. G. T. Influence of the photoinduced focal length of a thin nonlinear material in the Z-scan technique. *Opt. Express*, v.15, n.5, p. 2517-2529, 2007.
- [17] Yin, M.; Li, H. P.; Tang, S. H.; Ji, W. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method. *Applied Phys. B*, v. 70, p. 587-591, 2000.
- [18] Sant'Anna Cuppo, F. L.; Figueiredo Neto, A. M.; Gómez, S. L. Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 19, n. 6, p. 1342-1348, 2002.
- [19] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*. Academic Press, Inc., 1992.
- [20] Chen, F; Xu, T.; Dai, S.; Nie, Q.; Shen, X.; Zhang, J.; Wang, X. Linear and non-linear characteristics of tellurite glasses within $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ternary system. *Opt. Materials*, v. 32, p. 868-872, 2010.
- [21] Chen, Y.; Nie, Q.; Xu, T.; Dai, S.; Wang, X.; Shen, X. A study of nonlinear optical properties in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 354, p. 3468-3472, 2008.

2.4 Nanopartículas de prata e ressonância de plasmons

2.4.1 Introdução

Vidros óxidos de metais pesados e vidros teluritos são considerados vidros promissores para aplicações em fotônica devido às suas excelentes propriedades ópticas não lineares [1-4]. Os vidros teluritos apresentam um grande potencial em aplicações no chaveamento óptico de grande velocidade, laser de luminescência não convencional, amplificadores de fibra óptica e fontes de luz para aplicações em telecomunicações de banda larga na região de 1,5 μm [4-6]. Entretanto, em comparação com as melhores propriedades não lineares de cristais ópticos e polímeros, a não linearidade dos vidros teluritos convencionais ainda é insatisfatória e os seus mecanismos não são ainda suficientemente compreendidos. Constatou-se recentemente que vidros contendo nanopartículas metálicas melhoram consideravelmente as condições de não linearidade comparada a cristais maciços de mesma composição química.

As nanopartículas são resultantes da nucleação de fases cristalinas que tanto podem ser isolantes, semicondutoras ou metálicas. Neste trabalho estamos interessados em nanopartículas de prata obtidas por meio da dopagem com AgNO_3 .

O principal problema enfrentado em sua obtenção consiste em obter nanopartículas de mesmo tamanho, forma e distribuição homogênea, pois quanto menor a dispersão de tamanho, maior será a não linearidade de terceira ordem do material.

Atualmente na literatura são apresentados vários métodos para a produção de nanopartículas metálicas em vidros, tais como: método sol-gel, método de implantação iônica, troca iônica, método de sputtering e o método que concilia fusão e tratamento térmico. Este último método consiste em fundir os reagentes, a seguir resfriar o fundido rapidamente e tratar termicamente o material obtido. De um modo geral, as nanopartículas tendem, sem nenhum processo externo, a adquirir a forma esférica, que corresponde ao estado de menor energia. Para obter-se uma forma privilegiada de nanopartículas é necessário analisar duas propriedades inerentes aos nanoestruturados como: os defeitos cristalográficos e os plasmons superficiais. Em determinados materiais, como silicato de sódio e cálcio [7], o nitrato de prata é

diluído em água e a seguir colocado sobre o vidro e levado a uma estufa a 80°C para formar um filme sobre a superfície do vidro. A seguir o vidro é colocado em uma atmosfera redutora de H₂ ou N₂ para que ocorra a formação das nanopartículas. O autor conseguiu obter nanopartículas metálicas com tratamentos térmicos com temperaturas superiores sem a necessidade de uma atmosfera redutora.

2.4.2 Banda de plasmons

Plasmons superficiais são oscilações quantizadas dos elétrons livres que interagem com ondas de luz que incidem sobre as nanoestruturas metálicas. Nesta interação, os elétrons acompanham a variação do campo elétrico da luz, oscilando em ressonância. A interação ressonante entre a oscilação da carga superficial e o campo eletromagnético da luz dá origem ao plasmon superficial. Os comprimentos de onda específicos de absorção da luz que abrangem as oscilações plasmônicas são chamados de banda de plasmon, como podemos observar na figura 19 [8].

O primeiro autor a reportar a interação da luz com uma dispersão de partículas de ouro em 1908 foi Gustav Mie [9], em sua teoria ele assume que a partícula e o meio envolvente são homogêneos. Ele predisse ainda que as partículas não interagiam entre si. Isto é aplicável somente em partículas em suspensões coloidais.

Segundo Almeida Pinto [10] ao excitar os plasmons superficiais com luz de mesma frequência da oscilação dos plasmons, observa-se o aparecimento de uma intensa banda de absorção, devida à ressonância. Essa frequência de ressonância dos plasmons superficiais depende de várias características:

- do tipo de material utilizado (prata, ouro, cobre, platina, etc);
- da distribuição de tamanho das nanopartículas;
- da forma das nanopartículas;
- do ambiente químico do hospedeiro;
- da janela de transmissão da matriz vítrea.

O tamanho e forma das nanopartículas criadas dependerá da energia de ativação do sistema, ou seja, do tempo e temperatura empregados no processo.

Segundo J. J. Mock [11] nanopartículas de prata esféricas apresentam uma banda de absorção entre 400 e 600 nm, centrada em 450 nm (figura 20), já as

nanopartículas pentagonais apresentam-se centradas em 532 nm e as com formato de um prisma triangular em aproximadamente 675 nm.

Nanopartículas também podem ser criadas por meio de irradiação de raios X e laser na região do ultra-violeta.

Artigos recentes abordam a eficiência quântica introduzida por meio da troca de energia entre terras raras e nanopartículas de prata [12, 13].

Figura 19 – Nanopartículas esféricas alongadas pela ação de uma tensão [8].

Figura 20 – Nanopartículas de prata [11].

2.4.3 Referências

- [1] Ohishi, Y.; Mori, A.; Yamada, M.; Ono, H.; Nishida, Y.; Oikawa, K. Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5- μm broadband amplification Opt. Lett., v. 23, p. 274-276, 1998.
- [2] Hu, Y.; Jiang, S.; e colaboradores Numerical analyses of the population dynamics and determination of the upconversion coefficients in a new high erbium-doped tellurite glass. J. Opt. Soc. Am. B, v. 18, p. 1928-1934, 2001.
- [3] Wang, J. S.; Snitzer, E.; Vogel E. M.; Sigel J. G. H. 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm^{3+} and $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ -codoped tellurite glasses. J. Lumin., v.60/61, p. 145, 1994.
- [4] Yano, T.; Watanabe A. Tellurite glass: A new. acousto-optic material. J. of Applied Phys., v.42, n. 10, p. 3674, 1971.
- [5] Tanabe, S. J. Of Alloys and Compounds, v. 675, p. 408-412, 2006.
- [6] Pontuschka, W. M.; Barbosa, L. C. Progress on oxide glasses Applications in photonics. In: G Lucovsky; M. A. Popescu (Org.). Non-Crystalline Materials for Optoelectronics. Bucharest, v. 13, p. 363-392, 2004.
- [7] Hu, J.; Cai, W.; Li, Y.; Zeng, H. Oxygen-induced enhancement of surface Plasmon resonance of silver nanoparticles for silver-coated soda-lime glass. J. of Phys. Con. Matter, v. 17, p. 5349-5354, 2005.
- [8] Lance Kelly, K.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, C. The properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. J. Phys. Chem. B, v. 107, p. 668-677, 2003.
- [9] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Annalen der Physik, n. 3, p. 377-445, 1908.
- [10] Almeida Pinto, R. Síntese e caracterização de vidros telureto dopados com ions de Eu^{3+} e Tb^{3+} com nanopartículas metálicas. 2009. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo.
- [11] Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. J. Chem. Phys., v.116, n. 15, p. 6755-6659, 2002.
- [12] Rai, V. K.; Menezes, L.S.; Araújo, C. B.; Kassab, L. R. P.; Da Silva, R. M.; Kobayashi, R. A. Surface-plasmon-enhanced frequency upconversion in Pr^{3+} doped

tellurium-oxide glasses containing silver nanoparticles. J. Appl. Physics, v. 103, p. 093526-1 a 4, 2008.

[13] Kassab, L. R. P.; De Araújo, C. B.; Kobayashi, R. A.; Pinto, R. A.; Da Silva, D. M. Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr^{3+} - doped tellurite glasses. J. Appl. Physics, v. 102, 103515-1 a 4, 2007.

2.5. Processos Termicamente Estimulados (PTE)

Entende-se por PTE qualquer fenômeno no qual uma amostra seja aquecida e certa grandeza física seja monitorada. De uma forma geral, a propriedade física a ser medida aparece somente com uma prévia excitação ou tratamento conveniente antes do aquecimento térmico. Nesta tese serão abordados dois processos: Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) e Termoluminescência (TL).

2.5.1 Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas

Em 1964 C. Bucci e R. Fieschi [1] propuseram um método denominado Ionic Thermoconductivity para estudar isolantes. Seu principal interesse centrava-se em cristais iônicos que contivessem defeitos do tipo dipolo (apresentam momento dipolar intrínseco). Um exemplo de dipolo é composto de uma vacância de ânion ao lado de uma vacância de um cátion.

Em um meio dielétrico, o efeito de polarização poderá ser devido aos seguintes fatores microscópicos:

1. alinhamento de dipolos permanentes; no caso dos vidros, este dipolo é formado pelo NBO^- e por um cátion modificador que se encontra em um sítio intersticial da rede vítrea compensando carga ou por uma vacância de oxigênio;
2. migração de cátions, como por exemplo o Na^+ , causando um acúmulo de carga espacial próximo aos eletrodos;

3. movimento de elétrons e ou buracos em direção aos eletrodos com a captura dos mesmos;
4. deslocamento dos elétrons com relação aos íons e pequenos deslocamentos dos íons com relação às moléculas;
5. injeção de cargas (elétrons ou buracos) dos eletrodos na amostra;
6. polarização de interface, característica de sistemas que possuem heterogeneidades (materiais com excesso de impurezas ou vidros com separação de fases).

Segundo Hong e Day [2] a técnica de CDTE foi usada para estudar captura de cargas em vidros calcogenetos (As_2Se_3), migração de polarização em vidros aluminoboratos e o movimento do Na^+ em filmes de vidros crescidos termicamente. A liberação de íons de Na^+ das interfaces de eletrodos de Si ou Al com filmes de SiO_2 produziu picos de correntes iônicas termicamente estimuladas dos quais foram determinadas a profundidade das capturas e a mobilidade do Na^+ . Ainda segundo os autores antes de seu trabalho publicado em 1979 [2] a técnica de CDTE nunca havia sido aplicada a vidros óxidos contendo álcalis e as curvas de CDTE dependem da composição e condições de polarização do vidro. Eles utilizaram os seguintes vidros: 4 Na_2O – 96 SiO_2 (mol%), 25 Na_2O – 75 SiO_2 (mol%) e 30 PbO – 70 SiO_2 (mol%). Para a amostra contendo PbO foi observado somente um pico de CDTE, já para as amostras que contêm sódio foram observados dois picos. Para a amostra 4 Na_2O – 96 SiO_2 (mol%) o primeiro pico consiste na despolarização das orientações dos íons alcalinos em torno dos oxigênios NBO's, como proposto por Charles [3, 4] e segundo este autor, este processo ocorre de duas formas:

- a) os íons alcalinos saltam de um NBO^- para outro, por meio de um mecanismo ainda não totalmente conhecido, talvez por meio de uma combinação de vacância-interstício;
- b) um íon alcalino supostamente salta para outros sítios próximos ao mesmo NBO^- .

Ainda para a amostra 4 Na_2O [2] o deslocamento geral dos íons de sódio torna-se apreciável aproximadamente à mesma temperatura onde se encontra o pico de CDTE. Isso fornece um excelente exemplo da utilidade da técnica, pois a polarização (movimento do álcali) associada com o pico de 373 K apresenta-se

oculta pela manifestação da corrente de fundo à alta temperatura quando o vidro é aquecido com o campo aplicado (técnica de correntes de polarização termicamente estimuladas) e apenas se torna evidente quando o movimento de deslocamento geral dos íons alcalinos é eliminado com a remoção do campo aplicado (CDTE).

Nos vidros que possuem duas fases imiscíveis e que possuem diferentes características elétricas, tais como os vidros 30 PbO e 4 Na₂O que têm ambas as fases separadas, algum tipo de polarização pode ser esperado na interface existente entre as fases imiscíveis. No caso do vidro 4 Na₂O, o qual contém gotículas isoladas ricas em sódio (~400 Å de diâmetro) distribuídas em uma matriz pobre de sódio, a diferença de mobilidade do sódio pode ser imaginada como a causadora da polarização interfacial na fronteira de separação entre duas fases diferentes. Tentativamente, o pico de CDTE em 373 K no vidro 4 Na₂O é atribuído a uma polarização interfacial desse tipo, no qual a mobilidade maior dos íons de sódio nas gotículas resulta na sua polarização em relação à matriz.

Em um artigo posterior [5], Hong e Day atribuíram os dois picos de CDTE dos vidros silicatos de sódio ao movimento do íon de sódio em torno de um NBO⁻. Neste artigo os autores produziram vidros variando a concentração de Na₂O, os resultados seguem na figura 21.

Para o vidro (25 R₂O – 75 SiO₂) mol%, sendo R= Li, Na, K e Rb [6] foram observados dois picos de CDTE atribuídos ao movimento de álcalis, figura 22. O primeiro pico (222 K para R = Na) manteve-se estável e o segundo (278 K para R = Na), apresentou maior intensidade e variou com o tipo de álcali presente. Para temperaturas acima de 300 K os autores [6] detectaram uma corrente de fundo associada com a condutividade. Agarwal e Day [6] propuseram um modelo para os sítios de íons alcalinos na vizinhança dos NBO's assumiram a presença de um campo elétrico aplicado. Essencialmente, a profundidade dos poços de potencial foi distribuída entre três tipos (figura 23): os poços profundos (E_{dc}) atribuídos à condutividade de corrente contínua, aos poços rasos (E_i) atribuídos aos sítios intersticiais e o terceiro E₂ ligeiramente menores do que poços profundos que formam trajetórias de regiões de condução limitada. Segundo os autores K_i representa a probabilidade dos íons alcalinos de sair de um poço de potencial instável para um estável e K_s de um potencial estável para um instável. Já K₂

representa a probabilidade de saltar de um poço de região de condução limitada para outro. Em posterior trabalho Agarwal e Day [7] atribuíram os dois picos de CDTE ao movimento localizado e limitado de translação dos íons alcalinos nos vidros contendo apenas um tipo de álcali. Este artigo discute que a adição de Li_2O segundo a fórmula estequiométrica $25[x\text{Li}_2\text{O} + (1 - x)\text{Na}_2\text{O}] \cdot 75\text{SiO}_2$ mol% com $x=0,05$; a constatação foi de que o pico de maior temperatura diminui.

Figura 21 – O gráfico acima representa picos de CDTE com diferentes concentrações de Na_2O . Curva A representa o vidro que contém (18 Na_2O – 82 SiO_2) mol%, curva B representa o vidro (4 Na_2O – 96 SiO_2) mol%, curva C a amostra (10 Na_2O – 90 SiO_2) mol% e a curva D (25 Na_2O – 75 SiO_2) mol% [5].

Segundo Hong e colaboradores [8] a polarização pode ser criada devido à aplicação de um campo elétrico e a irradiação das amostras com raios gama. A liberação de cargas capturadas nos vidros irradiados produz um pico de corrente termicamente estimulada com a mesma energia de ativação que a do pico de corrente nos espécimes eletricamente polarizados. A irradiação produziu uma ruptura dielétrica e que está correlacionada com a quantidade de cargas capturadas

e com o tempo de relaxação da liberação de carga, determinado por CDTE [8]. A ruptura induzida por irradiação não parece estar diretamente correlacionada com a condutividade maciça ou com a constante dielétrica. O fator determinante tem sido atribuído tentativamente à micro-estrutura do vidro e a separação de fase. Outros fatores também podem estar influenciando, pois alguns vidros com separação de fase não apresentam ruptura [8]. Os autores concluíram que a radiação uniforme não polarizaria macroscopicamente o vidro e, portanto, não haveria picos de CDTE. Os vidros analisados foram silicatos de chumbo [8].

Alguns autores como Rocha et al [9] observaram três picos de CDTE localizados em; 105, 190,6 e 300 K em vidros aluminoboratos de bário com a seguinte fórmula estequiométrica $(14 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 72 \text{ B}_2\text{O}_3 - 14 \text{ BaO}) \text{ mol\%}$. Os autores atribuíram todos os picos a defeitos dipolares, sendo o primeiro e o último devido a vários dipolos e o segundo a um único defeito dipolar (figura 24). Os autores irradiaram a amostra com raios - X (300 KV – 5 mA por 2,5 horas) e obtiveram dois picos, em 140 e 240 K, respectivamente. Outras pequenas mudanças foram observadas no espectro, mas segundo os autores, de difícil explicação (figura 25).

Figura 22 – Espectro de CDTE do vidro $(25 \text{ Na}_2\text{O} - 75 \text{ SiO}_2) \text{ mol\%}$ polarizado a 230 K por 10 minutos com $1,36 \times 10^5 \frac{\text{V}}{\text{m}}$. Segue também a curva experimental do Teflon inserido entre o vidro e o eletrodo [6].

Figura 23 – Modelo dos sítios de íons alcalinos em vidros silicatos. Modelo de Agarwal e Day [6].

Figura 24 – Picos de CDTE com diferentes temperaturas de polarização [9].

Figura 25 – Picos antes e após a irradiação [9].

2.5.2 Termoluminescência (TL)

Para estudar a natureza de defeitos nos vidros por meio da técnica de termoluminescência (TL) é necessário promover a excitação prévia da amostra com a captura de elétrons e buracos pelos centros luminescentes e de recombinação, por meio da exposição a uma fonte de radiação ionizante (raios-X, γ , luz UV e laser). Nesse caso específico, o portador de carga capturado pelo centro luminescente situado a uma pequena profundidade da banda de condução (BC) no caso de ser um elétron é, ou da banda de valência (BV) no caso de um buraco h^+ onde existe uma infinidade de níveis de energia que permitem o deslocamento da carga até o centro de recombinação. A reação de recombinação consiste na mútua aniquilação de e^- - h^+ com a emissão de um fóton da TL.

Pode ocorrer, também, o caso de o centro luminescente se encontrar muito próximo ao centro de recombinação de modo que a vibração térmica, a uma determinada temperatura, provocar a sucessão de múltiplas colisões entre os

centros e a conseqüente recombinação entre o elétron e o respectivo buraco deixado no sítio de onde foi arrancado.

Existem vários modelos matemáticos da TL que dependem da maior ou menor complexidade das reações de recombinação entre os portadores de carga: processos de primeira ordem estudados Randall e Wilkins [10, 11], cinética de segunda ordem de Garlick e Gibson [12], cinética de ordem geral de May e Partridge [13] e aplicações mais recentes, entre outras, as de McKeever e colaboradores [14, 15].

Em alguns casos mais simples de processos de cinética de primeira e segunda ordem, a região de subida inicial do pico TL pode ser descrita como

$$I_{TL}(t) = C e^{-\frac{E_a}{kt}}, \quad (2.5.2.1)$$

no qual E_a é a energia de ativação da armadilha e $I_{TL}(t)$ é a intensidade TL em função da temperatura. Melhorias e limitações deste método foram consideradas por Halperin et al [16]. Neste trabalho, vamos nos limitar a este método para determinar as energias de ativação a partir das curvas de TL.

2.5.3 Referências

- [1] Bucci, C.; Fieschi, R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. Phys. Rev. Lett., v. 12, p. 16–19, 1964.
- [2] Hong, C.; Day, D. E. Thermally stimulated polarization and depolarization current (TSPC/ TSDC) techniques for studying ion motion in glass. J. of Mat., v. 14, p. 2493-2499, 1979.
- [3] Charles, R. J. Polarization and diffusion in a silicate glass. J. Appl. Phys., v. 32, n. 6, p. 1115-1126, 1961.
- [4] Charles, R. J. Structural state and diffusion in a silicate glass. J. Am. Ceram. Soc., v. 45, n. 3, p. 105-113, 1962.
- [5] Hong, C.; Day, D. E. Thermally stimulated currents in sodium silicate glasses. J. of the Am. Cer. Soc., v. 64, n. 2, p.61-68, 1981.
- [6] Agarwal, A. K.; Day, D. E. Thermally stimulated currents and alkali-ion motion in silicate glasses. J. Am. Ceram. Soc., v. 65, n. 2, p. 111-117, 1981.

- [7] Agarwal, A. K.; Day, D. E. Polarization and conduction mechanism in mixed-alkali glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 65, n. 5, p. 231-237, 1981.
- [8] Hong, C. M.; Day, D. E.; Weeks, R. A.; Kinser, D. L. Charge trapping and release in electron and gamma irradiated lead silicate glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*, v. 46, p. 389-404, 1981.
- [9] Da Rocha, M. S. F.; Blak, A. R.; Pontuschka, W. M.; Carvalhaes, R. P. M.; Bergo, P. V. A. Depolarization currents and low-frequency measurements in X-ray irradiated barium aluminoborate glasses. *Nuc. Inst. And Method. In Phys. Research B*, v. 218, p. 183-188, 2004.
- [10] Randal, J. T.; Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron traps I. The study of traps distributions. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, v. 184, p. 365-389, 1945.
- [11] Randal, J. T.; Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron traps II. The interpretation on long-period phosphorescence. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, v. 184, p. 390-407, 1945.
- [12] Garlich, G.; Gibson, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, v. 60, p. 574-590, 1948.
- [13] May, C. E.; Partridge, J. A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *J. Chem. Physics*, v. 40, n. 5, p. 1401-1409, 1964.
- [14] Mckeever, Stephen W. S. On the analysis of complex thermoluminescence glow-curves: resolution into individual peaks. *Physica Status Solidi*, v. 62, n. 1, p. 331-340, 1980.
- [15] Mckeever, Stephen W. S.; Chen, C. Y.; Halliburton, L. E. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz. *Nuclear Tracks and Rad. Meas.*, v. 10, n. 1, p. 489-495, 1985.
- [16] Halperin, A.; Braner, A. A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.*, v. 117, n. 2, p. 408-415, 1960.

2.6 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

2.6.1 Introdução aos defeitos em vidros óxidos (isolantes)

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica muito sensível, mas que é aplicável somente a materiais que contenham substâncias paramagnéticas. Entre a grande variedade de áreas de conhecimento, estamos especialmente interessados em esclarecer detalhes e mecanismos relacionados com as propriedades físicas, químicas e estruturais de defeitos e impurezas em vidros óxidos (isolantes). Como os vidros geralmente não são paramagnéticos assim que preparados, o estudo de EPR é geralmente efetuado com amostras irradiadas com a radiação ionizante de raios X, γ ou feixe de elétrons, exceto quando as amostras são dopadas com impurezas paramagnéticas.

A ionização nos vidros óxidos ocorre em um orbital de um átomo de oxigênio, de onde o fotoelétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), após transpor a banda proibida com intervalo de energia E_g , nesta região ele se movimentará livremente até ser aprisionado por uma armadilha de elétrons, como o caso particular do centro E' do silício (figura 26). Um buraco (OHC) é deixado em um nível na (BV) onde pode movimentar-se livremente até encontrar um poço de potencial situado um pouco acima da (BV), nos estados localizados descritos anteriormente.

No caso particular da formação do centro E', o elétron é aprisionado por um orbital vazio de uma vacância de oxigênio (V_o) ou por um cátion mais próximo modificador da rede vítrea (figura 27 e 28).

Figura 26 – Diagrama da formação do par centro E' e OHC° .

Figura 27 – Formação do centro E' e do OHC° em vidros silicatos, com o elétron aprisionado por um orbital vazio de uma vacância de oxigênio.

Figura 28 – Formação do centro de elétron capturado por um cátion modificador e do OHC° por um cátion mais próximo modificador da rede vítrea.

2.6.2 Centros de elétrons

O centro de elétron do silício E' foi estudado pela primeira vez em 1956 por R. A. Weeks [1] no quartzo, tendo então utilizado o modelo de vacância de oxigênio em uma unidade estrutural SiO_4 com um elétron capturado na ligação pendente que ficou no lugar do oxigênio removido. Outros modelos foram também propostos posteriormente para explicar a natureza do centro E' nos vidros silicatos [2-5].

Outro centro de elétron bem conhecido é o centro de elétron do boro (BEC), que foi estudado por D. L. Griscom em 1971 [6] em sistemas de vidros boratos de lítio, sódio e potássio, irradiados e medidos à temperatura do nitrogênio líquido. Assim como nos vidros boratos, os vidros fosfatos e em outros vidros óxidos foram encontrados centros de defeitos análogos, entre outros que não pretendemos citar aqui. No caso dos vidros fosfatos, o centro análogo ao SiE' (centro de elétron do Silício) ou ao BEC é o centro P_1 [7, 8] que também pode ser do fósforo PEC.

2.6.3 Centros de buracos

Durante a irradiação, o buraco deixado no orbital p de energia mais alta na (BV) estará se deslocando livremente até encontrar um poço de potencial ao longo de sua trajetória no interior das ligações covalentes e ser auto-aprisionado, geralmente, no sítio de um oxigênio que forma ponte (BO) entre duas unidades

estruturais consecutivas ou então, em um oxigênio terminal (NBO), cuja carga é compensada por um cátion modificador da rede vítrea (figura 29).

Figura 29 – Formação do E' e do SiOHC.

Griscom e colaboradores [9] desenvolveram um estudo de RPE de vidros boratos de lítio, irradiados com raios γ a 77°C, utilizando um Hamiltoniano de Spin do tipo:

$$H = \beta_1 (g_1 S_1 H_1 + g_2 S_2 H_2 + g_3 S_3 H_3) + A_1 S_1 I_1 + A_2 S_2 I_2 + A_3 S_3 I_3, \quad (2.6.3.1)$$

no qual β_1 é o magnéton de Bohr; g_1, g_2 e g_3 são fatores espectroscópicos; S_1, S_2 e S_3 são números de spin eletrônico; I_1, I_2 e I_3 são números de spin nuclear e A_1, A_2 e A_3 são constantes de interação hiperfina. Desenvolveram ainda uma simulação computacional levando em conta a natureza amorfa da matriz vítrea, fixando um valor para cada uma das grandezas g_1 e g_2 assumindo uma distribuição estatística para g_3 . Para as constantes hiperfinas, entretanto, não foi possível estabelecer uma correspondência de um a um. Mesmo assim, os valores determinados pelo método de tentativas e erros produziram excelentes resultados.

Quanto aos centros de buracos induzidos por radiação nos vidros silicatos, foram identificados dois tipos distintos: o “molhado” que é o radical de NBO associado a uma hidroxila e o “seco”, terminado por dois oxigênios consecutivos

formando o radical peróxi. O primeiro foi caracterizado por RPE como sendo associado ao próton [10] ligado a um oxigênio terminal vizinho (figura 30.a). O segundo também foi descoberto por RPE [10, 11] e atribuído ao radical peróxi, que se originou por meio da quebra de uma ligação entre um par de tetraedros de SiO_4 entre os quais figuram dois oxigênios (figura 30.b).

Figura 30 – Formação de centros de buracos de oxigênio [11]. a) Radical protonado do OHC “molhado” do NBO. b) Radical peroxil do OHC “seco”.

Um centro correspondente ao centro de buraco do boro e oxigênio (BOHC), nos vidros fosfatos, é o centro de buraco do fósforo e oxigênio (POHC) o qual consiste de uma unidade PO_4 que possui dois NBO's e que capturou um buraco [7].

2.6.4 Centro de elétron do telúrio (TeEC) ou Centro V'_0

A ressonância bem resolvida e estreita, identificada na figura 31 foi observada pela primeira vez por Prohaska [12], tendo sido atribuída a um centro do tipo V'_0 (vacância de oxigênio que capturou um elétron) caracterizado por um elétron capturado numa vacância de O^{2-} em uma unidade estrutural de vidro de óxido de telúrio, neste trabalho denominado de TeEC. Esta denominação é baseada no trabalho de Weeks [1] sobre o quartzo e algumas amostras de vidro de sílica fundida. Em geral, nos vidros óxidos, esses centros consistem de elétrons capturados, abaixo da temperatura ambiente em níveis rasos, da ordem de $\sim 0,2$ eV [13] e durante o aquecimento até cerca de 300 K estes centros já se encontram quase completamente recombinados. Entretanto, nos vidros teluritos, este centro é bem caracterizado e é relativamente estável à temperatura ambiente, como foi reportado por Prohaska e confirmado pelo presente trabalho.

Figura 31 – Espectro obtido por Prohaska [12].

2.6.5 Centro de buraco do telúrio e oxigênio (TeOHC)

Este centro é caracterizado por um buraco criado pela retirada de um foto-elétron de um oxigênio qualquer da rede vítrea, o qual é auto-capturado no sítio de um oxigênio interligante (“bridging oxygen”) (BO) conectando duas unidades estruturais unidas pelos vértices. Um modelo detalhado foi desenvolvido por D. L. Griscom et al [9] e confirmado por simulação computadorizada dos espectros de RPE, tendo assumido distribuições contínuas de valores anisotrópicos de g . Defeitos similares ocorrem regularmente também em outros vidros óxidos. Assumimos, portanto, que o TeOHC consiste de um buraco capturado no orbital molecular $p - \pi$ em um BO que ocupa um vértice comum de um par de unidades estruturais dos vidros teluritos.

Prohaska e colaboradores [12] atribuiu a linha $g = 2,0747 \pm 0,0005$ ao TeOHC, em vidros não irradiados, com a fórmula estequiométrica (5 Na₂O – 25 ZnO – 70 TeO₂) mol%.

Kanth e colaboradores [14] afirmaram que a produção do centro de elétron do telúrio (TEC), centro de buraco do oxigênio terminal e centro de buraco de telúrio e oxigênio (TOHC) é decorrente da irradiação dos vidros produzindo elétrons secundários dos sítios onde eles se encontravam em um estado estável possuindo um excesso de energia. Tais elétrons podem se deslocar através da rede vítrea dependendo da sua energia e composição do vidro até finalmente serem capturados formando então centros de cor (ou alternativamente formando éxcitons com estados de energia no interior da banda proibida).

2.6.6 Referências

- [1] Weeks, R. A. Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. J. Appl. Phys., v. 27, n. 11, p. 1376-1381, 1956.
- [2] Feigl, F. J.; Fowler, W. B.; Yip, K. L. Oxygen vacancy model for the E'_1 center in SiO₂. Solid St. Commun., v. 14, n. 3, p. 225-229, 1974.
- [3] Yip, K. L.; Fowler, W. B. Electronic structure of the E'_1 centers in SiO₂. Phys. Rev. B, v. 11, n. 6, p. 2327-2338, 1975.
- [4] Greaves, G. N. Colour centres in vitreous silica. Phil. Mag. B, vol. 37, p. 447-466, 1978.

- [5] Lucovsky, G. Paramagnetic centres associated with bonding defects in v-SiO₂. *Phil. Mag. B*, v. 41, p. 457-467, 1980.
- [6] Griscom, D. L. ESR studies of an intrinsic trapped-electron center in X-irradiated alkali borate glasses. *J. Chem. Phys.*, v. 55, n. 3, p. 1113-1122, 1971.
- [7] Griscom, D. L.; Friebele, E. J.; Long, K. J. Fundamental defect centers in glass: electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers. *J. Appl. Phys.*, v. 54, n. 7, p. 3743-3762, 1983.
- [8] Symons, M. C. R. EPR study of Phenacite: the PO_4^{4-} radical. *J. Chem. Phys.*, v. 53, n. 2, p. 857-858, 1970.
- [9] Griscom, D. L.; Taylor, P. C.; Ware, D. A.; Bray, P. J. ESR studies of lithium borate glasses and compounds γ irradiated at 77°K: Evidence for a new interpretation of the trapped-hole centers associated with boron. *J. Chem. Phys.*, v. 48, n. 11, p. 5158-5173, 1968.
- [10] Stapelbroek, M.; Griscom, D. L.; Friebele, J. E.; Sigel, G. H. Oxygen – associated trapped – hole centers in high – purity fused silicas. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 32, p. 313-326, 1979.
- [11] Friebele, E. J.; Griscom, D. L.; Stapelbroek, M.; Weeks, R. A. Fundamental defect centers in glass: the peroxy radical in irradiated, high-purity, fused silica. *Phys. Rev. Lett.*, v. 42, n. 20, p. 1346-1349, 1979.
- [12] Prohaska, J. D.; Wang, J. S.; Bartram, R. H. Electron spin resonance observations of excimer-laser-induced paramagnetic centers in tellurite glasses. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, n. 13, p. 1841-1843, 1995.
- [13] Pontuschka, W. M.; Oliveira, M.I.T.; Del Nery, S. M. Luminescence quenching mechanisms for γ -irradiated barium aluminoborate glasses doped with Fe. In "Borate Glasses, Crystals & Melts, edited by A.C. Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, Alden Preess, Oxford, UK, p.392, 1996.
- [14] Kanth, C. L.; Raghavaiah, B. V.; Appa Rao, B.; Veeraiah, N. Spectroscopic investigations on ZnF₂-MO-TeO₂ (MO = ZNO, CdO and PbO) glasses doped with chromium ions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, v. 90, p. 97-113, 2005.

Capítulo 3

3. Procedimento experimental

3.1 Preparação das amostras vítreas

As amostras vítreas foram preparadas a partir da mistura de compostos de óxidos e de carbonatos de alta pureza. Os compostos usados e suas purezas seguem na tabela 8. A homogeneização dos reagentes foi realizada em um almofariz e pilão de ágata (figura 32).

A fusão de cada mistura foi efetuada em cadinho de platina previamente submetido a um processo de limpeza com ácido clorídrico ou fluorídrico. Um método de limpeza alternativo foi desenvolvido, evitando a necessidade do uso do ácido fluorídrico e que foi adotado durante as sucessivas fusões de vidros teluritos. Após o fundido de telurito ser vertido, procedeu-se uma fusão de vidro aluminoborato de bário no qual o resíduo de telurito ficou dissolvido. Após verter e descartar esta mistura, o resíduo foi facilmente eliminado, utilizando exclusivamente o ácido clorídrico.

Para que a amostra vítrea não fosse comprometida pelas estrias, a massa fundida foi homogeneizada com um bastão de quartzo com movimentos horários e anti-horários alternados (figura 33).

Tabela 8 – Óxidos utilizados e suas respectivas purezas.

Elemento	Pureza
TeO ₂	99,999%
Nb ₂ O ₅	99,998%
AgNO ₃	99,9999%
Na ₂ CO ₃	99,995%
ZnO	99,99%

Figura 32 – Almofariz e pilão de ágata.

A tabela 9 mostra as composições químicas nominais das amostras produzidas que serão doravante identificadas pelas referidas siglas.

Tabela 9 - Composição das amostras (nominal).

Amostra	Composição (mol%)	Dopagem (mol %)
Série A (fórmula geral)	$x \text{ AgO}_{1/2} \cdot (100-x) (0,85 \text{ TeO}_2 \cdot 0,12 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,03 \text{ Na}_2\text{O})$	x
A ₂		0,5
A ₃		Sem dopagem
A ₄		2,0
A ₅		5,0
Série B (fórmula geral)	$x \text{ AgO}_{1/2} \cdot (100-x) (0,60 \text{ TeO}_2 \cdot 0,25 \text{ ZnO} \cdot 0,15 \text{ Na}_2\text{O})$	x
B ₂		0,5
B ₃		Sem dopagem
B ₅		5,0
C ₁	(85TeO ₂ . 15Na ₂ O)	Sem dopagem

Figura 33 – Homogeneização da massa fundida com um bastão de quartzo. Ao lado do cadinho aparece o forno de radiofrequência.

Na tabela 10 segue a composição real das amostras calculadas a partir dos resultados obtidos com a técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Acoplamento de Plasma Induzido (ICP-AES), com o aparelho marca Spectro, modelo Spectro Arcos SOP – FHS12 analisadas pelo Instituto de Química da USP.

Tabela 10 - Composição real das amostras.

Amostra	TeO ₂ (mol %)	Nb ₂ O ₅ (mol%)	Na ₂ O (mol%)	ZnO (mol%)	AgO _{1/2} (mol%)
A ₂	82 ± 1	11 ± 1	6 ± 2	—	0,35 ± 0,05
A ₃	82 ± 1	12,0 ± 0,2	6 ± 2	—	—
A ₄	82 ± 1	10 ± 1	6 ± 2	—	2,2 ± 0,2
A ₅	80,6 ± 0,4	10 ± 1	5 ± 2	—	4,4 ± 0,3
B ₂	64 ± 2	—	13,6 ± 0,6	22 ± 1	0,23 ± 0,04
B ₃	64 ± 2	—	13 ± 2	23 ± 2	—
B ₅	64 ± 2	—	10 ± 1	21 ± 2	4,5 ± 0,5
C ₁	90 ± 2	—	10 ± 1	—	—

A escolha de cada elemento da composição acima está baseada nas propriedades ópticas lineares e não lineares, na possibilidade de investigação estrutural bem como uma possível compreensão do fenômeno de polarização eletro térmica destes vidros pelas técnicas de RPE e CDTE.

Para a fusão dos vidros foi utilizado um forno vertical de radiofrequência de indução elétrica (FVRI) pertencente ao Laboratório de Materiais Vítreos do Instituto Gleb Wataghin, UNICAMP; por dois motivos:

- a) permite uma rápida fabricação das amostras e um baixo risco de contaminação, pois nenhum isolante térmico é necessário para evitar a dissipação do calor para o meio ambiente;
- b) este forno possui um exaustor acoplado que permite a eliminação dos gases tóxicos provenientes do reagente óxido de telúrio.

Para evitar que ocorra alta evaporação de algum dos reagentes fixamos os parâmetros de corrente a intervalos de 10 minutos em 240 mA, 260 mA e 300 mA (cerca de 850 °C), respectivamente. Para verificar a correspondência entre a corrente utilizada e a temperatura, fez-se um teste utilizando um termopar tipo K, dentro do tubo de quartzo, com leituras de 5 em 5 minutos. As medidas foram executadas com o desligamento prévio da RF.

A tabela 11 mostra as amostras produzidas com a respectiva temperatura e tempo de recozimento. Este recozimento foi realizado para evitar que o vidro trinque por meio do choque térmico quando o vidro é derramado sobre uma forma de aço inox previamente aquecida.

Tabela 11 – Amostras produzidas.

Amostra	Recozimento	Atmosfera do forno	Resultado e cor
A ₂	(320 ± 5)°C por 2h	Ambiente	Satisfatória Amarela clara
A ₃	(325 ± 5)°C por 2h	Ambiente	Satisfatória Amarela clara
A ₄	(320 ± 5)°C por 2h	Ambiente	Satisfatória Amarela clara
A ₅	(320 ± 5)°C por 2h	Ambiente	Satisfatória Amarela clara
B ₂	(250 ± 5)°C por 2h,	Ambiente	Satisfatória

	outra parte da amostra sem recozimento		Amarela bastante clara
B ₃	(250 ± 5)°C por 2h, outra parte da amostra sem recozimento	Ambiente	Satisfatória Praticamente transparente
B ₅	(220 ± 5)°C por 1h outra parte da amostra sem recozimento	Ambiente	Parcialmente satisfatória, Regiões que não foram rapidamente resfriadas apresentaram-se cristalizadas
C ₁	(220 ± 5)°C por 1h	Ambiente	Satisfatória Amarela clara

3.2 Forno vertical de radiofrequência de indução elétrica (FVRI)

As amostras foram fundidas em um forno de FVRI (figura 34) durante um tempo entre 15 e 20 minutos para conseguir a fusão de um vidro quaternário, como o A₂.

O funcionamento do forno FVRI é baseado na indução de corrente elétrica de alta frequência (5 MHz) no cadinho metálico de Pt.

Uma vantagem deste forno é que a possibilidade de contaminação é menor, já que não é necessário nenhum isolante térmico para evitar a dissipação do calor para o meio ambiente.

A principal desvantagem é que não existe um controle exato da temperatura, somente da corrente elétrica. Para superar este problema, sem provocar a

evaporação completa do fundido controlamos o tempo de fusão, a corrente elétrica e estipulamos o tempo máximo de fusão de 30 minutos.

A mistura passa para a fase líquida após 20 minutos do começo em qualquer dos casos da tabela 9.

Figura 34 – Forno de FVRI.

3.3 Equipamentos utilizados para desbastamento e polimento das amostras

Para o polimento das amostras foi utilizada a politriz marca Logitech, modelo Precision Lapping & Machine PM 2A juntamente com os abrasivos de Alumina com grãos de 0,5 μm e 1 μm . Este equipamento consiste de um suporte cilíndrico, no qual a amostra é fixada com cera de abelha, fixo em um suporte (Jig) que executa um movimento semicircular e apoiado sobre um disco de cera. Durante o movimento semicircular ocorre a liberação do abrasivo de um reservatório localizado na parte superior do sistema (figura 35).

Para o desbastamento das amostras, foi utilizada uma lapidadora mecânica construída no IPEN (figura 36) com o abrasivo ALO 2000 (produto à base de Al_2O_3 2000 meshes e etileno glicol). Seu funcionamento é similar à politriz divergindo somente no material que compõe o disco de suporte e no que se refere ao abrasivo, já que este é jogado mecanicamente sobre o disco de alumínio.

O processo de desbastamento e polimento da amostra é constituído de várias etapas:

- a) inicialmente prende-se a amostra a um suporte circular com cera de abelha e a seguir conecta-se este ao Jig;
- b) acopla-se o Jig à lapidadora mecânica e realiza-se o desbastamento;
- c) realiza-se a limpeza do Jig com a amostra utilizando um Ultrassom modelo MaxiClean 1600 durante 5 minutos;
- d) o próximo processo consiste na lapidação da amostra que dura em média 10 horas;
- e) a seguir retira-se a amostra do sistema circular acoplado ao Jig e vira-se a amostra para trabalhar sobre a outra superfície;
- f) para conseguir considerável paralelismo da amostra ajustamos o sistema de molas e parafusos do Jig utilizando um colimador;
- g) para finalizar repete-se o processo descrito acima até o passo “d”.

Na figura 37 segue-se a série A após o polimento.

Para as técnicas que não necessitam de polimentos com qualidade óptica como as técnicas de ressonância paramagnética eletrônica e correntes de despolarização termicamente estimuladas utilizamos lixas d' água com diferentes graduações para realizar o desbastamento e polimento.

Figura 35 – Politriz Logitech, modelo Precision Lapping & Machine PM 2A.

Figura 36 – Lapidadora (construída no IPEN.)

Figura 37 – Amostras após o polimento.

3.4 Análise térmica diferencial (ATD)

Os termogramas de análise térmica diferencial (ATD) foram feitos usando o equipamento modelo DTA-50 da Shimadzu pertencente ao Laboratório de Materiais Vítreos do Instituto Gleb Wataghin, UNICAMP. Foram utilizados dois cadinhos de platina, visando evitar contaminações, com as dimensões padrão de 5,6 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura. Para a obtenção dos espectros de ATD são utilizados dois cadinhos, em atmosfera ambiente, sendo um cadinho de referência (vazio) e o outro com a amostra vítrea reduzida a pó de 75 μm , na forma monolítica (bulk), com massa de 40mg e taxa de aquecimento de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$. Este procedimento foi utilizado

para obter a diferença de temperatura entre os cadinhos em função da temperatura de aquecimento e a temperatura ambiente. Com o espectro de ATD foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g), do início da cristalização (T_x) e de fusão (T_f) para cada amostra. Isto foi feito a partir do método geométrico da intersecção do prolongamento de segmentos de retas tangentes do ponto de máxima inclinação da curva do termograma obtido, que mais se aproxima da “descontinuidade” pela qual passa o calor específico. Vale lembrar que este ponto depende ligeiramente da taxa de aquecimento.

Devido ao fato de que grande parte dos manuais recomenda o uso de pó para a realização do termograma de ATD, para melhor visualização da T_g , Gorvenia [1] e da T_x Chillce [2] estudaram a influência do fenômeno endotérmico da sinterização do pó nos resultados de ATD. Gorvenia [1] (figura 38) mostra que o evento endotérmico T_g é igual para todas as amostras em 272°C, o qual é melhor definido para as amostras de pó do que na forma monolítica. Para as amostras em pó ocorre o fenômeno da sinterização das partículas de vidro que pode ser confundido com o início da cristalização, o qual não é observado para tamanhos de grão superiores. Para a autora o evento exotérmico, conhecido como pico de cristalização é observado nos três casos, é mais intenso para tamanhos de grãos menores (da ordem de 62 μm).

Para Chillce [2], o tamanho do grão e a quantidade de massa (figuras 39 e 40) utilizada para cada medida influenciam o resultado do termograma de ATD. Desta forma utilizamos as condições otimizadas para o tamanho do grão e para a quantidade de massa em vidros teluritos, que são: massa entre 40 e 50 mg e tamanho do grão entre 62 e 150 μm . Para Chillce grãos abaixo de 62 μm se unem para formar um grão maior, formando pescoços (figura 41), numa faixa de temperatura que corresponde à queda do sinal de ATD. E para tamanho de grãos superiores a 1000 μm não é possível observar o pico de cristalização, observa-se somente um pseudo-pico numa temperatura menor que a cristalização (figura 39). Para Chillce [2] em relação à figura 39 a queda em 450 °C aumenta à medida que o tamanho do grão diminui, o que indica assim como o pseudo-pico tem uma relação direta com o processo de sinterização. À medida que o tamanho de grão diminui há maior efeito de sinterização que induz maior absorção de calor para unir os grãos,

logo, libera energia reduzindo a energia final do sistema. O pseudo-pico aparece pela inércia do sistema em manter a temperatura de equilíbrio.

Um parâmetro que determina a qualidade de formação vítrea e está diretamente ligado à sua estabilidade térmica ($T_x - T_g$) é o número de Hruby [3], dado pela equação abaixo:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (3.4.1)$$

Figura 38 – Estudo dos efeitos do grão durante ATD do vidro TeZnLiBiCsCl [1].

Figura 39 – Estudo da influência do tamanho do grão no vidro TeWNaErCl e massa de 80 mg [2].

Figura 40 – Estudo da influência da quantidade de massa nas medidas de ATD [2].

Figura 41 – Efeito da sinterização do vidro telurito moído com grãos cujo tamanho é inferior a $62\ \mu\text{m}$ [2].

3.4.1 Referências

- [1] Gorvenia, C. R. E. Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, São Paulo.
- [2] Chilcice, E. F. Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, São Paulo.
- [3] Hruby, A.; Houserova, J. Glass forming region in the Cd-Ge-As ternary system. Czech J. Phys. v. 22, p. 1187-1192, 1972.

3.5 Equipamento experimental de absorção óptica (AO)

Um equipamento de absorção óptica é basicamente composto de várias partes como: fonte, rede de difração, porta-amostra, detectores, monocromadores, etc. Na figura 42 está representado um diagrama simplificado dos principais componentes do espectrofotômetro Cary 500.

Foi utilizado neste trabalho um espectrômetro Varian, modelo Cary 500 de feixe duplo no modo de absorbância, cujos comprimentos de onda variam desde 200

até 3000 nm do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação – LACIFID do Instituto de Física – USP.

As funções básicas da dupla de monocromadores são: dividir a dispersão linear recíproca em duas aberturas para uma dada banda espectral e fazer com que as aberrações sejam canceladas para todos os comprimentos de onda. Existe ainda uma segunda função, no caso da utilização de líquidos com solvente submetido em um feixe e o solvente puro no outro, para medir a quantidade de concentrações de impurezas nas amostras.

Neste aparelho, utiliza-se uma lâmpada de deutério na região do UV e uma lâmpada de quartzo halogênio na região do visível e infravermelho. Quando se efetua a varredura ao longo do intervalo de comprimento de onda de 175 nm a 900 nm, usa-se como detector uma célula fotomultiplicadora e para o intervalo de 900 nm a 2500 nm uma célula fotocondutora de PbS.

As medidas foram efetuadas utilizando o ar como referência, mantendo sempre as mesmas condições do aparelho quanto à geometria e a largura das fendas, posicionando as amostras sempre perpendicularmente à direção do feixe de luz incidente.

Figura 42 - Esquema simplificado de funcionamento do modelo Cary 500.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP utilizando um microscópio eletrônico de transmissão, modelo Philips CM 200 operado a 200 KV.

No microscópio o feixe eletrônico é gerado a partir do grampo de tungstênio do catodo que ao ser aquecido emitirá elétrons que serão acelerados devido à presença do anodo e colimadores pelo cilindro de Wehnelt. O feixe eletrônico divergente criado é focalizado sobre a amostra por meio de duas lentes condensadoras. O feixe é focalizado na posição da amostra em uma mancha pequena que pode variar de 2 a 10 μm de diâmetro. Quando o feixe passa através da abertura da objetiva, é formada a primeira imagem ampliada da amostra. A lente intermediária ampliará a primeira imagem mais duas vezes. A imagem final estará visível sobre o anteparo fluorescente e será registrado na placa fotográfica.

Neste caso para a preparação das amostras foram utilizadas duas situações: na primeira a amostra foi moída e na segunda foi raspada superficialmente. O próximo passo foi diluí-las em água e colocar as partículas sobrenadantes em uma microtela de carbono. As amostras moídas não apresentaram bons resultados.

As partículas metálicas espalham muito mais o feixe de elétrons do que o vidro, de forma que podem ser identificadas pelo contraste claro-escuro das micrografias. A princípio a composição do vidro poderá ser identificada pelo próprio microscópio por meio da técnica denominada espectroscopia de fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDS). Seu funcionamento é baseado no fato de que quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons pertencentes às camadas mais próximas do núcleo do átomo são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para a posição inicial liberam a energia emitida com determinado comprimento de onda no espectro do raio-X, o qual será medido por um detector instalado na câmara de vácuo do MET. É possível distinguir os elementos constituintes da amostra devido ao fato de que elétrons que constituem um átomo possuem energias distintas.

O diâmetro reduzido do feixe de elétrons permite uma determinação da composição de nanopartículas com tamanhos menores que 5 μm .

Vale ressaltar que todos os espectros de EDS apresentam um espectro devido ao cobre, isto ocorre, pois o suporte para microscopia é constituído por este material.

3.7 Medidas de índice de refração linear (IRL)

O feixe de laser acopla luz na amostra vítrea passando através de um prisma com um ângulo de incidência (θ_i), respeitando a condição de casamento de fases entre o vetor de onda de propagação da luz paralelo à base do prisma $kn_p \sin \theta_i$ for igual ao vetor de onda de propagação $kn_v \sin \theta_v$. Devido à relação entre o índice de refração do prisma (n_p) e da amostra (n_v), a luz será refratada ou completamente refletida. O índice de refração é determinado a partir do ângulo para o qual a luz é completamente refletida (ângulo de Brewster). A figura 43 apresenta um esquema simplificado do funcionamento do aparato experimental.

Figura 43 - Esquema simplificado de funcionamento do aparato experimental para as medidas de IRL.

Para efetuar as medidas do IRL das amostras produzidas foi utilizado o equipamento marca Prism Coupler Metricon, modelo 2010 pertencente ao Laboratório de Materiais Vítreos do Instituto Gleb Wataghin, UNICAMP (figura 44).

Este equipamento opera com três lasers nos seguintes comprimentos de onda: 632,8; 1305,4 e 1536 nm. Possui dois prismas que permitem medidas do índice de refração variando entre 1 - 2,4, com incerteza $\pm 0,0005$, sendo o prisma 4443,1 utilizado nas medidas.

O equipamento é constituído por três partes: um módulo óptico, um microcomputador (utilizado para a aquisição dos dados) e um controlador da rotação de ângulo que faz a conexão entre a parte óptica e o microcomputador. O módulo óptico é uma caixa constituída por: lasers, um jogo de espelhos pelo qual a luz é refletida até chegar ao prisma, placas de meia onda para selecionar as polarizações TE e TM; um suporte de acoplamento que contém prisma e fotodetector e um motor para acionar o movimento giratório. O prisma está montado sobre um motor giratório que faz movimentos de rotação.

O feixe do laser incide na base do prisma que está em contato com a amostra vítrea, devido à pressão exercida pelo êmbolo de pressão (devido ao gás de nitrogênio) e reflete a luz dirigindo-a ao fotodetector. Para todas as medidas foi utilizado o modo TE de polarização.

Figura 44 - Equipamento utilizado para as medidas de IRL.

3.8 Curva Varredura Z (VZ)

Para as medidas de VZ foi utilizado o equipamento pertencente ao Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Fluidos Complexos, do Instituto de

Física da USP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto.
Na figura 45 segue o esquema experimental deste equipamento.

Figura 45 – Esquema de montagem da VZ na escala de milissegundos: Ch – chopper; L1-L3 lentes; Df – divisor de feixe; D1 e D2 – detectores; Ir – íris; O – osciloscópio; Mc – microcomputador; – A amostra; Md – microdeslocador [1].

Nesta montagem foram utilizados os seguintes equipamentos:

- 1) um laser contínuo de Nd:YVO₄ (em 532nm), Coherent Verdi V10, com potência incidente de $(125,3 \pm 0,2)$ mW e resolução temporal de 30ms;
- 2) um obturador mecânico – Ch - chopper, marca Stanford Research Systems, modelo SR540. Os pulsos possuem largura temporal $\Delta t \sim 30ms$;
- 3) um conjunto de lentes;
- 4) dois detectores que operam entre 400 – 1100 nm, marca Thorlabs Inc., modelo PDA55. Os detectores utilizados possuem tempo de resposta ≤ 35 ns e área ativa de 13,7 mm²;
- 5) íris com 1mm de diâmetro mínimo, marca Newport Co.;
- 6) microdeslocador Md Newport Co, modelo MTM150PP.1;
- 7) osciloscópio O Tektronix Inc., modelo TDS430S;
- 8) um microcomputador.

Inicialmente o feixe que sai do laser passará pela lente L1 para diminuir o raio do feixe de luz e aumentar a resolução temporal do pulso, a seguir passará pelo obturador mecânico Ch e pela lente L2 para restabelecer o valor original do raio do feixe. Parte do feixe é desviada por meio do divisor de feixe Df para um detector D1 para monitorar as oscilações da intensidade do feixe de luz. A parte restante é focalizada em um ponto (chamado de $z=0$) por meio de uma lente convergente L3 (neste experimento com distância focal de 100 mm).

O feixe de luz atravessa a amostra A, passa pela abertura da íris Ir e incide sobre o detector D2. Após o sinal ser digitalizado por um osciloscópio O e transmitido a um microcomputador Mc para armazenamento, a amostra será deslocada por um microdeslocador Md para a medida de novos dados.

Para as medidas do n_2 térmico foram utilizadas amostras com espessura da ordem de 1 mm. Porém, foram feitos testes anteriores para as medidas do n_2 térmico com diferentes espessuras, sendo que as amostras com espessuras menores que 0,5 mm não apresentaram resultados satisfatórios.

3.8.1 Referências

[1] Soga, D. Estudo de propriedades não-lineares de colóides magnéticos nas escalas de tempo de Mili e Femtossegundos. 2007. Tese (doutorado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.

3.9 Medidas de difração de raio-X (DRX)

Os espectros de difração de raio-X (DRX) das amostras na forma de pó (tamanho do grão de 75 μm) foram obtidos com a utilização de um difratômetro de raio X fabricado pela Rigaku, modelo Rigaku Ultima* Plus pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. Estas análises foram realizadas entre os ângulos 2θ de 10° a 50° ; com fenda de recorte de 10 mm, fenda de espalhamento de 0,3 mm e a fenda de recepção de 0,6 mm; passo de $0,05^\circ$; tempo de aquisição de 5s/passos e a fonte radioativa com alvo de cobre de 1,5418 $\text{\AA}$ ($K\alpha$).

3.10 – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE)

O equipamento de medida de CDTE, pertencente ao Instituto de Física e sob a responsabilidade da Prof. Dra. Ana Regina Blak (figura 46 à esquerda) é constituído de:

1. câmara porta-amostra,
2. válvula para gás (Nitrogênio ultra-seco),
3. tubo de gás de Nitrogênio,
4. válvula de pré-vácuo,
5. bomba mecânica,
6. seletor para alto vácuo,
7. bomba turbo molecular.

A câmara porta-amostra (figura 46 à direita) é constituída de:

- a. eletrodos,
- b. amostra,
- c. termopar,
- d. fios que conectam a tensão à amostra e possibilitam a saída para leitura de corrente.

O sistema é constituído ainda de:

1. um medidor de vácuo, modelo PO31 Micronal (mbar),
2. uma fonte de alta tensão Keithley modelo 248 – High Voltage Supply,
3. um eletrômetro programável da marca Keithley modelo 6517,
4. um controlador de temperatura Eurotherm modelo 2416,
5. um estabilizador de voltagens da TECTROL modelo 3000TVR2F/I,
6. um multímetro digital da marca HEWLETT-PACKARD modelo 3478A,
7. um microcomputador com uma placa de aquisição de dados GPIB da marca KEITHLEY, modelo IEEE-488, a aquisição e tratamento dos dados são feitos pelo software LABVIEW 8 da National Instruments.

Após introduzir a amostra no porta-amostra ligamos o sistema de vácuo e aguardamos em média 12 horas. Antes de efetuar uma medida, selecionamos o pré-vácuo e fechamos a válvula 4. A seguir introduzimos no sistema o Nitrogênio ultra-puro por dois motivos:

1. para melhorar a troca de calor entre o porta-amostra e a amostra evitando a formação de gradientes de temperatura,
2. para evitar a ruptura do dielétrico do ar quando a alta tensão é aplicada.

este processo é repetido 3 vezes.

As medidas de CDTE foram realizadas polarizando as amostras nas condições descritas nas tabelas 27, 28 e 29 durante 3 minutos, a seguir a amostra é resfriada o mais rápido possível, com a ajuda do N₂ líquido, até cerca de 100 K. Este resfriamento possui um perfil de resfriamento exponencial. Em torno de 100 K a tensão é desligada, aguardando-se cerca de trinta minutos para permitir que toda a polarização com mobilidade suficiente relaxe. Em seguida a amostra é curto circuitada por meio do eletrômetro e a amostra é aquecida com uma taxa de 0,1 K/s, mantida inicialmente com a retirada do N₂ líquido, e após aquecendo-se utilizando uma fita térmica. As medidas de CDTE foram efetuadas até a temperatura de 360 K.

Figura 46 – Esquema experimental do equipamento de CDTE (esquerda)
Representação do interior da câmara porta-amostra (direita).

A incerteza nas medidas de CDTE é estipulada a partir de várias medidas da mesma amostra nas mesmas condições experimentais [1], assumindo uma margem de 5% de variação para os valores medidos.

3.10.1 Referências

[1] Parra, R. Uso da técnica de correntes de despolarização termicamente estimuladas para o controle da qualidade de filmes plásticos contendo aditivo antiestático. 1995. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.

3.11 – Termoluminescência (TL)

As curvas de TL foram obtidas utilizando-se uma leitora do tipo Daybreak – 1100 Automated TL System, fabricada por Systems Inc. Daybreak Nuclear and Medical (figura 47) do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação – LACIFID do Instituto de Física – USP. Este equipamento é constituído de: anodos, dinodos, fonte de alta tensão, amplificador, controlador de temperatura, computador, termopar e prancheta de aquecimento (figura 48).

O sistema funciona basicamente com duas funções: aquecimento controlado e detecção de luz. O sistema de aquecimento é constituído de uma prancheta de liga de platina, com uma área de 2,0 x 5,0 cm, alimentada por uma fonte de corrente contínua e controlada por um termopar, do tipo Cr-Al, soldado na parte central e posterior da prancheta e ligado a um controlador de temperatura que é responsável por aplicar tensão ao porta-amostra, quando necessário, para obter uma taxa de aquecimento controlada.

Quanto ao sistema de detecção de luz, os fótons emitidos a partir da amostra aquecida são detectados por uma fotomultiplicadora EMI 9235QA montada sobre uma câmara escura, cujo sinal de saída é transformado em sinal elétrico e enviado ao computador que possui o software TLAPPLIC, desenvolvido pelo fabricante, para obter as curvas TL.

Figura 47 – Leitora do tipo Daybreak – 1100 Automated TL System [1].

Todas as leituras TL foram feitas com um pequeno fluxo de nitrogênio, com a taxa de aquecimento de 10 °C/s e com tamanho do grão entre 180 e 75 µm.

Durante as medidas de TL o processo de aquecimento apresenta emissão de radiação de corpo negro pela prancheta aquecida, para solucionar este problema são usados dois tipos de filtros ópticos: Corning 7-59 e Schott BG-39, que atenuam fótons com comprimento de onda na região do infravermelho próximo e registram emissões na faixa de 300 a 500 nm.

Figura 48 – Esquema de funcionamento da leitora do tipo Daybreak – 1100 Automated TL System [2].

3.11.1 Referências

- [1] Giehl, J. M. Análises espectroscópicas em vidros aluminoboratos de bário dopados com íons de Mn. 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [2] Sullari, H. S. L. Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos pontuais em zirconita. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.

3.12 Radiação Gama

Todas as amostras foram irradiadas à temperatura ambiente e envolvidas em um saco plástico transparente de 10 µm de espessura, com a borda vedada com fita adesiva. As superfícies foram cobertas com placas de acrílico de 3 mm de espessura para manter o equilíbrio eletrônico.

As amostras foram irradiadas no Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN), sendo expostas a uma fonte de Cobalto ^{60}Co (panorâmica), com atividade de $1698,76 \times 10^{10} \text{ Bq}$. A meia vida deste material é de 5261 anos e a fonte permite a irradiação simultânea de várias amostras, já que seu campo de irradiação é de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Na tabela 12 seguem as amostras com a respectiva: dose, taxa de dose, distância e tempo de exposição.

Tabela 12 – Dose de radiação gama aplicada nas amostras.

Amostras	Dose	Taxa de dose	Distância	Tempo de exposição
A ₃ , A ₅	100Gy	186,2 Gy/h	10 cm	32,2 minutos
B ₂ , B ₃ , B ₅ , C ₁	1 kGy	186,2 Gy/h	10 cm	322,2 minutos
A ₃ , A ₅ , B ₂ , B ₃ , B ₅ , C ₁	5 kGy	0,3622 kGy/h	5 cm	13,8 horas
A ₃ , A ₅ , B ₂ , B ₃ , B ₅ , C ₁	15 kGy	0,3622 kGy/h	5 cm	41,4 horas
B ₂ , B ₃ , B ₅ , C ₁	25 kGy	0,3622 kGy/h	5 cm	69 horas
B ₂ , B ₃ , B ₅ , C ₁	50 kGy	0,3622 kGy/h	5 cm	138 horas

3.13 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Para as medidas de RPE (figura 49) foi utilizado o espectrômetro marca Bruker EMX 032T, pertencente ao Instituto de Química, sob a responsabilidade da Prof. Dra. Shirley Schreier. O equipamento é constituído de:

1. uma fonte de microondas operando na banda X, com 9,799 GHz de frequência,
2. um eletroímã,

3. uma cavidade retangular operando no modo TE₁₀₂,
4. um estabilizador de tensão,
5. fonte de alimentação dos circuitos eletrônicos,
6. sistema de refrigeração do equipamento (“chiller”) que refrigera a água do eletroímã,
7. um micro computador e um programa específico para a aquisição de dados (Win EPR).

Para todas as medidas de RPE foram utilizados os mesmos parâmetros descritos na tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros de RPE.

Parâmetros	Valores
Resolução	2048 pontos
Potência de microondas	6,423 mW
Ganho	$2,0 \times 10^3$ ou $2, \times 10^5$
Fase	0 graus
Harmônico	1
Frequência de modulação	100 KHz
Amplitude de modulação	5,0 G
Conversão	81,920 ms
Constante de tempo	163,840 ms
Tempo de varredura	167,772 s
Número de varreduras	1
Campo magnético	3200 G
Largura de varredura	2000 G

As amostras foram colocadas em tubo de quartzo fundido, com diâmetro interno de 3 mm, posicionados no centro da cavidade.

Os resultados das medidas foram normalizados pela massa e as respectivas massas de cada amostra seguem na tabela 14.

Para evitar erros sistemáticos medimos a posição da linha do DPPH e determinamos o desvio do campo magnético por meio da comparação do valor de g calculado.

Figura 49 – Espectrômetro de RPE.

Tabela 14 – Massas das amostras medidas por RPE.

Amostra	Massa (g)
B ₂	0,4062
B ₃	0,2100
B ₅	0,3395
C ₁	0,3536

3.14 Medidas de densidade utilizando método baseado no princípio de Arquimedes

As medidas de densidade foram realizadas no Laboratório de Produção de Materiais Vítreos do Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica (CePOF) do Instituto Gleb Wataghin da UNICAMP, com a colaboração do Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa.

As medidas de densidade dos materiais vítreos foram realizadas utilizando o método de Arquimedes. Para o experimento foram utilizados os seguintes materiais:

- 1) uma balança com precisão de 0,0001 g;

- 2) água destilada;
- 3) um suporte, um gancho com um copinho em uma das extremidades (contendo um furo) e uma superfície cilíndrica com a parte superior aberta, sendo todos os materiais em vidro;
- 4) uma pinça para manipular a amostra.

Inicialmente a amostra foi colocada sobre a balança para a determinação de sua massa (m_a), a seguir a amostra foi retirada, sobre o prato da balança foi colocado um suporte de vidro e sobre a região branca da figura 50 foram fixados suportes de vidro e sobre eles um cilindro contendo água destilada. Nesta posição a balança foi zerada. Com a ajuda de uma pinça a amostra foi introduzida dentro do “copinho”, descrito anteriormente, e imersa na água destilada. Nesta fase do experimento a balança registrou a massa aparente da amostra (m_{ap}).

Como o sistema está em equilíbrio:

$$m_a g - E_e = m_{ap} g, \quad (8.13.1)$$

em termos da densidade, teremos:

$$\rho_a = \left(\frac{m_a}{m_a - m_{ap}} \right) \rho_l, \quad (8.13.2)$$

onde ρ_a é a densidade da amostra, E_e é o empuxo e $\rho_l = 1 \frac{g}{cm^3}$ é a densidade da água destilada.

Figura 50 – Imagem real do sistema para medida da densidade usando o método baseado no princípio de Archimedes.

3.15 Forno para polarização eletrotérmica (FPE) (montagem e procedimento)

O objetivo inicial do projeto de doutoramento consistia na produção de um forno para a polarização eletro térmica (FPE) e geração do harmônico de segunda ordem (GHS) nos materiais descritos na tabela 10. A construção do forno foi realizada com sucesso, apesar dos esforços não obtivemos nenhum material dobrador de frequências com o material estudado. Vale ressaltar que não foi realizada nenhuma experiência que reproduzisse fielmente um material cuja literatura já houvesse reportado. Achamos interessante incluir neste trabalho a construção deste.

Com a finalidade de contenção de custos e aprimoramento do processo de GHS optamos em produzir um forno com uma série de cerâmicas especiais responsáveis pela isolamento térmica e elétrica do sistema, estas cerâmicas foram produzidas pela empresa Engecer e projetadas pelo engenheiro elétrico Paulo Zippert.

O FPE (figura 51) foi produzido pelo engenheiro Paulo Zippert da empresa Lujoj Ltda, sob a supervisão dos físicos Júlia Maria Giehl e Walter Maigon Pontuschka, sendo constituído de:

- uma fonte de alta tensão DC com entrada de 220 V e com limite de saída 5,8 KV, a fonte foi projetada com um limitador de corrente de 1 mA, para evitar possíveis acidentes e danos;
- um controlador de temperatura com uma incerteza de $\pm 5\%$;
- um sistema de aquecimento com um limite de 500 °C por 6 horas;
- um sistema de cerâmicas responsável pela isolamento térmica e elétrica;
- uma ponta de prova de alta tensão utilizada para calibrar as medidas da fonte de alta tensão (redução de 1/1000);
- um sistema de eletrodos, catodo e anodo com diâmetro de 6 mm cada, acoplados as cerâmicas. Na figura 52 temos a vista do eletrodo inferior e a cavidade de cerâmica no qual será colocada a amostra. Na figura 53 temos a vista do eletrodo superior.

A amostra é colocada entre duas placas de mica de cerca de 0,15 mm, ou duas placas de Ulten de mesma espessura (figura 54).

O processo de polarização eletro térmica (PE) consiste em esperar cerca de 50 minutos para que a temperatura pré-determinada estabilize, a seguir liga-se a alta tensão estipulada em um tempo pré-determinado (baseado na literatura [1-3]), estas condições variam conforme o material utilizado. Transcorrido o tempo pré-determinado verificamos que a corrente medida no sistema não estabilizava em torno de 0,6 μA (conforme reportado por Quintero Rojas [4]), verificamos uma instabilidade, ora aumentando, ora diminuindo de intensidade. Dando continuidade ao teste, desligamos o aquecimento do forno e ligamos um ventilador em frente ao forno para que o resfriamento ocorra mais rápido. Esperamos até o sistema atingir a temperatura de 45°C com a tensão aplicada para que o efeito permaneça gravado na amostra. Todas as tentativas de polarizar as amostras foram feitas sem controle de atmosfera.

Figura 51 – Foto do forno para polarização eletrotérmica.

Figura 52 – Foto do forno para polarização eletrotérmica onde aparece em detalhe o eletrodo inferior e a superfície onde é colocada a amostra.

Figura 53 – Foto do eletrodo superior fora do forno.

Figura 54 – Mica e Ulten utilizados.

3.15.1 Referências

- [1] Narazaki, A.; Tanaka, K.; Hirao, K.; Soga, N. Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses. J. Appl. Phys., v. 85, n. 4, p. 2046-2051, 1999.
- [2] Tanaka, K.; Narazaki, A.; Hirao, K.; Soga, N. Optical second harmonic generation in poled MgO-ZnO-TeO₂ and B₂O₃-TeO₂ glasses. J. Non-Cryst. Solids, v. 203, p. 49-54, 1996.
- [3] Tanaka, K.; Narazaki, A.; Yonezaki, Y.; Hirao, K. Poling-induced structural change and second-order nonlinearity of Na⁺ doped Nb₂O₅-TeO₂ glass. J. Phys.: Condens. Matter., v. 12, n. 30, L513-518, 2000.
- [4] Quintero Rojas, G. A. Polarização Eletrotérmica de Vidros e Fibras Ópticas. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Capítulo 4

4. Resultados experimentais e discussões

4.1.1 Análise térmica diferencial (ATD)

A seguir temos dois termogramas da amostra A_2 , um na forma monolítica (figura 55) e outro em pó com tamanho de grão de $75\ \mu\text{m}$ e massa de $40\ \text{mg}$ (figura 56) para demonstrar o fenômeno endotérmico da sinterização das partículas de vidro, para mostrar que os dois “supostos” picos de fusão ocorrem em ambos os casos como descrito na seção 3.4.

Na figura 55 temos uma banda endotérmica referente à T_g em 370°C , um pico exotérmico referente a T_x em 476°C e dos picos endotérmicos referente a T_f em 673 e 743°C .

Figura 55 - Termograma ATD da amostra A_2 na forma monolítica.

Na tabela 15 seguem os resultados dos termogramas das medidas de T_g , T_x e T_f de todas as amostras. Para a obtenção destes resultados foram utilizadas amostras na forma de pó com tamanho de grão de $75\ \mu\text{m}$, massa de $40\ \text{mg}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

De acordo com os resultados de ATD (tabela 15), os vidros com nióbio (série A) apresentaram uma T_g mais alta. Isto indica que a adição de nióbio torna as

ligações atômicas desses vidros mais fortes e, portanto, para que a relaxação estrutural ocorra, é necessário fornecer a esses materiais uma energia maior.

Figura 56 - Termograma ATD da amostra A₂ em pó.

Como descrito anteriormente na seção 3.4, quanto maior o H_r , menor é a tendência do vidro se cristalizar durante o resfriamento e maior a sua estabilidade térmica contra a vitrificação. Os vidros da série A não demonstraram nenhum efeito da maior adição de AgNO_3 na rede vítrea.

Para a série B com a adição de uma quantidade razoável de AgNO_3 (~5 mol%), diminuiu significativamente a temperatura de cristalização (tabela 15) e, conseqüentemente, com a diminuição do número de Hruby temos uma facilidade maior de cristalização. Observou-se experimentalmente que parte da amostra B₅ que não sofreu pressão no momento em que o vidro foi vertido apresentou-se leitosa, pois o resfriamento foi neste caso mais lento o suficiente para que ocorra a cristalização. Com a finalidade de constatar se ocorreu cristalização foi feita a medida de DRX (seção 4.6).

Ao comparar a estabilidade da amostra B₃ em relação a C₁ observa-se que a presença de Zn aumentou drasticamente a constante de Hruby da amostra B₃. A causa provável é de que o íon Zn^{2+} , ao ocupar uma posição de íon modificador da rede vítrea, coordenado com cerca de 6 íons vizinhos de oxigênio, tende a produzir

uma superposição do tipo σ entre os orbitais d do íon Zn^{2+} e os orbitais do tipo p do oxigênio, dando origem ao caráter parcialmente covalente em uma nova unidade estrutural modificadora da rede vítrea próxima à de um octaedro estabilizando, assim, a estrutura da rede contínua aleatória do vidro. Esta interpretação é consistente com a verificação de Burger e colaboradores [1] da existência da ordem de curto alcance nos vidros ZnO por meio da difração de nêutrons, absorção no infravermelho e espectroscopia Raman. Shimizugawa e colaboradores [2], utilizando radiação de luz síncroton, ao estudar a estrutura de vidros $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ com base no EXAFS do nível k do Te, indicaram que as distâncias interatômicas nos sítios axiais entre Te e O decresceram de 0,208 para 0,199 nm para concentrações crescentes de ZnO, enquanto as distâncias nos sítios equatoriais permaneceram constantes.

Tabela 15 – Resultados das medidas de análise térmica diferencial.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_f (°C)	$T_x - T_g$	H_r
A ₂	345	458	663	113	$0,55 \pm 0,02$
A ₃	376	479	663	103	$0,56 \pm 0,02$
A ₄	372	471	660	99	$0,52 \pm 0,02$
A ₅	359	460	662	103	$0,51 \pm 0,02$
B ₂	256	417	491	161	$2,18 \pm 0,02$
B ₃	256	404	490	148	$1,72 \pm 0,02$
B ₅	243	368	485	125	$1,07 \pm 0,02$
C ₁	257	314	351	57	$0,61 \pm 0,02$

4.1.2 Referências

- [1] Burger, H.; Kneipp, K.; Hobert, H.; Vogel, W.; Kozhukharov, V.; Neov, S. Glass formation, properties and structure of glasses in the $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ system. J. Non-Cryst. Solids, v. 151, p. 134, 1992.
- [2] Shimizugawa, Y.; Maeseto, T.; Inoue, S.; Nukui, A. Structure of $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ glasses by RDF and Te, Zn K EXAFS. Phys. Chem. Glasses, v. 38, n. 4, p. 201, 1997.

4.2 Absorção óptica (AO)

4.2.1 Absorção óptica (AO) sem tratamento térmico posterior

Devido à alta transparência na região do visível e do infravermelho em vidros teluritos se observa inicialmente a viabilidade para as medidas do índice de refração não linear.

O espectro do coeficiente de absorção versus o comprimento de onda para as amostras da série A segue na figura 57, da série B na figura 58 e da amostra C₁ na figura 59, na região do visível e infravermelho.

Na figura 60 segue a determinação pelo método de Jan Tauc [1] da energia gap óptico para uma transição indireta.

Figura 57 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda das amostras A₂, A₃, A₄ e A₅ recozidas a 320°C.

Figura 58 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda das amostras B_2 , B_3 e B_5 .

Figura 59 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda da amostra C_1 .

Figura 60 – Espectro $(\alpha hv)^{1/2}$ versus hv para a determinação da energia do gap óptico para uma transição indireta permitida.

Na tabela 16 seguem os valores das energias dos E_g de cada amostra para uma transição permitida direta e indireta. Os resultados foram obtidos de maneira análoga à da figura 60, para uma transição permitida indireta (seção 2.3.4 e apêndice A.2). Os resultados sugerem que dentro do intervalo de incerteza as amostras da série A não apresentam diferenças significativas de energia do gap óptico e conferem com os resultados de Prakash e colaboradores [2] e Berthereau e colaboradores [3] para os vidros com estequiometria próxima. Já as amostras da série B apresentam uma pequena diferença sugerindo que a introdução da prata provoca uma diminuição da E_{opt} (amostra B₅) como ocorre nas amostras de Terashima et al [4] no vidro à base de $B_2O_3 - Ag_2O$.

Prakash e colaboradores [2] encontraram a energia da cauda de Urbach $\Delta E = (0,174 \pm 0,001)$ eV para a amostra com estequiometria $(10 Na_2O-xNb_2O_5-(90-x) TeO_2)$ mol% e $x=10$ (mais próxima de nossa estequiometria em relação à quantidade de Nb_2O_5). Para ΔE encontrada nestes vidros sugere-se que os defeitos são mínimos. Ao contrário do que ocorre em outros vidros óxidos uma adição de Nb^{5+} à matriz vítrea $10 Na_2O- 90 TeO_2$ apresenta uma redução no gap óptico e nas caudas de Urbach e um aumento da densidade do vidro. O cálculo das energias de Urbach para a amostra A₃ revelou uma energia menor de $\Delta E = (0,105 \pm 0,001)$ eV do que a amostra de Prakash e colaboradores [2], isto ocorreu devido ao fato que a amostra

A₃ apresentou menor quantidade de Na₂O (é conhecido que este elemento alcalino introduz mais defeitos a rede vítrea, devido à quebra da cadeia covalente produzindo maior quantidade de oxigênios terminais).

Nas figuras 61 e 62 segue-se uma ilustração da região B na qual a reta coincide com o espectro, com o qual foram efetuados os cálculos de ΔE . A variação de ΔE para as amostras da série A e B segue um padrão de comportamento para a primeira dopagem de prata, ou seja, temos uma energia menor do que a amostra sem dopagem. A seguir, para a série A, temos um crescimento não monotônico com a adição do dopante (os dados estão expostos na tabela 16).

Os resultados das energias de Urbach são válidos para regiões muito pequenas e sua variação com o aumento de prata podemos afirmar que se referem a sistemas complexos ainda não bem compreendidos, já que o esperado seria um crescimento monotônico com a adição de prata na matriz vítrea (espera-se que a prata introduza defeitos na estrutura vítrea de modo análogo aos demais elementos modificadores da rede).

Vale ressaltar que o tema das energias para a cauda de Urbach não é um assunto inteiramente explicado, havendo várias propostas teóricas apresentadas. Alguns autores como Toyozawa (1959) [5], Mahr (1963) [6], Mahan (1966) [7] e Keil (1966) [8] atribuem a participação de bandas excitônicas ao decaimento exponencial da cauda de Urbach. Outros autores como Redfield (1963) [9] e Dexter (1967) [10] atribuíram o alargamento presente da cauda de Urbach à ação do campo elétrico local conhecido como efeito Franz-Keldysh. Por último, outros autores como Dow and Hopfield (1972) [11] e Redfield (1970) [12] atribuem o citado alargamento ao campo elétrico local com a simultânea presença de uma linha excitônica.

As amostras irradiadas com raios gamma com diferentes doses não apresentaram nenhuma banda de absorção. Vidros aluminoboratos dopados com prata [13] apresentaram um centro em 296 nm que cresceu com o aumento da radiação, já vidros fosfatos [14] apresentaram um pico em 340 nm.

Tabela 16 – Energias do gap óptico de cada amostra.

Amostra	$E_{\text{opt}}^{\text{d}}$ (eV)	$E_{\text{opt}}^{\text{i}}$ (eV)	ΔE (meV)
A ₂	$3,14 \pm 0,03$	$2,93 \pm 0,03$	$101,0 \pm 1,0$
A ₃	$3,10 \pm 0,03$	$2,87 \pm 0,03$	$105,0 \pm 1,0$
A ₄	$3,06 \pm 0,03$	$2,85 \pm 0,03$	$112,0 \pm 1,0$
A ₅	$3,09 \pm 0,03$	$2,84 \pm 0,03$	$110,0 \pm 1,0$
B ₂	$3,63 \pm 0,03$	$3,83 \pm 0,03$	$146,0 \pm 2,0$
B ₃	$3,34 \pm 0,03$	$3,59 \pm 0,03$	192 ± 4
B ₅	$2,40 \pm 0,03$	$2,66 \pm 0,03$	330 ± 4
C ₁	$2,95 \pm 0,03$	$2,76 \pm 0,03$	300 ± 5

Figura 61 – Espectro do logaritmo natural do coeficiente de absorção da série de amostras A em função da energia.

Figura 62 – Espectro do logaritmo natural do coeficiente de absorção da amostra A₂ em função da energia para ilustrar a região B da margem da banda de condução.

4.2.2 Absorção óptica (AO) das amostras sem recozimento e com posterior tratamento térmico

Com o objetivo de investigar as condições da nossa matriz vítrea dopada com AgNO₃ desenvolver a formação de nanopartículas de prata decidimos executar uma série de tratamentos térmicos.

A amostra A₃ não apresentou nenhuma diferença após o tratamento térmico (figura 63), já a amostra A₄ apresentou um maior coeficiente de extinção. Se considerarmos que o coeficiente de extinção é composto do coeficiente de absorção e do espalhamento e que o coeficiente de absorção da amostra A₄ é desprezível, podemos considerar que essa amostra, tratada termicamente, apresenta um maior espalhamento da luz para comprimentos de onda no intervalo da medida.

As amostras B₂, B₃ e B₅ não apresentaram nenhuma banda de absorção antes do tratamento térmico (figura 58).

A seguir as amostras foram tratadas termicamente em temperaturas acima da T_g em atmosfera ambiente. Na figura 64 (à esquerda) segue o espectro da evolução

da banda de absorção em 446, 455 e 466 nm; atribuída à ressonância de plasmons da prata, com tratamentos térmicos de 270°C, 290°C e 310°C com duração de 2 horas, referente à amostra B₂, dopada com menor quantidade de prata (0,5 mol% de AgNO₃). Podemos observar que com o aumento da temperatura de tratamento, a banda cresceu e apresentou um deslocamento para o vermelho, característico de um sistema de nanopartículas sendo depositado, com partículas aumentando em tamanho, o que concorda com os resultados da literatura [15], enquanto que a largura da banda (largura à meia altura (FWHM)) diminuiu de (117 ± 1) nm para (99 ± 9) nm e (63,7 ± 1,5) nm tabela 17.

Para a amostra B₅ (vide fig. 64 à direita) dopada com uma maior quantidade de prata (5 mol% de AgNO₃), o tratamento térmico a 270 °C e 290 °C por 2 horas produziu uma discreta redução da intensidade do pico e, portanto, do número de partículas, indicando que ocorreu ou uma dissolução ou então um agrupamento, já nesta fase do tratamento térmico. Em comparação com a amostra B₂ a banda de plasmons apresentou um desvio para o vermelho, não ocorrendo mudanças significativas entre as temperaturas de 270 °C e 290 °C. Quanto a FWHM é observada uma redução na largura de banda com o aumento da temperatura de (178 ± 3) nm para (161 ± 7) nm (ver tabela 17).

Submetemos a amostra B₅ a um polimento após termos eliminado a presença da banda de AO da ressonância de plasma da prata e verificamos o desaparecimento da banda em 480 nm, conforme indicado na figura 65, de onde concluímos que as nanopartículas de prata se formaram sobre a superfície.

Pela localização da banda de plasmons e por meio da comparação com a literatura (seção 2.4) cogitamos que a forma das nanopartículas é esférica. Para confirmar a forma e o tamanho das nanopartículas criadas, um estudo de sua morfologia foi efetuado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), como será apresentado na próxima seção.

Figura 63 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda das amostras A_3 e A_4 , ambas tratadas a 400°C por duas horas.

Figura 64 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda da amostra B_2 (esquerda) e B_5 (direita) com diferentes tratamentos térmicos.

Figura 65 – Espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda da amostra B_5 tratada termicamente a 290°C por 2 horas e após com um polimento posterior.

Tabela 17 - Valores da largura a meia altura das amostras B_2 e B_3 tratadas com diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura	Largura a meia altura
B_2	270°C	117 ± 18
	290°C	98 ± 9
	310°C	$63,7 \pm 1,5$
B_3	270°C	178 ± 3
	290°C	161 ± 7

Segundo Houde-Walter e colaboradores [16, 17] a interdifusão dos cátions nos vidros é fortemente dependente da concentração de NBO's.

Considerando uma amostra tratada termicamente teremos os seguintes efeitos:

- a) a degeneração da rede vítrea mediante a quebra das ligações covalentes do NBO's e a liberação de um oxigênio, para cada ligação quebrada (figura 66a);
- b) o oxigênio liberado doa um elétron à prata segundo a reação $Ag^+ + O^{-2} \rightarrow Ag^0 + O^-$ (figura 66 b);
- c) o oxigênio O^- passa a ocupar uma posição intersticial compensando carga com a vacância de oxigênio formada durante a fusão do vidro. Após posteriores tratamentos térmicos as nanopartículas de prata metálica poderão criar um filme sobre a superfície da amostra pela aglomeração e nucleação do Ag^0 (figura 66 c);
- d) o NBO cuja carga anteriormente fora compensada pelo Ag^+ passa a ter a sua carga compensada pela vacância de oxigênio mais próxima (figura 66 c).

Figura 66 – Modelo para formação de nanopartículas de prata.

4.2.3 Referências

- [1] Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. New York U. K. Plenum Pres, 1974.
- [2] Prakash, G. V.; Rao, D. N.; Bhatnagar, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. Solid State Comm., v. 119, p. 39-44, 2001.
- [3] Berthereau, A.; Le Luyer, Y.; Olazcuaga, R.; Le Flem, G.; Couzi, M.; Canioni, L.; Segonds, P.; Sarger, L.; Ducasse, A. Nonlinear optical properties of some tellurium (IV) oxide glasses. Mat. Res. Bul., v. 29, n. 9, p. 933-941, 1994.
- [4] Terashima, K.; Kim, S. H; Yoko, T. Nonlinear optical properties of B₂O₃-based glasses: M₂O-B₂O₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Ag) binary borate glasses. J. Am. Ceram. Soc., v. 78, n. 6, p. 1601-1605, 1995.
- [5] Toyozawa, Y. Prog. Theor. Phys. Suppel., v. 12, p. 111, 1959.
- [6] Mahr, H. Absorption Band Shape and Urbach's Rule of Localized Excitons. Phys. Rev., v. 132, p. 1880-1884, 1963.
- [7] Mahan, G. D. Phonon-Broadened Optical Spectra: Urbach's Rule. Phys. Rev., v. 145, p. 602-608, 1966.
- [8] Keil, T. H. Theory of the Urbach Rule. Phys. Rev., v. 144, p. 582-587, 1966.
- [9] Redfield, D. Effect of Defect Fields on the Optical Absorption Edge. Phys. Rev., v. 130, p. 916-918, 1963.
- [10] Dexter, D. L. Interpretation of Urbach's Rule. Phys. Ver. Lett., v. 19, p. 1383-1385, 1967.
- [11] Dow, J. D.; Hopfield, J. J. Effective-impurity model of optical absorption edges. J. Non-cryst. Solids, v. 8-10, p. 664-669, 1972.
- [12] Dow, J. D., Redfield, D. Electroabsorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge. Phys. Rev. B, v. 1, p. 3358-3371, 1970.
- [13] Ghosh, A. K. Optical properties of electron and hole traps in Ag-doped aluminoborate glass. J. Phys. Chem. Solids, v. 30, p. 2385-2394, 1969.
- [14] Schulman, J. H.; Shurcliff, W.; Ginther, R. J.; Attix, F. Radiophotoluminescence dosimetry system of the U. S. Navy. Nucleonics, v. 11, p. 52, 1953.
- [15] Blondeau, J. Ph.; Catan, F.; Andreazza-Vignolle, C.; Sbai, N. Plasmon resonance and clustering of silver nanoclusters embedded in glass. Plasmonics, v. 3, n. 2, p. 65-71, 2008.

[16] Houde-Walter, S. N.; Inman, J. M.; Dent, A. J.; Greaves, G. N. Sodium and silver environments and iron-exchange processes in silicate and aluminosilicate glasses. *J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 9330-9336, 1993.

[17] Messerschmidt, B.; McIntyre, B. L.; Houde-Walter, S. N. Desired concentration-dependent ion exchange for micro-optic lenses. *Applied Opt.*, v. 35, n. 28, 5670-5676, 1996.

4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS)

As micrografias obtidas a partir das amostras moídas não se apresentaram úteis para a identificação de nanopartículas de prata. As imagens das nanopartículas de prata que foram raspadas da superfície da amostra B₂ tratada termicamente em diferentes temperaturas e mesmo tempo de tratamento (2 h) consta na figura 67. A forma aproximadamente esférica das partículas precipitadas na amostra B₂ é consistente com a banda de AO em $\lambda \approx 446,455$ e 466 nm (vide figura 64 à esquerda). As nanopartículas precipitadas na superfície da amostra B₂ à temperatura de 270°C durante 2 horas (figura 67 à esquerda) apresentam uma forma aproximadamente esférica, com o tamanho variando de 0,5 a 8 nm e com diâmetro médio de (5 ± 1) nm. Nesta micrografia foi possível obter as nanopartículas isoladas da matriz vítrea. Entretanto, após o tratamento térmico da amostra B₂ a 290°C por 2 horas, observou-se a presença de nanopartículas superficiais bem distribuídas com diâmetro médio de (7 ± 1) nm, conforme mostrado na figura 67 (centro), vale ressaltar que o tamanho das partículas foi bastante disperso variando desde 2 a 19 nm. Quando a amostra B₂ foi submetida a um tratamento térmico a 310°C por 2 horas (figura 67, à direita), o tamanho médio das nanopartículas decresceu para (13 ± 1) nm e variou de 4 a 26 nm.

Na figura 68, 69 e 70 temos o espectro de EDS da amostra B₂ tratada termicamente, respectivamente, a 270°C, 290°C e 310°C durante o período de duas horas cada. O pico em CuL pertence ao porta-amostra de cobre utilizado.

Na figura 68 é possível observar a presença dos picos referentes às nanopartículas de prata, zinco na camada K e de oxigênio. Devido à pequena

quantidade de Te é possível confirmar que as nanopartículas encontram-se praticamente isoladas da matriz vítrea. Já na figura 69 observamos uma quantidade superior de Ag e Te na camada L e na figura 70 uma quantidade ainda maior de Te provando que o pedaço analisado possuía mais matriz vítrea.

Figura 67 – Micrografias da amostra B_2 tratada a 270°C por duas horas (esquerda), a 290°C por duas horas (central) e a 310°C por duas horas (direita).

Figura 68 – Espectro de EDS da amostra B_2 tratada a 270°C por 2 horas.

Figura 69 – Espectro de EDS da amostra B_2 tratada a 290°C por 2 horas.

Figura 70 – Espectro de EDS da amostra B_2 tratada a 310°C por 2 horas.

A amostra B_5 , dopada com 5 mol% de AgNO_3 , tratada termicamente a 270°C por 2 horas (vide figura 71 à esquerda) apresentou partículas aproximadamente esféricas, com diâmetro médio de (9 ± 1) nm, formando inclusive aglomerados. Após tratamento a 290°C por 2 horas, foram observados precipitados isolados, assim como também aglomerados, o tamanho médio das nanopartículas é de aproximadamente (17 ± 1) nm (vide figura 71 à direita). Não foram encontradas partículas no interior da matriz vítrea da amostra B_5 , a parte preta da micrografia representa a matriz vítrea.

Nas figuras 72 e 73 temos os espectros de EDS da amostra B_5 tratada durante duas horas nas temperaturas de 270°C e 290°C . Ambos espectros revelaram a presença de Zn, Te e as nanopartículas de prata. Como esperado a figura 73 revelou uma maior quantidade de Te, já que observamos a matriz vítrea nesta micrografia.

Figura 71 – Micrografias da amostra B_5 tratada a 270°C por duas horas (esquerda) e a 290°C por duas horas (direita).

Figura 72 – Espectro de EDS da amostra B_5 tratada a 270°C por 2 horas.

Figura 73 – Espectro de EDS da amostra B_5 tratada a 270°C por 2 horas.

4.4 Índice de refração linear (IRL) experimentais e discussões dos cálculos obtidos a partir dos resultados

Os valores do índice de refração linear encontrados nos vidros teluritos à base de nióbio são maiores do que aos dos vidros fluoretos, silicatos e fosfatos, sendo próximos aos dos vidros calcogenetos; mas ligeiramente inferiores aos do vidro telurito puro e de outros vidros teluritos binários [1].

As medidas foram repetidas com diferentes polimentos, para comprimentos de onda entre 630 nm e 1540 nm, e os resultados das amostras com melhor polimento seguem na tabela 18 e 19 em que verificamos que o índice de refração decresce com o aumento da frequência. Este comportamento está de acordo com a teoria clássica e quântica (capítulo 2 e apêndice A.1) que nos diz que o índice de refração em relação à frequência cresce para baixas frequências (inferiores ao UV); próximo das frequências de ressonância (UV), a dispersão torna-se anômala, ou seja, o índice de refração decresce com o aumento da frequência.

Tabela 18 – Comprimento de onda versus índice de refração medido.

$\lambda(\text{nm})$	n amostra A ₂	n amostra A ₃	n amostra A ₄	n amostra A ₅
632,8	$2,1705 \pm 0,0018$	$2,1701 \pm 0,0013$	$2,1707 \pm 0,0005$	$2,1732 \pm 0,0005$
1305,4	$2,1076 \pm 0,0017$	$2,1073 \pm 0,0008$	$2,1073 \pm 0,0005$	$2,1103 \pm 0,0005$
1536	$2,1006 \pm 0,0015$	$2,1003 \pm 0,0012$	$2,1010 \pm 0,0005$	$2,1034 \pm 0,0005$

Tabela 19 – Comprimento de onda versus índice de refração medido.

$\lambda(\text{nm})$	n amostra B ₂	n amostra B ₃	n amostra C ₁
632,8	$1,9119 \pm 0,0005$	$1,9093 \pm 0,0005$	$2,0461 \pm 0,0005$
1305,4	$1,8727 \pm 0,0005$	$1,8712 \pm 0,0005$	$1,9933 \pm 0,0005$
1536	$1,8681 \pm 0,0005$	$1,8668 \pm 0,0005$	$1,9874 \pm 0,0005$

O índice de refração linear no comprimento de onda de 632,8 nm para as amostras A₂, A₃, A₄ e A₅ vale respectivamente $2,1705 \pm 0,0018$, $2,1701 \pm 0,0013$, $2,1707 \pm 0,0005$, $2,1732 \pm 0,0005$; demonstrando que não é sensível à adição de pequenas quantidades de prata. Nasu e colaboradores [2] obteve 2,18 no mesmo comprimento de onda, para a amostra 10Nb₂O₅-10TiO₂-80TeO₂. Isto ocorre porque esse vidro apresenta maior quantidade de metais pesados, o que contribui para um aumento no índice de refração linear. Já as amostras da série B apresentaram o índice de refração linear menor devido justamente à troca do elemento pesado (Nb₂O₅) por ZnO.

Comparando os resultados de Kim e colaboradores [3] das matrizes vítreas (10Nb₂O₅. 90TeO₂) mol% e (20Nb₂O₅. 80TeO₂) mol% para o comprimento de onda de 633 nm encontramos os índices de refração de 2,172 e 2,182, o que concorda com os valores encontrados para a série A.

Nas amostras da série B a adição de prata evidenciou um sensível aumento do índice de refração linear (tabela 19) entre as amostras B₂ e B₃. Não foi possível medir o índice de refração da amostra B₅.

A amostra C₁ apresentou um índice de refração de $2,0461 \pm 0,0005$ no comprimento de onda de 632,8 nm, sendo este valor mais elevado comparado a amostra B₃ para o mesmo comprimento de onda. Isto ocorreu devido a adição de TeO₂ em substituição ao ZnO.

Os índices de refração ordinário das amostras A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, B₂, B₃ e C₁ medidos para os comprimentos de onda de 632,8, 1305,4 e 1536 nm diferem entre si devido à dispersão, cujo comportamento foi explicado por um número de modelos, tais como as equações de dispersão e absorção de Kramers-Krönig, modelo de Drude-Lorentz, aproximação de Cauchy e Sellmeier. Após efetuarmos os ajustes utilizando estes vários modelos verificamos que o de Sellmeier apresentou os resultados dos parâmetros mais consistentes com a literatura, como o número de Abbé v_d e o índice de refração não linear n_2 , calculado a partir v_d .

A equação de Sellmeier é dada pela expressão:

$$n(\lambda) = \left(1 + \sum_j \frac{S_j \lambda^2}{\lambda^2 - M_j} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.4.1)$$

em que são S e M os coeficientes de Sellmeier.

Para estimar o valor do índice de refração em determinados comprimentos de onda não disponíveis foi utilizada a equação 4.4.1. Os resultados seguem nas tabelas 20 e 21.

Tabela 20 – Resultados do índice de refração linear calculados por meio da equação de Sellmeier.

$\lambda(\text{nm})$	n amostra A ₂	n amostra A ₃	n amostra A ₄	n amostra A ₅
486,1	$2,2370 \pm 0,0006$	$2,2365 \pm 0,0006$	$2,2370 \pm 0,0005$	$2,2396 \pm 0,0006$
532	$2,2092 \pm 0,0006$	$2,2088 \pm 0,0006$	$2,2093 \pm 0,0005$	$2,2119 \pm 0,0006$
587,6	$2,1851 \pm 0,0006$	$2,1847 \pm 0,0006$	$2,1853 \pm 0,0005$	$2,1877 \pm 0,0006$
656,3	$2,1642 \pm 0,0006$	$2,1638 \pm 0,0006$	$2,1644 \pm 0,0005$	$2,1669 \pm 0,0006$
1064	$2,1153 \pm 0,0006$	$2,1150 \pm 0,0006$	$2,1157 \pm 0,0005$	$2,1181 \pm 0,0006$

Tabela 21 – Resultados do índice de refração linear calculados por meio da equação de Sellmeier.

$\lambda(\text{nm})$	n amostra B ₂	n amostra B ₃	n amostra C ₁
486,1	$1,9523 \pm 0,0006$	$1,9485 \pm 0,0005$	$2,1043 \pm 0,0006$
532	$1,9356 \pm 0,0006$	$1,9323 \pm 0,0005$	$2,0807 \pm 0,0006$
587,6	$1,9209 \pm 0,0006$	$1,9181 \pm 0,0005$	$2,0602 \pm 0,0006$
656,3	$1,9080 \pm 0,0006$	$1,9056 \pm 0,0005$	$2,0423 \pm 0,0006$
1064	$1,8775 \pm 0,0006$	$1,8759 \pm 0,0005$	$2,0005 \pm 0,0006$

Com a finalidade de obter alguns parâmetros físicos como energia média do oscilador (equação (2.2.1.18)), energia de dispersão (equação (2.2.1.19)), constante dielétrica (equação (2.2.1.21)) e susceptibilidade linear foi realizado um ajuste linear a partir dos dados experimentais, utilizando o método de Wemple [4]. As equações com os respectivos ajustes e as grandezas seguem na tabela 22 e 23.

Tabela 22 – Cálculo de E_0 e E_d utilizando o método de Wemple.

Amostra	Equação	$\lambda(\text{nm}), X(\text{eV}), n_{\text{cal}}$			$E_0(\text{eV})$	$E_d(\text{eV})$
A ₂	$Y = -0,0073X + 0,2974$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$6,38 \pm 0,08$	$21,46 \pm 0,28$
		632,8	3,8400	$2,1708 \pm 0,0029$		
		1305,4	0,9023	$2,1068 \pm 0,0013$		
		1536,0	0,6517	$2,1017 \pm 0,0013$		
A ₃	$Y = -0,0072X + 0,2975$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$6,43 \pm 0,09$	$21,61 \pm 0,29$
		632,8	3,8400	$2,1693 \pm 0,0027$		
		1305,4	0,9023	$2,1063 \pm 0,0013$		
		1536,0	0,6517	$2,1012 \pm 0,0013$		
A ₄	$Y = -0,0073X + 0,2974$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$6,38 \pm 0,05$	$21,46 \pm 0,18$
		632,8	3,8400	$2,1708 \pm 0,0017$		
		1305,4	0,9023	$2,1068 \pm 0,0008$		
		1536,0	0,6517	$2,1017 \pm 0,0008$		
A ₅	$Y = -0,0072X + 0,2964$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$6,42 \pm 0,19$	$21,7 \pm 0,6$
		632,8	3,8400	$2,1727 \pm 0,0027$		
		1305,4	0,9023	$2,1094 \pm 0,0013$		
		1536,0	0,6517	$2,1043 \pm 0,0012$		
B ₂	$Y = -0,0077X + 0,4063$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$7,26 \pm 0,11$	$17,88 \pm 0,27$
		632,8	3,8400	$1,9117 \pm 0,0019$		
		1305,4	0,9023	$1,8719 \pm 0,0010$		
		1536,0	0,6517	$1,8687 \pm 0,0009$		

B ₃	$Y = -0,0075X + 0,407$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$7,37 \pm 0,10$	$18,10 \pm 0,26$
		632,8	3,8400	$1,9089 \pm 0,0017$		
		1305,4	0,9023	$1,8704 \pm 0,0009$		
		1536,0	0,6517	$1,8673 \pm 0,0008$		
C ₁	$Y = -0,0078X + 0,3438$	$\lambda(\text{nm})$	$X = E^2$	n_{cal}	$6,64 \pm 0,09$	$19,3 \pm 0,3$
		632,8	3,8400	$2,0460 \pm 0,0009$		
		1305,4	0,9023	$1,9923 \pm 0,0010$		
		1536,0	0,6517	$1,9874 \pm 0,0008$		

Kim e colaboradores [18] calculou E_0 e E_d para o vidro TeO₂ e encontrou um valor de 6,85 eV e 23,7 eV, estes valores estão mais próximos dos vidros da série A, pois estes vidros apresentam menor quantidade de outros elementos presentes em sua composição. Wemple [4] reporta o valor do κ_1 do cristal de TeO₂ como 4,87, cujo resultado é próximo dos resultados da série A.

Tabela 23 – Constante dielétrica e susceptibilidade linear.

Amostra	κ_1	χ
A ₂	$4,36 \pm 0,06$	$0,267 \pm 0,005$
A ₃	$4,36 \pm 0,06$	$0,267 \pm 0,005$
A ₄	$4,36 \pm 0,04$	$0,267 \pm 0,003$
A ₅	$4,37 \pm 0,14$	$0,268 \pm 0,011$
B ₂	$3,46 \pm 0,05$	$0,195 \pm 0,004$
B ₃	$3,46 \pm 0,05$	$0,195 \pm 0,004$
C ₁	$3,91 \pm 0,06$	$0,232 \pm 0,003$

4.4.1 Referências

- [1] Prakash, G. V.; Rao, D. N.; Bhatnagar, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. Solid State Comm., v. 119, p. 39-44, 2001.
- [2] Nasu, H.; Matsuoka, J.; Kamiya K. Second – and third-order optical non-linearity of homogeneous glasses. J. J. Non-Cryst. Solids, v. 178, p. 23-30, 1994.
- [3] Kim, S. H.; Yoko, T. Nonlinear optical properties of TeO₂-based glasses: MO_x-TeO₂ (M=Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) binary glasses. J. Am. Ceram. Soc., v. 78, n. 4, p.1061-1065, 1995.
- [4] Wemple, S.H. Optical Oscillator Strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules. J. Chem. Phys., v. 67, p. 2151-2168, 1977.

4.5 Índice de refração não linear experimental e calculado

4.5.1 Índice de refração não linear obtido por meio da técnica de Varredura Z (VZ)

Os resultados da VZ foram obtidos em colaboração com a professora Dra. Sarah I. P. M. Do Nascimento Alves da Universidade Federal de São Paulo, campus Diadema e do professor Dr. Antonio Figueiredo Neto do Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de São Paulo, campus São Paulo.

Uma das formas para avaliar se o material estudado terá aplicações promissoras em fotônica, por exemplo, como para produção de fibras é necessário determinar alguns parâmetros ópticos como o índice de refração não linear. Para as medidas da curva de VZ foi utilizado um laser Nd:YVO₄ (em 532 nm) com potência incidente de $(125,3 \pm 0,2)$ mW e resolução temporal (com o uso de um chopper $f=17\text{Hz}$) de 30 ms.

Por meio desta técnica foram estudadas as amostras A₂, A₃, A₄ e A₅. Na tabela 24 seguem os resultados do cálculo do n_2 térmico obtidos por meio dos modelos de Sheik-Bahae sem absorção (equação 2.3.6.10) e com absorção (equação 2.3.6.15), lente térmica (equação 2.3.6.20) e lente térmica aberrante (equação 2.3.6.20).

Nas figuras 74, 75, 76 e 77 seguem as curvas VZ das amostras A_2 , A_3 , A_4 e A_5 com os ajustes de Sheik-Bahae sem (SBSA) e com absorção (SBCA), lente térmica (LT) e lente térmica aberrante (LTA).

Inicialmente, para a amostra A_2 (figura 74) com uma pequena adição de AgNO_3 (0,5 mol%), ocorre um aumento do vale que segue até 2 mol% (figura 76), em contrapartida com a amostra A_5 com 5 mol% (figura 77), o espectro tornou-se extremamente assimétrico resultando em uma curva com somente um pico, sendo o vale praticamente extinto. Para as amostras A_2 , A_3 e A_4 o modelo de Sheik-Bahae com absorção revelou ser o melhor ajuste (figuras 74, 75 e 76), para a amostra A_5 nenhum dos modelos descritos acima ajustados concordou com os resultados experimentais. A partir destes resultados obtidos cogitamos a possibilidade da coexistência de efeitos térmicos e eletrônicos nestas medidas.

Nas figuras 74 a 78, observamos que o n_2 do vidro da série A é positivo (a amostra comporta-se como uma lente delgada convergente) e concorda com os trabalhos de Dutreilh-Colas e colaboradores [1] para o vidro $85\text{TeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5$. Nas amostras da série A, para pequenas dopagens de prata (até 2 mol% de AgNO_3), os resultados da VZ reproduzem o comportamento das amostras de Zhao et al [2], compostas por $(80 \text{ TeO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5)$ mol% e 1% porcentagem peso de AgCl , apresentando um valor menor para as amostras sem dopagem.

Na figura 78 temos o espectro da amostra A_5 ajustado pela função descrita por Lara (equação 2.3.6.21). Para este modelo foi possível somente ajustar esta amostra e na tabela 25 seguem-se os parâmetros obtidos. Este modelo não leva em conta efeitos de absorção não linear para descrever a decomposição gaussiana do feixe ou para incluir termos referentes à aberração das lentes. Entretanto, esta expressão pode ser utilizada como primeira aproximação para explicar resultados experimentais no qual não é conhecido o conceito de lente foto induzida. Outra observação interessante é de que o melhor ajuste ocorreu para $m \neq N$.

Em virtude dos modelos citados não se ajustarem a todos os valores experimentais propomos uma adaptação do modelo de Sumi [3].

Na figura 79 estão representados dois potenciais adiabáticos, inicialmente desocupados: a) o nível superior que corresponde ao fundo da BC, para o qual foi excitado um foto-elétron, via irradiação ionizante, promovido a partir do nível

ocupado mais elevado ou “higher occupied molecular orbital” (HOMO) da BV, pertencente a um orbital 2p do NBO⁻ e b) o orbital molecular “low unoccupied molecular orbital” (LUMO) em função da coordenada Q da distorção da rede em torno dos centros envolvidos no processo da ionização: o NBO⁻ e o cátion interagente Ag⁺.

Tabela 24 – Valores de n_2 calculados a partir dos modelos de SB sem (SBSA) e com absorção (SBCA), LT e LT aberrante (LTA).

Amostra	n_2 SBSA $\left(\frac{m^2}{W}\right)$	n_2 SBCA $\left(\frac{m^2}{W}\right)$	β SBCA $\left(\frac{m}{W}\right)$	n_2 LT $\left(\frac{m^2}{W}\right)$	n_2 LTA $\left(\frac{m^2}{W}\right)$
A ₂	$6,37 \times 10^{-13}$	$6,30 \times 10^{-13}$	$6,26 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-12}$	$1,10 \times 10^{-13}$
A ₃	$3,11 \times 10^{-16}$	$3,10 \times 10^{-16}$	$8,53 \times 10^{-11}$	$8,65 \times 10^{-16}$	$6,00 \times 10^{-17}$
A ₄	$4,61 \times 10^{-13}$	$4,59 \times 10^{-13}$	$7,44 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-12}$	$9,60 \times 10^{-14}$
A ₅	$1,11 \times 10^{-12}$	$9,03 \times 10^{-13}$	$4,84 \times 10^{-6}$	$2,36 \times 10^{-12}$	$1,28 \times 10^{-14}$

Tabela 25 – Parâmetros obtidos no ajuste por Lara

Grandeza	Valor obtido
$\frac{Z_c}{2F_{0m}}$	$0,914 \pm 0,008$
m	$0,714 \pm 0,007$

Quando o elétron excitado para a BC com energia igual ou superior do ponto R de encontro entre dois níveis ($Q = -\Delta p$) estiver passando por uma relaxação vibracional, ao atingir o ponto R, será capturado pelo orbital LUMO Ag com a energia $E_d + E_f$ disponível para ser toda fornecida ao sistema vibracional por meio da relaxação por multifônons, até atingir a base deste estado. Durante o tempo muito curto ($\leq 10^{-12}s$) a rede vibra violentamente em torno do NBO e de Ag⁺ e essa energia fornecida ao sistema vibracional, inicialmente acumulada na coordenada Q, é chamada “phonon kick” (pontapé de fônons). Além desta energia ser transformada em calor e também realçar várias reações, tais como o deslocamento de um átomo de sua posição, captura coerente de elétron e buraco e outros [3, 4], podendo ocasionar instabilidades locais de ordem eletrostática, vibracional e estrutural.

Assumindo que o fenômeno desencadeado pelo “phonon kick” realçou a reação de captura coerente de elétron e buraco, assumimos que o buraco anteriormente deixado na BV pelo foto-elétron previamente excitado, é simultaneamente capturado no ponto D, conforme ilustrado na figura 79, dando origem a um éxciton fortemente acoplado à rede e que decai rapidamente fornecendo a sua energia à rede até que ocorra a recombinação entre o elétron e o buraco sem a emissão de um fóton, este é chamado éxciton de Frenkel porque alcança somente os primeiros vizinhos.

Lonzaga et al [5] sugeriram que, sob o efeito de irradiação, ocorrem excitações que ocasionam o aparecimento de éxcitons confinados nos canais contendo pares de elementos alcalinos e NBO's. Os NBO's em vidros alcalinos mesmo às baixas concentrações ocorrem em aglomerados [5], fato que foi confirmado por diversos autores, tendo por base estudos de dinâmica molecular, EPR, XRD e difração de nêutrons. Em vidros silicatos de sódio os NBO's permanecem localizados no topo da banda de valência, enquanto que os estados excitados vazios dos íons alcalinos encontram-se no fundo da banda de condução [6], sendo válida esta premissa devido ao fato de ambos os vidros apresentarem NBO's tão logo seja adicionado um óxido alcalino à sua estrutura.

Figura 74 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A_2 , contendo 0,5 mol% de $AgNO_3$.

Figura 75 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A_3 , isenta de prata.

Figura 76 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A_4 , contendo 2,0 mol% de $AgNO_3$.

Figura 77 – Curvas VZ com ajuste por SB sem absorção, SB com absorção, LT e LT aberrante para a amostra A_5 , contendo 5,0 mol% de $AgNO_3$.

Figura 78 – Curvas VZ com ajuste pelo método de Lara para a amostra A_5 , contendo 5,0 mol% de $AgNO_3$.

Figura 79 – Esquema que representa uma transição não-radiativa.

4.5.2 Índice de refração não linear n_2 calculado

Com a finalidade de estimar o n_2 , calculamos o seu valor utilizando a expressão (2.1.4.1), (2.1.4.2) e os dados da tabela 20 e 21. Os valores seguem na tabela 26.

Adair e colaboradores [7] obtiveram os valores do n_2 calculados por meio da equação 2.1.4.1 e medidos por meio da técnica de mistura de três ondas, respectivamente $n_{2 \text{ calc.}} = 28 \times 10^{-13}$ esu e $n_{2 \text{ med.}} = 23 \times 10^{-13}$ esu para o vidro (79 TeO₂. 20 Na₂O. 1 Nd₂O₃) mol%. Este resultado é próximo dos valores da série de amostras do tipo B, considerando o fato de compararmos diferentes composições.

Kim e colaboradores [8] obteve o número de Abbé de 28,5 para o vidro TeO₂, que se aproxima dos valores calculados para as amostras da série B.

Tabela 26 – Valores calculados do índice de refração não linear eletrônico n_2 calculados.

Amostra	Número de Abbé	$n_2(x 10^{-13})_{esu}$
A ₂	16,29 ± 0,19	42,6 ± 2,0
A ₃	16,30 ± 0,19	42,6 ± 2,0
A ₄	16,33 ± 0,16	42,5 ± 1,7
A ₅	16,35 ± 0,19	42,5 ± 2,0
B ₂	20,78 ± 0,40	17 ± 3
B ₃	21,38 ± 0,35	16,6 ± 2,7
C ₁	17,13 ± 0,23	31,0 ± 2,3

4.5.3 Referências

- [1] Dutreilh-Colas, M.; Thomas, P.; Champarnaud-Mesjard, J. C. New TeO₂ based glasses for nonlinear optical applications: study of the Tl₂O – TeO₂ – Bi₂O₃, Tl₂O – TeO₂ – PbO and Tl₂O – TeO₂ – Ga₂O₃ systems. *Phys. Chem. Glasses*, v. 44, n. 5, p. 349-352, 2003.
- [2] Zhao, Z.; Jia, T. ; Lin, J.; Wang, Z.; Sun, Z. Femtosecond non-resonant optical nonlinearity of silver chloride nanocrystal doped niobic tellurite glass. *J. Phys. D Appl. Physics*, v. 42, p. 1-6, 2009.
- [3] Sumi, H. Nonradiative electron-hole recombination through deep centers in semiconductors. *J. Lum.*, v. 40 & 41, p. 76-79, 1988.
- [4] Klinger, M. I. e colaboradores Soviet physics, *Uspekhi*, v. 28, p. 994, 1985.
- [5] Lonzaga, J. B.; Avanesyan, S. M.; Langford, S. C.; Dickinson, J. T. Color center formation in soda-lime glass with femtosecond laser pulses. *J. of Appl. Phys.*, v. 94, n. 7, p. 4332-4340, 2003.
- [6] Murray, R. A.; Ching, W. Y. Electronic structure of sodium silicate glasses *J. of Non-Cryst. Solids*, v. 94, p. 144-159, 1987.

- [7] Kim, S. H.; Yoko, T.; Sakka, S. Linear and nonlinear optical properties of TeO_2 glass. J. Am. Cerac. Soc., v. 76, n. 10, p. 2486-2490, 1993.
- [8] Adair, R.; Chase, L. L.; Payne, S. A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. J. Opt. Soc. Am. B, v. 4, n. 6, p. 875-881, 1987.

4.6 Difração de raios-X (DRX)

Através da figura 80 referente às amostras A_2 , A_3 , A_4 e A_5 , sem a aplicação de tratamento térmico, observa-se que as difrações de A_2 , A_3 , A_4 e A_5 consistem essencialmente de estruturas amorfas, devido à ausência de picos estreitos que seriam característicos de eventuais estruturas cristalinas.

A figura 81 apresenta as amostras B_2 , B_3 e B_5 sem recozimento e sem nenhum tratamento térmico posterior, respectivamente. Ambas apresentam um halo amorfo localizado em torno de 23 graus superposto ao halo mais intenso, centrado em 30 graus. Este resultado revelou que o semi-halo localizado à esquerda do espectro não é devido às nanopartículas de prata, já que a amostra sem nenhum dopante revelou o mesmo semi-halo. A amostra B_5 aparentemente apresenta pequenos picos sobrepostos à estrutura amorfa, não sendo possível diferenciá-los do ruído, pois apresentam a mesma intensidade.

Na figura 82 temos o DRX da amostra C_1 , como nas amostras anteriores apresenta um halo amorfo localizado em torno de 22 graus superposto ao halo mais intenso, centrado em 29 graus.

Na figura 83 segue o espectro da amostra B_2 (sem recozimento) com um posterior tratamento térmico de 310 graus Celsius (mesma temperatura que revelou um pico nas medidas de AO). Não foi observado nenhum pico de cristalização devido ao tratamento térmico.

Figura 80 – Espectros de DRX das amostras dos vidros teluritos de nióbio sem tratamento térmico.

Figura 81 – Espectro de DRX das amostras B₂, B₃ e B₅ sem tratamento térmico e sem recozimento, respectivamente.

Figura 82 – Espectro de DRX das amostras C₁ sem tratamento térmico e sem recozimento.

Figura 83 – Espectro de DRX das amostras B_2 tratada termicamente a 310°C por 2 horas.

Com a finalidade de estudar o comportamento dos termogramas de ATD quanto às duas curvas de fusão resolvemos tratar termicamente a amostra A_3 em diferentes temperaturas (todas tratadas durante 3 horas), a 550°C (antes do primeiro ponto de fusão), a 690°C (após o primeiro ponto de fusão) e a 750°C (no segundo ponto de fusão). Para as duas primeiras temperaturas verificamos que não existe mudança de fase cristalina na figura 84; o que ocorreu foi simplesmente o aumento da intensidade de alguns picos com a temperatura de tratamento térmico superior. Na figura 85 temos a identificação dos principais picos cristalográficos. Na figura 86 identificamos que na amostra tratada a 750°C houve uma diminuição acentuada de TeO_2 nos picos identificados como “a”, apresentando a prova experimental que o TeO_2 pode ter sido volatilizado.

Na figura 87 mostramos um exemplo prático da identificação dos picos cristalográficos, da amostra A_3 , após tratamento térmico a 550°C: Neste exemplo identificamos os picos de: $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$, TeO_2 e $\text{Te}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Figura 84 – Espectro de DRX da amostra A_3 com diferentes tratamentos térmicos.

Figura 85 – Espectro de DRX da amostra A_3 tratada termicamente a 550°C por 3 horas, com os precipitados identificados pelos índices 1= $Nb_2Te_4O_{13}$, 2= TeO_2 e 3= $Te_3Nb_2O_{11}$.

Figura 86 – Espectro de DRX da amostra A₃ com diferentes tratamentos térmicos, (cada tratamento com a duração de 3 horas), com os precipitados identificados pelos índices 1=Nb₂Te₄O₁₃, 2= TeO₂, 3=Te₃Nb₂O₁₁ e a= para indicar a diminuição acentuada de TeO₂.

Figura 87 – Espectro de DRX da amostra A₃ com tratamento térmico de 3 horas a 550^oC e a análise da estrutura cristalina constituinte por meio do programa Jade.

4.7 Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE)

Com a finalidade de compreender os mecanismos estruturais envolvidos nos processos de polarização submetemos todas as amostras à técnica de CDTE. Em todas as medidas tomou-se o cuidado de submeter a amostra a diferentes tensões, sempre localizada na mesma posição entre os eletrodos. A taxa de aquecimento e resfriamento foi mantida em aproximadamente 0,1 K/s. A espessura das amostras variou de 1 a 2 mm.

Para cada série de amostras foi elaborada uma tabela com os parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos resultados de CDTE, em que temos a amostra utilizada, a tensão aplicada, a temperatura medida no momento da aplicação da tensão (TAT), a temperatura no qual a tensão foi desligada (TDT), a amostra submetida à irradiação ou a algum tratamento térmico (IRR ou TT), a espessura e a figura referente aos parâmetros.

4.7.1 Série A

Os dados experimentais referentes às amostras da série A seguem na tabela 27.

Tabela 27 – Parâmetros experimentais utilizados nas curvas de CDTE.

Amostra	Tensão	TAT	TDT	IRR	Espessura (mm)	Figura
A ₄	1000 V	297 K	106 K	Nenhum	(1,290 ± 0,005)	88

Figura 88 – Espectro de CDTE da amostra A_4 .

4.7.2 Série B

Os dados experimentais referentes às amostras da série B seguem na tabela 28.

Tabela 28 – Parâmetros experimentais utilizados nas curvas de CDTE.

Amostra	Tensão	TAT	TDT	IRR	Espessura (mm)	Figura
B_2	1500 V	294,6 K	101,3 K	Nenhum	$(1,350 \pm 0,005)$	89
	1800 V	296,1 K	97,1 K			
	1800 V nova.	294,9 K	98,1 K			
B_3	1500 V	298 K	102 K	Nenhum	$(1,660 \pm 0,005)$	90

Figura 89 – Espectro de CDTE da amostra B_2 .

Figura 90 – Espectro de CDTE da amostra B_3 .

4.7.3 Amostra C_1

Os dados experimentais referentes à amostra C_1 seguem na tabela 29.

Na figura 91 seguem os resultados para a amostra C₁. Observamos que com o aumento da tensão aplicada para o pico localizado em 302, 309 e 296 K (para as tensões de 1200, 1500 e 2000 V), respectivamente, ocorre um pequeno aumento de intensidade e para o pico invertido localizado em 334, 343 e 340 K (para as mesmas tensões descritas acima) temos um aumento considerável para as tensões maiores. Para a tensão de 1000 V não ocorreu nenhuma polarização.

Tabela 29 – Parâmetros experimentais utilizados nas curvas de CDTE.

Amostra	Tensão (V)	TAT (K)	TDT (K)	IRR	Espessura (mm)	Figura
C ₁	1000	288	104	Nenhum	(1,465 ± 0,005)	91
	1200	292	103			
	1500	297	105			
	2000	300,4	104			
C ₁	2000 (a)	300,4	104	Nenhum	(1,465 ± 0,005)	92
	2000 (b)	295,2	101,5			
C ₁	1500	296	105	Nenhum	(1,465 ± 0,005)	94
	1500	300,8	110	25 kGy		
	1500	297,7	97,3	50 kGy		

Um teste simples, bem utilizado, para verificar se o pico obtido é de natureza dipolar é aplicar a mesma tensão de polarização e obter o pico sempre na mesma posição. Este teste foi realizado com a amostra C₁ para a tensão de 2000 V (figura 92) e verificamos que não ocorreu deslocamento dos picos envolvidos. Vale lembrar que com base apenas nesses dados não podemos afirmar ainda que os picos sejam efetivamente de natureza dipolar.

A amostra C₁ revelou um comportamento semelhante ao do polietileno (figura 93) investigado por T. Hashimoto e colaboradores [1]. Segundo o autor, a aparição dos dois picos de CDTE seria motivada por dois mecanismos de captura de elétrons resultante de diferentes modos de injeção de cargas: o pico positivo, devido à liberação de homo-cargas (íons ou elétrons injetados pelo eletrodo) e hetero-cargas (dipolos permanentes ou íons existentes no interior do material) que estariam

presentes nos limites entre as regiões cristalinas e amorfas, sendo o pico negativo associado à liberação dos elétrons que foram inicialmente injetados no material e capturados na parte interna deste material. Certamente não é este o caso das amostras do presente estudo que são totalmente amorfas e, portanto, não possuem a referida interface. No presente caso atribuímos a intensidade intrínseca (do pico positivo ao pico negativo da figura 91) do CDTE aos NBO's existentes antes da irradiação.

Para complementar os estudos dos efeitos provocados na estrutura do material sob a ação dos raios gamma irradiamos a amostra com doses de 25 e 50 kGy. Inicialmente, com a dose de 25 kGy ocorreu uma diminuição da intensidade das correntes de despolarização da curva (localizada entre 300 e 360 K). Com o aumento da dose pra 50 kGy ocorreu o aparecimento de seis picos de CDTE com espaçamentos aproximadamente regulares de 50 K, entre as temperaturas de 100 e 300 K (figura 94). Para demonstrar a reprodutibilidade do processo foram feitas 3 medidas com o vidro irradiado a 50 kGy (figura 95), o próprio processo de medida de CDTE possibilita a extinção dos efeitos da radiação.

Após o processo de medida da amostra C₁ irradiada com a dose de 50 kGy efetuamos um tratamento térmico de 2 horas a 200°C para eliminar os efeitos criados pela radiação verificamos que o espectro de CDTE permanece inalterado.

O crescimento dos seis picos CDTE parece ocorrer às custas dos picos anteriormente existentes antes da irradiação, como confirmado pelo gráfico de correlação com o recíproco das intensidades de pico relativa, mostrada na figura 96. No entanto, após os tratamentos térmicos TT-1, TT-2 e TT-3 a redução da intensidade média dos picos induzidos por radiação em função da intensidade pp relativa (pico negativo em 330 K) descreve um caminho diferente ao do crescimento durante a irradiação, de modo que a correlação entre os processos de crescimento e decaimento não é bi-unívoca.

Figura 91 – Espectro de CDTE da amostra C_1 .

Figura 92 – Espectro de CDTE da amostra C_1 repetindo o valor da tensão com alteração da temperatura de aplicação da tensão para verificar o deslocamento do pico.

Figura 93 – Espectro de CDTE do polietileno investigado por T. Hashimoto e colaboradores [1].

Figura 94 – Espectro de CDTE da amostra C_1 sem aplicação de radiação e com a aplicação das doses de 25 e 50 kGy.

Figura 95 – Espectro de CDTE da amostra C_1 irradiada com 50 kGy.

A análise da figura 96 leva as seguintes conclusões:

1) o primeiro tratamento térmico (TT-1) eliminou aproximadamente 80% dos picos induzidos por radiação, indicando que existe um rápido decaimento térmico inicial seguido por um mais lento;

2) a correlação entre os picos induzidos por radiação e a intensidade pico a pico relativa (a intensidade pico a pico foi medida, para cada leitura, e a seguir dividida pelo maior valor para obter a intensidade pp relativa) não é bi-unívoco (quando o efeito provocado pela radiação em relação as leituras subseqüentes é interdependente e necessariamente deve retornar pelo mesmo caminho).

Uma possível explicação do fenômeno anteriormente descrito tem por base o modelo de defeitos induzidos por radiação gama ionizante e que também é radiolizante. Devido a este efeito ocorre a quebra das ligações dos NBO's segundo as possíveis reações

ou

produzindo vacâncias de oxigênio V_o^+ e ânions intersticiais O^- e/ou O^{2-} , as custas de NBO's. Esses íons, por sua vez, sob condições favoráveis, podem

combinar-se entre si produzindo O_2^- ou até mesmo O_3^- em vidros com estruturas abertas e que ficam estabilizados em sítios de compensação de carga, o que implica na produção de dipolos elétricos permanentes e que são, portanto, polarizáveis sob a ação de campo elétrico aplicado durante o procedimento usual das medidas de CDTE. Devido às características desses sítios que conferem aos íons graus de liberdade suficientes para que os dipolos possam se orientar, pelo menos parcialmente, e fornecer um pico moderado de despolarização que pudemos observar na região de temperaturas entre 100 e 300 K. O que se observa depois é a ocorrência de um pico negativo (polarização) acentuado, cuja intensidade diminui com a dose de radiação.

Figura 96 – Curva da correlação entre a intensidade média relativa de CDTE dos picos VS, o comportamento da intensidade pico a pico relativa intrínseca da amostra C₁ não irradiada.

Cada leitura de CDTE, devido ao processo de aquecimento (figura 95), contribui para reverter a ação da radiação, ou seja, contribui para a reconstrução das ligações inicialmente quebradas com a produção de um excesso de ânions de oxigênio que conseqüentemente contribui para a restauração dos NBO's. Essas ligações seriam reconstruídas formando inicialmente ligações mais longas e fracas, com a gradual relaxação até a distância $a_x \sim 2,3 \text{ \AA}$ ou $a_q \sim 2,0 \text{ \AA}$, dependendo da posição do referido NBO. Durante esta relaxação ocorrem os fenômenos responsáveis pelos picos observados por CDTE, cuja explicação detalhada ainda não é conhecida.

O fato da intensidade pico a pico relativa não ser bi-unívoco indica a participação de pelo menos mais outro centro devido aos elétrons do NBO^- mais estáveis que o produto da radiólise. Este é um centro com dois elétrons emparelhados e, portanto, não paramagnético e por isso não pode ser detectado por EPR, por Giehl e colaboradores [2]. Este centro é possivelmente o TeEC^- .

4.7.4 Referências

- [1] Hashimoto, T.; Shiraki, M.; Sakai T. Current reversal in the thermally stimulated current spectra of polyethylene. J. Polym. Sci., Polym. Phys., v. 13, p. 2401-2410, 1975.
- [2] Giehl, J. M.; Pontuschka, W. M.; Barbosa, L. C.; Ludwig, Z. M. C. EPR of γ -induced paramagnetic centers in tellurite glasses. J. Non-Crys. Solids, v. 356, p. 1762-1767, 2010.

4.8 Medidas de Termoluminescência (TL)

As amostras B₃, C₁, B₂ e B₅ foram irradiadas com uma dose de 1 kGy. Os espectros de TL destas amostras foram lidos logo após a irradiação (figuras 97, 98, 99 e 100). A seguir seguem os resultados de todas as amostras (figura 101) somente do primeiro pico de TL.

A partir dos resultados de curva isócrona (resultados discutidos na próxima seção) e da figura 101, verificamos que o processo de recombinação dos centros de defeitos é não radiativo.

Na tabela 30 seguem as energias de ativação obtidas por meio dos resultados experimentais pelo método da subida inicial utilizando a equação 2.5.2.1.

A tabela 31 apresenta os centros dos picos obtidos a partir do ajuste dos dados por Gaussianas de cada amostra.

O primeiro pico de TL é atribuído à recombinação radiativa do centro TeEC^- (cuja produção é ilustrada na figura 102) com algum centro de buraco próximo.

Quanto à causa do segundo pico propomos como mais provável a hipótese da recombinação do TeOHC residual com um elétron capturado por uma armadilha mais profunda, de natureza ainda não conhecida.

O terceiro pico de TL é atribuído aos fenômenos ligados ao processo de sinterização do pó.

Tabela 30 – Energia de ativação.

Amostra irradiada com 1 kGy	Energia de ativação (eV)
B ₂	(0,90 ± 0,02)
B ₃	(1,11 ± 0,02)
B ₅	(1,03 ± 0,02)
C ₁	(1,17 ± 0,02)

Figura 97 – Curva TL da amostra B_3 irradiada com 1 kGy.

Figura 98 – Curva TL da amostra C_1 irradiada com 1 kGy.

Figura 99 – Curva TL da amostra B_2 irradiada com 1 kGy.

Figura 100 – Curva TL da amostra B_5 irradiada com 1 kGy.

Figura 101 – Curva TL comparativa da subida inicial de todas as amostras irradiada com 1 kGy.

Tabela 31 – Centro dos picos de TL.

Amostras	B ₂	B ₃	B ₅	C ₁
1° pico (°C)	195	176	198	200
2° pico (°C)	223	220	224	225
3° pico (°C)	326	380	325	325

4.9 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Com a finalidade de compreender a estrutura vítrea das amostras estudadas, efetuamos medidas de RPE. Todas as amostras foram irradiadas com fonte de raios γ (Panorâmica), à temperatura ambiente.

Para as amostras da série A não tivemos nenhuma resposta antes e após as irradiações com as doses de 100 Gy, 5 kGy e 15 kGy. Na figura 102 segue o espectro da amostra A₅ antes e após a irradiação com 15 kGy. Prohaska e colaboradores [1] produziram uma amostra com telúrio e tungstênio e atribuíram a

ausência da linha de RPE do vidro irradiado à natureza fortemente eletropositiva do tungstênio o que aumenta o número de oxigênios disponíveis e portanto inibe a formação dos precursores das vacâncias de oxigênios. Atribuímos a ausência do sinal de RPE nas amostras da série A, a natureza fortemente eletropositiva do nióbio, já que as amostras possuem pouca quantidade de óxido de prata e óxido de sódio.

A ressonância residual observada na figura 102 é provavelmente causada por alguns traços de centros de buracos de íons de natureza desconhecida. A semelhança dos espectros com doses de 0 kGy e 15 kGy mostra a evidência de que estas espécies paramagnéticas não são afetadas pela irradiação.

Figura 102 – Espectro de RPE da amostra A_5 irradiada com 15 kGy.

As amostras da série B e a amostra C_1 foram irradiadas com doses de 1, 5, 15, 25 e 50 kGy. Todos os vidros destas séries apresentam três centros paramagnéticos adicionais ao g_0 , são eles g_1 , g_2 e g_3 . Os centros estão exemplificados na figura 103a, na qual temos a amostra B_3 a dose de 5 kGy. Na

figura 103b temos o espectro da amostra C₁ irradiado com a mesma dose e com centro g_0 bem evidente. $\Delta H_{pp} = (1,9 \pm 0,5) \text{ G}$

Nos espectros da série B e da amostra C₁, após a irradiação temos: (1) uma ressonância fraca e larga ($\Delta H \sim 200 \text{ G}$) em $g_0 \sim 2,2$ cuja natureza permanece não identificada; (2) um ombro localizado em $g_1 = 2,02 \pm 0,01$, o qual ainda não foi reportado na literatura; (3) uma linha de ressonância estreita e bem resolvida em $g_2 = 1,9960 \pm 0,0005$, com largura de linha $\Delta H_{pp} = (1,5 \pm 0,5) \text{ G}$ e (4) uma ressonância bem resolvida em $g_3 = 1,9700 \pm 0,0005$ e $\Delta H_{pp} = (1,9 \pm 0,5) \text{ G}$, respectivamente. Após armazenamento à temperatura ambiente durante 68 dias, foi observado um decaimento mais rápido da intensidade da linha g_2 (Intensidade = 0,46 intensidade inicial), enquanto as linhas g_1 e g_3 apareceram mais estáveis (Intensidade = 0,56 Intensidade inicial). Os espectros de RPE da amostra B₃ do vidro telurito, imediatamente após irradiação (5 kGy) e após armazenamento por 68 dias à temperatura ambiente estão representados na figura 104.

Figura 103 – Espectros das amostras dos vidros teluritos básicos das série B e C, irradiados com raios γ , com dose de 5 kGy, à temperatura ambiente: a) B_3 e b) C_1 . Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

Figura 104 – Espectros de RPE da amostra B_3 do vidro telurito medido após irradiação com raios γ (5 kGy) e após armazenagem por durante 68 dias à temperatura ambiente.

O estudo da evolução das intensidades de linha das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 em função da dose de irradiação foi organizado com a separação dos resultados das medidas em: não dopados e dopados com Ag, respectivamente.

4.9.1 Vidros não dopados

Os vidros básicos dos sistemas não dopados, tais como representados pelos espectros de RPE das amostras B₃ e C₁, irradiadas com doses de 1, 5, 15, 25 e 50 kGy (vide figuras 105 e 106) em que a quantidade de óxido modificador do vidro B₃ é mais elevada (15% Na₂O; 25% ZnO) e C₁ contém apenas 15% de Na₂O. Como já é bem conhecido, a mobilidade do cátion Zn²⁺ é pequena em comparação com Na⁺, de modo que a difusão de Zn²⁺ pode ser ignorada na presente análise. Segundo C. K. Kanth e colaboradores [3] quando o zinco atua como elemento modificador da rede vítrea, seu caráter covalente é comparativamente maior do que os outros cátions (para o autor chumbo), para o vidro fluoreto de zinco dopado com íons de cromo [3], e pela menor condutividade do vidro ZnO-ZnF₂-B₂O₃ dopados com íons de cobre reportados por G. N. Raju [4]. Na figura 107 observamos que para a amostra B₃ com maior quantidade de elemento modificador, a resposta g_1 cresceu monotonicamente com a dose crescente de radiação, enquanto g_2 decresceu monotonicamente com a crescente dose de radiação e enquanto g_3 cresceu supralinearmente entre 1 e 5 kGy. Por outro lado, para a amostra C₁, possuindo menor conteúdo de modificador (figura 108) todos os centros paramagnéticos decrescem entre 1 e 5 kGy, crescendo em seguida e passando por um máximo por volta de 15 kGy e diminuindo depois, com doses de até 25 kGy.

Vale observar que as barras de erro dos gráficos das figuras 107 e 108 são da ordem de grandeza das dimensões dos pontos.

Figura 105 – Espectros de RPE da amostra B_3 irradiado com doses de 1, 5, 15, 25 e 50 kGy. Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

Figura 106 – Espectros de RPE da amostra C_1 irradiado com doses de 1, 5, 15, 25 e 50 kGy. Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

Figura 107 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra B_3 , com a dose (kGy). Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

Figura 108 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra C_1 , com a dose (kGy). Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

4.9.2 Vidros dopados com Ag

Na figura 109 segue a derivada da absorção (u.a.) versus o campo magnético. Na figura 110 segue a evolução das intensidades de RPE da amostra B_2 dopada com 0,5 mol% de prata versus a radiação. Analisando a figura 110 observamos um crescimento monotônico para as linhas g_1 e g_3 e também um aumento da inclinação em 5 kGy e a linha g_2 decresceu entre 1 e 5 kGy, aumentando depois até 15 kGy, com subsequente diminuição causando um “fading”. Com dosagem de prata maior (5,0 mol%), vide figura 111, todas as ressonâncias decresceram entre 1 e 5 kGy, crescendo até 15 kGy e voltando a decrescer com doses mais altas até 25 kGy. Para doses mais elevadas, a ressonância g_3 cresce de novo, enquanto as intensidades de g_1 e g_3 diminuem.

Figura 109 – Espectros de RPE da amostra B_2 irradiado com doses de 1, 5 15, 25 e 50 kGy.

Figura 110 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra B₂, com a dose (kGy).

Figura 111 – Evolução das intensidades de RPE das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra B₅, com a dose (kGy).

Vale observar que as barras de erro dos gráficos das figuras 110 e 111 são da ordem de grandeza das dimensões dos pontos.

4.9.3 Centro de buraco do oxigênio não interligante (non-bridging oxygen hole center) (NBOHC)

A resposta paramagnética das amostras B_3 e C_1 , verificada por meio da ressonância g_2 (vide figura 103) apresentou-se bastante sensível à quantidade do elemento modificador do vidro contido em sua composição química. Como é bem conhecido, a adição de óxido modificador implica, em geral, na presença de quantidades crescentes de centros de buracos de oxigênio terminal (NBOHC) na matriz vítrea. Esta linha de RPE foi observada por Prohaska [1] pela primeira vez, tendo atribuído esse resultado às armadilhas relacionadas com modificadores sem, contudo, fornecer maiores detalhes.

É bem sabido que nos vidros teluritos alcalinos, para cada carga positiva de um cátion adicionado, aparece um oxigênio não interligante (NBO) na rede vítrea [5]. Portanto, é aparente que a acima mencionada dependência da ressonância g_2 em relação às armadilhas relacionadas com os modificadores não ocorre diretamente, mas a sua intensidade de RPE é regida pela concentração de NBO's. Então, sugerimos que o defeito induzido por radiação correspondente é o centro paramagnético que consiste de um NBO ionizado, isto é, um centro NBOHC [6]. Portanto, espera-se que a intensidade da linha de RPE de um NBOHC cresça com a concentração dos óxidos modificadores. Este comportamento foi observado para a ressonância g_2 (vide figuras 107 e 108) para as amostras B_3 (25% Zn + 15% Na= 40% total) e C_1 (15% Na). Nenhum sinal foi observado com as características de um possível centro de elétron alcalino (AEC), tal como o que foi observado por Griscom nos vidros boratos [7], provavelmente encoberto pelas linhas restantes dos nossos espectros de RPE dos vidros teluritos.

À medida que quantidades crescentes de um óxido alcalino M_2O são introduzidos na composição do vidro, os íons de oxigênio são totalmente absorvidos pela rede vítrea covalente e a representação esquemática efetiva da figura 112a mostra que o resultado equivalente à quebra de uma ligação cria um par de

extremidades que terminam em NBO's, cada um compensado pela carga positiva do cátion M^+ (vide figura 112). Na realidade, essa reação ocorre ainda na fase fundida, durante o processo de preparação do vidro. Portanto, assim como o sistema está continuamente buscando o equilíbrio termodinâmico, de acordo com a lei de ação das massas [8], as reações inversas também são prováveis de ocorrer, conforme está indicado na figura 112b, no qual a possível reconstrução da ligação foi assumida como menos provável, por simplicidade, resultando no par eletricamente carregado de um NBO^- e uma vacância de oxigênio (V_O^+) e deixando uma molécula M_2O que acabou, neste caso, participando como catalisador da produção de defeitos V_O^+ no vidro. Essa reação pode, então, ser descrita como

A molécula M_2O pode repetir o processo até finalmente ser absorvida definitivamente pela rede vítrea, deixando em seu lugar um par de NBO's com as suas cargas respectivamente compensadas por um par de cátions M^+ , resultando na produção de um quadrupolo local.

Quando o par (NBO^-, V_O^+) é exposto à ação de uma fonte de radiação ionizante, ocorre o salto de um elétron do NBO^- para V_O^+ produzindo um par eletricamente neutro, o $NBOHC^0$ e o centro de elétron do telúrio ($TeEC^0$), vide figura 112c, indicando a reação

A constante de equilíbrio K_1 desta equação é dada pelas concentrações dos centros reagentes

$$k_1 = [NBOHC^0] [TeEC^0] / [NBO^-] [V_O^+]. \quad (4.9.3.3)$$

Uma outra reação esperada sob o efeito da irradiação é a transferência de carga dos NBO's para o par de cátions M^+ , produzindo o par eletricamente neutro de $NBOHC^0$ e $2M^0$

Cuja constante de equilíbrio K_2 é dado por

$$k_2 = [NBOHC^0] [M^0] / [NBO^-] [M^+]. \quad (4.9.3.5)$$

sobre o par (NBO^- , V_O^+), resultando o par eletricamente neutro ($NBOHC$, $TeEC$). Vale lembrar que a ligação axial é meramente ilustrativa. Resultado publicado em Giehl e colaboradores [2].

4.9.4 Centro de elétron do telúrio ($TeEC$)

A ressonância bem resolvida e estreita, identificada na figura 103 como g_3 , foi observado por Prohaska [1] pela primeira vez, tendo sido atribuída a um centro de vacância de oxigênio do tipo V_O^+ , este centro é bem caracterizado e relativamente estável à temperatura ambiente, como foi reportado por Prohaska e confirmado pelo presente trabalho. Os centros de elétrons da maioria dos vidros óxidos tais como, por exemplo, o centro de elétron do boro (BEC) [9], encontrado nos vidros boratos são muito sensíveis ao spin nuclear do cátion formador do vidro e, portanto, o valor de g é avaliado por meio de um cálculo indireto que utiliza os dados da estrutura hiperfina que são obtidos por RPE. Os nossos resultados sobre vidros teluritos indicam um valor bem definido de g_3 para o elétron capturado no orbital pendente e a sua maior estabilidade sugere um estado mais localizado.

O nosso resultado $g_3 = 1,9700 \pm 0,0005$ é consistente com a identificação de RPE de centros de vacância de oxigênio no paratелurito cristalino irradiado com feixe de elétrons estudados por A. Watterich e colaboradores [10].

Eles efetuaram também uma análise detalhada de uma linha intensa de um centro de spin $\frac{1}{2}$ com 92,14% de isótopos nucleares do Te com spin 0 e uma análise dos restantes 7,86% spins nucleares $\frac{1}{2}$. O deslocamento médio hiperfino chegou a aproximadamente 30 G, de modo que em nossas amostras de vidro esta fraca resposta foi alargada e encoberta por outras ressonâncias superpostas.

4.9.5 Centro de buraco de telúrio e oxigênio ($TeOHC$)

O perfil que se obtém com a subtração das ressonâncias g_2 e g_3 do espectro de RPE da amostra B_3 irradiada à temperatura ambiente é mostrada na figura 113. O espectro resultante com $g_{\parallel} = g_1 = 2,02 \pm 0,01$ e $\Delta H_{pp} = (1,5 \pm 0,5)G$ e $g_{\perp} \sim 2,0$ foi atribuído ao centro de buraco de telúrio e oxigênio (TeOHC).

A linha atribuída ao TeOHC por Prohaska e colaboradores [1] em nossa opinião deve ser um artefato, pois não se espera a presença de centros de buraco sem previa irradiação, portanto a linha com $g = 2,0747 \pm 0,0005$ é provavelmente a ressonância de alguma impureza presente no vidro.

O mecanismo de formação do TeOHC se dá da seguinte forma: um elétron é emitido de um oxigênio BO sob o efeito da radiação ionizante, este elétron ou é capturado por um cátion próximo, ou por uma vacância de oxigênio para formar um centro de elétron de um álcali ou um centro de elétron do telúrio (TeEC), respectivamente, conforme mostrado na figura 114.

Figura 113 – Espectro de RPE da linha de TeOHC (linha pontilhada), após a subtração das ressonâncias g_1 e g_2 , da amostra B_3 irradiada com dose de 5kGy. Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

Figura 114 – Modelo de formação do TeOHC. A notação das ligações é meramente ilustrativa.

4.9.6 Evolução das intensidades das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 com a dose crescente de irradiação

Nesta seção é feita uma análise comparativa do comportamento das intensidades de RPE da amostra B₃, com alto conteúdo de elemento modificador, com C₁ contendo baixo índice de elemento alcalino e ausência de Zn, em função da dose de irradiação, conforme as representações mostradas nas figuras 107 e 108, respectivamente.

Após a irradiação com dose de 1 KGy observou-se que na amostra B₃, contendo maior quantidade de elemento modificador, a intensidade de g_2 indica uma concentração de NBOHC de aproximadamente quatro vezes maior do que a da amostra C₁, o que é uma consequência da maior quantidade de NBO's precursores da amostra precedente (vide figura 112) e equações 4.9.3.1, 4.9.3.2 e 4.9.3.3) produzindo NBOHC's sob a ação da radiação ionizante. O subsequente decréscimo de NBOHC's pode ser explicado pela radiólise expressa pela reação 4.9.3.4 e

4.9.3.5 (vide figura 115), desde a condição de equilíbrio da reação $k_1 \gg k_2$ esteja satisfeita também é possível que ocorra a reação reversa 4.9.3.2 (recombinação elétron-buraco) também ocorra a irradiação e que contribui com o decréscimo de NBOHC's no intervalo de 1 kGy a 5kGy. Observa-se claramente que para a amostra C_1 (vide figura 108), no vidro com baixo índice de modificador, os NBO's e as vacâncias de oxigênio ocorrem aos pares (vide figura 112b) e sob irradiação os pares NBOHC e TeEC tendem a permanecer unidos, de modo que a probabilidade da recombinação entre elétrons e buracos permanece elevada.

Para a mostra B_3 , com índice mais elevado de íons modificadores, irradiada com a dose inicial (1 kGy), a produção de NBOHC's já atingiu a saturação e para as doses subseqüentes decresce devido à radiólise exercida pela radiação (figura 115). O crescimento supralinear de TeEC, presente na amostra B_3 mas não em C_1 , pode ser explicado como o resultado da alta quantidade de vacâncias de oxigênio criadas pela ação da radiólise, ao quebrar as ligações de um grande número de NBO's presentes nas estruturas isoladas de $Te_2O_5^{2-}$ e TeO_3^{2-} [11, 5], presentes nos vidros teluritos possuindo alto conteúdo de modificadores e, portanto, alta concentração de NBO's.

O perfil de crescimento das ressonâncias g_1 , g_2 e g_3 da amostra C_1 , no intervalo de 5 kGy a 15 kGy, é uma consequência da formação de novas vacâncias de oxigênio produzidas pela radiólise das ligações de oxigênio ao longo de toda a rede vítrea, de modo que foi criada uma população adicional de novas armadilhas para elétrons e buracos produzidos pela ação ionizante da fonte de radiação. Acima de 15 kGy observa-se um simultâneo decréscimo de todas as três ressonâncias, o que é um efeito típico de recombinação de elétrons e buracos, o que se torna preponderante após o esgotamento da produção dos respectivos precursores. Para as doses mais elevadas que se seguem existe a tendência das reações do sistema entrar em equilíbrio.

Figura 115 – Representação esquemática do processo da diminuição da intensidade da ressonância g_2 (NBOHC), resultando em uma vacância de oxigênio e um ânion O^- . A notação das ligações é meramente ilustrativa. Resultado publicado por Giehl e colaboradores [2].

4.9.7 Curva isócrona

Com a finalidade de observar o comportamento do decaimento térmico das intensidades das linhas em g_1 , g_2 e g_3 bem como o limite de temperatura no qual os centros de defeitos são extintos, construímos a curva isócrona das amostras B_2 , B_3 , B_5 e C_1 irradiadas com raios gama, com dose de 1 kGy e tratadas termicamente durante 10 minutos em cada temperatura. Os gráficos da intensidade relativa versus temperatura das amostras B_3 , C_1 , B_2 e B_5 seguem nas figuras 116, 117, 118 e 119. Uma característica comum de todas as curvas é de que a ressonância em g_1 não é completamente extinta até a temperatura de 140°C. Também nessas figuras as barras de erro experimental são da ordem do tamanho dos pontos representados.

Para as amostras B_3 e C_1 os centros em g_2 e g_3 são extintos nas temperaturas de 140°C e 160°C, respectivamente.

Para as amostras B_2 e B_5 (figuras 118 e 119) os centros g_2 e g_3 são completamente extintos em 160°C.

Figura 116 – Curva isócrona da amostra B₃.

Figura 117 – Curva isócrona da amostra C₁.

Ao comparar as curvas de decaimento isócrono das intensidades de RPE g₁, g₂ e g₃ das amostras do vidro telurito de sódio e zinco (amostra B₃) com a do vidro telurito de sódio, sem a presença de zinco (amostra C₁), mostradas nas figuras 116 e 117, respectivamente, constatamos que as três curvas da amostra C₁ decaem

monotonicamente, o que indica simplesmente que o centro de elétron TeEC^0 e TeOHC^+ previamente formados durante a irradiação, recombina entre si até a sua mútua extinção quase completa. Devido à presença do zinco na composição química, após um decaimento inicial não radioativo (I) entre $30 \leq \text{TT} \leq 60^\circ\text{C}$, observa-se a partir do TT a 60°C um crescimento de todos os três centros até atingir um máximo em 80°C , seguido de um rápido decaimento até o TT em 100°C , para então as curvas retomarem o decaimento monotônico semelhante ao observado para a amostra C_1 .

A completa extinção de NBOHC^0 e TeEC^0 se estende até o TT de 140°C e o aparecimento da emissão TL ocorre apenas às temperaturas superiores a 130°C , sendo que a maior intensidade foi observada para a amostra B_2 , o que nos leva à conclusão de que existe pelo menos um centro não paramagnético (e por isso mesmo não detectado por RPE) responsável pela TL observada em uma faixa de temperaturas mais altas do que a esperada. Nessas condições, fomos levados a sugerir a hipótese abaixo para os possíveis mecanismos de transferência de carga envolvidos nos processos de irradiação e TT.

Considerando a situação altamente provável de um íon Zn^{2+} compensando a carga de dois NBO's adjacentes, conforme indicado na figura 120a, na vizinhança de um par $(\text{NBO}^-, \text{V}_\text{O}^+)$ onde a vacância de oxigênio está compensando a carga do terceiro NBO^- da mesma unidade bipiramidal da estrutura do vidro telurito. Sob irradiação, dois elétrons provenientes do par de NBO's vizinhos são transferidos do zinco para formar um par de NBOHC^0 's e Zn^0 . Durante o TT entre 30 e 60°C , na fase I, o par de NBOC^0 's torna-se não paramagnético por meio da transferência de um elétron de um para o outro, formando um par de valências alternada $(\text{NBO}^-, \text{NBOHC}^+)$, no qual o centro NBOHC^+ possui dois buracos. Nas fases seguintes do TT, o Zn^0 transfere dois elétrons à vacância de oxigênio próxima, em duas etapas:

Na fase (II) verifica-se o crescimento do TeEC^0 que foi identificado como o centro responsável pela ressonância em g_3 .

Já na fase III, à medida que o TeEC^0 passa a receber o segundo elétron, o orbital da vacância de oxigênio passa a ter um par de elétrons com spins emparelhados, de modo que o sinal de EPR de g_3 passa a decrescer. O centro TeEC^- é, conseqüentemente, mais estável e sobrevive até a faixa de temperaturas $\geq 130^\circ\text{C}$ onde se observa a emissão TL. Como a composição química da amostra B_3 também contém Na^+ compensando carga com NBO^- o decaimento térmico correspondente ao TT para $30 \leq \text{TT} \leq 60^\circ\text{C}$ e $100 \leq \text{TT} \leq 140^\circ\text{C}$ pode ser explicado pela reação:

Figura 118 – Curva isócrona da amostra B_2 .

Figura 119 – Curva isócrona da amostra B_5 .

Figura 120 – Mecanismo de formação do TeEC $^-$. A notação das ligações é meramente ilustrativa.

4.9.8 Referências

- [1] Prohaska, J. D.; Wang, J. S.; Bartram, R. H. Eletron spin resonance observations of excimer-laser-induced paramagnetic centers in tellurite glasses. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, n. 13, p. 1841-1843, 1995.
- [2] Giehl, J. M.; Pontuschka, W. M.; Barbosa, L. C.; Ludwig, Z. M. C. EPR of γ -induced paramagnetic centers in tellurite glasses. *J. Non-Crys. Solids*, v. 356, p. 1762-1767, 2010.
- [3] Kanth, C. L.; Raghavaiah, B. V.; Appa Rao, B.; Veeraiah, N. Spectroscopic investigations on ZnF_2 -MO- TeO_2 (MO = ZNO, CdO and PbO) glasses doped with chromium ions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, v. 90, p. 97-113, 2005.
- [4] Naga Raju, G.; Srinivasa Reddy, M.; Sudhakar, K. S. V.; Veeraiah, N. Spectroscopic properties of copper ions in $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. *Opt. Mat.*, v. 29, p. 1467-1474, 2007.
- [5] Sekiya, T.; Mochida, N.; Ohtsuka, A.; Tonokawa, M. Raman Spectra of $\text{MO}_{1/2} - \text{TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Ti) glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 144, p. 128-145, 1992.
- [6] Stapelbroek, M.; Griscom, D. L.; Friebele, E. J.; Sigel, Jr., G. H. Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 32, p. 313, 1979.
- [7] Griscom, D. L. E.S.R. studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions: A contemporary overview with illustrations from the alkali borate system. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 13, p. 251, 1973/74.
- [8] Sienko, M.; Plane, R. "Chemistry", McGraw-Hill Book Company, Inc., p.253, 1961.
- [9] Griscom, D. L. ESR Studies of an Intrinsic Trapped-Electron Center in X-Irradiated Alkali Borate Glasses. *J. Chem. Phys.*, v. 55, p. 1113, 1971.
- [10] Waterich, A.; Bartram, R. H.; Gilliam, O. R.; Kappers, L. A.; Edwards, G. J.; Földvári, I.; Voszka, R. ESR identification of radiation-induced oxygen vacancy centers in paratellurite. *Phys. Rev. B*, v. 32 n. 4, p. 2533, 1985.
- [11] Neov, S.; Kozhukharov, V.; Gerasimova, I.; Krezhov, K.; Sidzhimov, B. A model for structural recombination in tellurite glasses. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 12, p. 2475, 1979.

4.10 Medidas de densidade dos vidros

Na tabela 32 seguem os resultados das medidas de densidade realizadas pelo método de Arquimedes para as amostras da série A e B e para a amostra C₁.

A amostra A₃ apresenta um resultado próximo ao de Prakash e colaboradores [1] para o vidro (10 Na₂O - 10Nb₂O₅ - 80 TeO₂) vide tabela 1, considerando as diferenças estequiométricas entre as duas amostras.

Os valores das densidades e dos índices de refração linear crescem com o aumento da concentração de AgNO₃ para as amostras da série B. É fácil verificar que este aumento mantém o volume molar do vidro praticamente constante e, portanto, não ocorre qualquer mudança estrutural significativa nos vidros dopados com prata.

Tabela 32 – Resultados das medidas de densidade.

Amostra	Densidade $\frac{g}{cm^3}$
A ₂	5,4604 ± 0,0005
A ₃	5,2960 ± 0,0005
A ₄	5,3580 ± 0,0005
A ₅	5,3224 ± 0,0005
B ₂	4,9960 ± 0,0007
B ₃	4,8840 ± 0,0007
B ₅	5,1200 ± 0,0007
C ₁	4,9770 ± 0,0005

4.10.1 Referências

[1] Prakash, G. V.; Rao, D. N.; Bhatnagar, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. Solid State Comm., v. 119, p. 39-44, 2001.

Capítulo 5

5. Sumário e conclusões

5.1 Sumário dos resultados de absorção óptica (AO) das amostras dopadas com prata, com posterior tratamento térmico e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As amostras da série A não apresentaram a precipitação de nanopartículas de prata. A partir do modelo proposto na seção 4.2.2 propomos que a precipitação da prata metálica se dá por meio da degeneração da rede vítrea mediante a quebra das ligações covalentes do NBO's e a liberação de um oxigênio.

As amostras da série B dopadas com AgNO_3 apresentaram a precipitação de nanopartículas de prata. Para a amostra B₂, dopada com 0,5 mol% de AgNO_3 , a banda de plasmons esta centrada em 446, 455 e 466 nm para os tratamentos térmicos de 270°C, 290°C e 310°C com duração de 2 horas. Podemos observar que com o aumento da temperatura de tratamento, a banda cresceu e apresentou um deslocamento para o vermelho, característico de um sistema de nanopartículas sendo depositado, com partículas aumentando em tamanho de (5 ± 1) nm, (7 ± 1) nm e (13 ± 1) nm; respectivamente.

Para a amostra B₅ dopada com 0,5 mol% de AgNO_3 , o tratamento térmico a 270 °C e 290 °C por 2 horas produziu uma discreta redução da intensidade do pico e, portanto, do número de partículas, indicando que ocorreu ou uma dissolução ou então um agrupamento, já nesta fase do tratamento térmico.

Provamos que a precipitação das nanopartículas de prata foi superficial e mesmo para aquelas que estão mergulhadas na matriz vítrea localizam-se na região superficial.

A amostra B₅, dopada com 5 mol% de AgNO_3 , tratada termicamente a 270°C por 2 horas apresentou partículas aproximadamente esféricas, com diâmetro médio de (9 ± 1) nm, formando inclusive aglomerados. Após tratamento a 290°C por 2 horas, foram observados precipitados isolados, assim como também aglomerados, o tamanho médio das nanopartículas é de aproximadamente (17 ± 1) nm. Não foram encontradas partículas no interior da matriz vítrea da amostra B₅.

5.2 Sumários dos resultados ópticos

Os valores do índice de refração linear das amostras da série A concordam com a literatura.

Nas amostras da série B a adição de prata evidenciou um sensível aumento do índice de refração linear entre as amostras B₂ e B₃.

A amostra C₁ apresentou um índice de refração de $2,0461 \pm 0,0005$ no comprimento de onda de 632,8 nm, sendo este valor mais elevado comparado a amostra B₃ para o mesmo comprimento de onda. Isto ocorreu devido a adição de ZnO em substituição a determinada parte de TeO₂.

Os resultados das energias dos gaps ópticos sugerem que dentro do intervalo de incerteza as amostras da série A não apresentam diferenças significativas e conferem com a literatura para os vidros com estequiometria próxima. Já as amostras da série B apresentam uma pequena diferença sugerindo que a introdução da prata provoca uma diminuição da E_g (amostra B₅).

O n_2 das amostras da série A é positivo e concorda com a literatura. Inicialmente, para a amostra A₂ com uma pequena adição de AgNO₃ (0,5 mol%), ocorre um aumento do vale que segue até 2 mol%, em contrapartida com a amostra A₅ com 5 mol%, o espectro tornou-se extremamente assimétrico resultando em uma curva com somente um pico, sendo o vale praticamente extinto. Para as amostras A₂, A₃ e A₄ o modelo de Sheik-Bahae com absorção revelou ser o melhor ajuste, para a amostra A₅ nenhum dos modelos descritos acima ajustados concordou com os resultados experimentais. A partir destes resultados obtidos cogitamos a possibilidade da coexistência de efeitos térmicos e eletrônicos nestas medidas. Em virtude dos modelos citados não se ajustarem a todos os valores experimentais propomos uma adaptação do modelo de Sumi para explicar a assimetria da curva VZ com a adição de prata.

5.3 Sumário dos resultados de CDTE

No presente caso atribuímos a intensidade intrínseca (pico a pico) do CDTE aos NBO's existentes antes da irradiação.

Conclui-se que sob o efeito da irradiação γ da amostra C₁, os seis picos de CDTE cresceram com a dose, à custa dos NBO's radiolizados, mas um outro centro de defeito (provavelmente o TeEC⁻) não detectado foi também produzido, pois as etapas que se seguiram de tratamento térmico (decorrentes das leituras de CDTE subsequentes TT-1, TT-2 e TT-3) não foram biunívocas com a recuperação do pico intrínseco.

5.4 Sumário dos resultados de TL

A partir dos resultados de TL obtidos concluímos que o processo de recombinação dos centros de defeitos é não radiativo.

O primeiro pico de TL é atribuído possivelmente à recombinação radiativa do centro TeEC⁻ com algum centro de buraco próximo.

Quanto à causa do segundo pico propomos como mais provável a hipótese da recombinação do TeOHC residual com um elétron capturado por uma armadilha mais profunda, de natureza ainda não conhecida.

O terceiro pico de TL é atribuído aos fenômenos ligados ao processo de sinterização do pó.

5.5 Sumário dos resultados de RPE

Quatro respostas paramagnéticas foram detectadas e interpretadas nos vidros teluritos irradiados:

- a. Um “ombro” de largura ($\Delta H \sim 200$ G) foi localizado em $g \sim 2,0$, cuja natureza permanece não identificada;
- b. Um “ombro” em $g_{\parallel} = g_1 = 2,02 \pm 0,01$ com largura ($\Delta H_{pp} = 1,5 \pm 0,5$) G com uma “asa” superposta com g_2 e g_3 com valor estimado de $g_{\perp} \sim 2,0$, atribuído ao TeOHC;

- c. Uma linha estreita em $g_2 = 1,9960 \pm 0,0005$ com largura ($\Delta H_{pp} = 1,5 \pm 0,5$) G atribuída ao centro NBOHC;
- d. Outra linha estreita $g_3 = 1,9700 \pm 0,0005$ com ($\Delta H_{pp} = 1,9 \pm 0,5$) G devido ao TeEC, respectivamente;

Os vidros teluritos de nióbio irradiados com radiação gamma não apresentam sinal de RPE, indicando a sua excelente resistência à radiação.

O estudo da evolução das intensidades das ressonâncias em g_1 , g_2 e g_3 apresentam boa concordância com o modelo de TeOHC, NBOHC e TeEC proposto neste trabalho.

Nossos resultados de crescimento inicial da intensidade com a radiação e posterior decréscimo indicam uma forte relação entre a concentração de NBOHC e os NBO's nos vidros. Sugerimos que esse processo de decréscimo é devido à quebra das ligações covalentes de NBOHC (e também do NBO) sob a ação da radiólise oriunda da irradiação de alta energia dos raios gamma produzindo um dipolo local $[V_O^+, O^-]$, o qual também pode recombinar por meio da reação reversa, desde que as concentrações dos defeitos reagentes e a magnitude da constante de equilíbrio sejam favoráveis.

5.6 Conclusões finais

Este trabalho buscou a melhor compreensão dos fenômenos físicos e estruturais envolvendo a dinâmica da criação de defeitos intrínsecos durante a fase líquida da preparação de vidros teluritos, bem como a irradiação com raios gama. Foram elaborados modelos para explicar os resultados complementares obtidos utilizando diversas técnicas experimentais. Uma vez identificados os centros detectados por RPE, tornou-se possível interpretar os resultados provenientes das demais técnicas experimentais. Assim, pudemos concluir que com o uso de TL que as recombinações entre os centros já definidos anteriormente são não-radiativas e que os centros radiativos envolvidos em TL não podem ser estas, com exceção do $TeOHC^+$, que não apresentou uma extinção total até a região de 130° C, onde começa a TL.

A presença do 1º pico de TL pode ser explicada com a proposta do modelo do mecanismo de formação do TeEC⁻ (figura 120), no qual foi postulado o aparecimento do centro com 2 elétrons, onde foi considerada a participação do cátion Zn²⁺. Já o 3º pico foi atribuído à ocorrência da sinterização do pó vítreo, à temperatura de 340° C e que coincide com uma queda endotérmica em ATD.

Como o elemento formador do vidro telurito é pesado, espera-se que o mesmo apresente fenômenos não lineares, de grande interesse em fotônica. Assim, recorreremos à técnica de VZ para proceder as medidas de n_2 . Para isso, foram necessárias as medidas dos índices de refração linear em três comprimentos de onda.

Como as propriedades físicas não lineares dependem da polarização de dipolos contidos no vidro, foi realizado um estudo com o auxílio da técnica de CDTE, a qual revelou-se sensível à presença dos NBO's no vidro.

A presença de nanopartículas metálicas tem se revelado favorável à produção de vidros que possam favorecer a geração do 2º harmônico sob a influência da luz laser. Assim, foram produzidas amostras dopadas com prata e que foram submetidas a diversos tratamentos térmicos, com a obtenção da precipitação de nanopartículas, detectadas pela banda de AO em ~ 540 nm e os resultados comparados com a observação direta por TEM.

A precipitação de nanopartículas de prata ocorreu na superfície da amostra e o mecanismo das reações foi explicado com a proposição do 4º modelo, representado na figura 66, onde um oxigênio de um NBO foi liberado sob a forma do ânion O²⁻, cujo excesso de elétrons reduziu os íons Ag⁺ dissolvidos no vidro dopado.

6. Projetos futuros

1. Novas tentativas de polarizar as amostras termicamente através do forno já construído e por meio da adaptação do equipamento de medidas de despolarização termicamente estimulada para altas temperaturas;
2. Produção de um filme com base nas amostras da série B para a produção de nanopartículas controladas;

3. Incorporação de terras raras as amostras da série B juntamente com a incorporação de Ag₂O e AgNO₃;
4. Medidas de lente térmica das amostras da série A;
5. Medidas de VZ da série B.

Anexo 1 - Uma breve revisão, do ponto de vista da eletrodinâmica clássica do comportamento do índice de refração real e complexo

Quando uma carga é acelerada pela força externa $\vec{F}_{\text{ext}}$, ela perde energia devido à emissão de radiação eletromagnética. A radiação emitida gera um campo de radiação representado por uma força reativa $\vec{F}_r$ que descreve a reação do campo de radiação sobre a partícula.

Pela terceira lei de Newton temos:

$$m\vec{a} = \vec{F}_r + \vec{F}_{\text{ext}} \quad (\text{A.1.1})$$

no qual $\vec{F}_{\text{ext}}$ uma força externa.

Considerando que a potência P é dada pela fórmula de Larmor:

$$P = \frac{2e^2 a^2}{3c^3} = \frac{2e^2 \dot{v}^2}{3c^3} = \vec{F}_r \cdot \vec{v} \quad (\text{A.1.2})$$

onde “v” a velocidade da partícula.

Integrando a potência de reação em pequeno intervalo de tempo e considerando que o movimento é periódico, temos:

$$\int_{t_1}^{t_2} \vec{F} \cdot \vec{v} dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \int_{t_1}^{t_2} \vec{v} \cdot \vec{v} dt \quad (\text{A.1.3})$$

Desprezando o primeiro termo da integração por partes, chegamos à expressão:

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\vec{F}_r - \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\vec{v}} \right) \cdot \vec{v} dt = 0 \quad (\text{A.1.4})$$

donde podemos avaliar a força da reação:

$$\vec{F}_r = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\vec{v}}. \quad (\text{A.1.5})$$

Considerando ser fisicamente aceitável a hipótese que $|\vec{F}_r| \ll |\vec{F}_{\text{ext}}|$ e introduzindo o tempo característico:

$$\tau_c = \frac{2 e^2}{3 m c^3} \quad (\text{A.1.6})$$

podemos reescrever a equação (A.1.1) sob a forma:

$$m(\dot{\vec{v}} - \tau_c \ddot{\vec{v}}) = \vec{F}_{\text{ext}} \quad (\text{A.1.7})$$

Considerando um elétron ligado por uma força harmônica

$$\vec{F} = -k_m \vec{r}, \quad (\text{A.1.8})$$

$$\text{em que } \omega_0 = \sqrt{\frac{k_m}{m}} \quad (\text{A.1.9})$$

ω_0 é a frequência de ressonância e k_m coeficiente de restituição, substituindo a equação (A.1.9) e (A.1.8) na equação (A.1.7), utilizando a aproximação $\ddot{\vec{r}} \cong -\omega_0^2 \dot{\vec{r}}$, temos:

$$\ddot{\vec{r}} + \gamma \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = 0 \quad (\text{A.1.10})$$

$$\text{onde } \gamma \equiv \tau_c \omega_0^2. \quad (\text{A.1.11})$$

Agora vamos considerar que este elétron ligado harmonicamente é forçado a oscilar sob a ação da componente elétrica da onda eletromagnética externa. A teoria de espalhamento e dispersão de luz baseia-se nesta consideração.

Vamos supor que a velocidade do elétron é não-relativística e desta forma desprezar o efeito do campo magnético da radiação incidente, para o tratamento das frequências óticas.

A força que age sobre um elétron é:

$$\vec{F} = -e\vec{E} \quad (\text{A.1.12})$$

$$\text{onde } \vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.1.13})$$

A equação do movimento de um elétron ligado num campo elétrico é:

$$\ddot{\vec{r}} - \tau_c \ddot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.1.14})$$

Utilizando a aproximação $\ddot{\vec{r}} = -\omega^2 \dot{\vec{r}}$ na equação (A.1.14), temos:

$$\ddot{\vec{r}} + \tau_c \omega^2 \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.1.15})$$

Para levar em conta outros processos dissipativos, além da reação da radiação, incluiremos o termo resistivo $\Gamma \vec{r}$, onde:

$$\Gamma = \Gamma' + \tau_c \omega^2 \quad (\text{A.1.16})$$

na equação (A.1.15):

$$\ddot{\vec{r}} + \Gamma \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.1.17})$$

Isolando $\vec{r}$ temos:

$$\vec{r} = -\frac{e}{m} \frac{E_0 e^{-i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (\text{A.1.18})$$

Para obter a parte real e imaginária do índice de refração e analisar seu comportamento em relação à frequência, para o caso simplificado de meios rarefeitos, vamos estudar o problema da dispersão de ondas eletromagnéticas.

Considerando que a onda incida sobre N elétrons por unidade de volume, cada um deles irá espalhar uma onda plana incidente de acordo com a seção de choque para o espalhamento por um elétron ligado, dado pela equação:

$$\sigma_e = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (\text{A.1.19})$$

Esta radiação espalhada, em geral, irá se combinar com o campo externo modificando a velocidade efetiva da onda. Para resolver este problema é possível obter o efeito de vários centros espalhadores pela superposição das ondas individuais. Para o estudo da dispersão é mais conveniente tratar a re-irradiação como sendo um efeito coletivo da polarização elétrica do material.

A polarização induzida de um dado material relaciona-se com o deslocamento de elétrons por:

$$\vec{P} = -Ne\vec{r}, \quad (\text{A.1.20})$$

onde o índice de refração n, para $\mu=1$ é:

$$n = \sqrt{\varepsilon}. \quad (\text{A.1.21})$$

$$\text{Sendo } \varepsilon = \frac{4\pi P}{E} + 1. \quad (\text{A.1.22})$$

Substituindo a equação (A.1.22) na equação (A.1.21), temos:

$$n = \left(1 + \frac{4\pi P}{E}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.1.23})$$

Utilizando o Binômio de Newton para a equação (A.1.23) e mantendo apenas os dois primeiros termos da expansão binomial, temos:

$$n = \left(1 + \frac{2\pi P}{E}\right). \quad (\text{A.1.24})$$

Considerando meios rarefeitos, onde n não difere da unidade e substituindo as equações (A.1.20) e (A.1.18) na equação (A.1.24), temos aproximadamente:

$$n \cong 1 + \frac{2\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (\text{A.1.25})$$

A parte real ($\text{Re}(n)$) e a imaginária ($\text{Im}(n)$) são, portanto, iguais a:

$$\text{Re}(n) = 1 + \frac{2\pi N e^2}{m} \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right] \quad (\text{A.1.26})$$

$$\text{e} \quad \text{Im}(n) = \frac{2\pi N e^2}{m} \left[\frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right]. \quad (\text{A.1.27})$$

Anexo 2 - Absorção óptica do fundo da banda de condução

A.2.1 Transições diretas

De acordo com o teorema de Van Hove, a expressão da densidade de estados $N(E)$ na proximidade do fundo da banda de condução é dada por [1]

$$N(E) = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}}{2\pi^2 \hbar^3} = C_0 \sqrt{E}, \quad (\text{A.2.1.1})$$

$$E = \hbar\nu - E_g, \quad (\text{A.2.1.2})$$

$$C_0 = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3}, \quad (\text{A.2.1.3})$$

onde E é a energia medida a partir do topo da banda de valência e m^* a massa reduzida do elétron.

A equação A.2.1.1 é válida para os estados estendidos da banda de condução, onde a energia absorvida é maior ou igual a uma energia crítica que vamos designar como região I ($\hbar\nu \geq E_{cr}$), onde a absorção óptica, proporcional a $N(E)$, é dada por

$$\alpha_I = C (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.2.1.4})$$

Para os vidros e outras substâncias sólidas não cristalinas, aparece uma cauda exponencial, conhecida como a cauda de Urbach, que domina a região II de estados localizados com energia menor do que E_r , onde a absorção óptica é descrita pela equação

$$\alpha_{II} = A e^{\frac{h\nu}{\Delta E}}, \quad (\text{A.2.1.5})$$

em que A é uma constante e ΔE é a energia de Urbach.

Esta equação também é expressa em função da temperatura sob a forma

$$\alpha_{II} = \alpha_g e^{-\frac{\gamma' (E_g - h\nu)}{KT}}, \quad (h\nu \leq E_{cr}) \quad (\text{A.2.1.6})$$

em que α_g é a absorção óptica no limite entre as regiões I e II, k é a constante de Boltzmann e

$$\gamma' = \frac{kT}{\Delta E}. \quad (\text{A.2.1.7})$$

Assumindo que o coeficiente de absorção óptica é uma função contínua e lisa no limite entre as regiões I e II, valem as propriedades

$$\alpha_I(h\nu) = \alpha_{II}(h\nu) \quad (\text{A.2.1.8})$$

e

$$\frac{d}{d(h\nu)} \alpha_I(h\nu) = \frac{d}{d(h\nu)} \alpha_{II}(h\nu), \quad (h\nu = E_{cr}). \quad (\text{A.2.1.9})$$

Efetuada as operações algébricas, obtemos:

$$h\nu_{cr} = \frac{KT}{2\sigma} + E_g, \quad (\text{A.2.1.10})$$

$$\text{em que } \sigma = \gamma' C \quad (\text{A.2.1.11})$$

e ν_{cr} é a freqüência crítica, de onde foram calculadas as relações abaixo

$$C = \frac{\alpha_g}{\sqrt{e}} \sqrt{\frac{2\sigma}{KT}} \quad (\text{A.2.1.12})$$

$$\text{e } \gamma' = \frac{\sqrt{e}}{\alpha_g} \sqrt{\frac{\sigma KT}{2}}, \quad (h\nu = E_{cr}). \quad (\text{A.2.1.13})$$

Assim, a equação A.2.1.4 pode ser escrita como

$$\alpha_I = \frac{\alpha_g}{\sqrt{e}} \sqrt{\frac{2\sigma}{KT}} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (h\nu \geq E_{cr}) \quad (\text{A.2.1.14})$$

e a expressão A.2.1.6 pode ser, analogamente,

$$\alpha_{II} = \alpha_g \exp \left\{ -\frac{\sqrt{e}}{\alpha_g} \sqrt{\frac{\sigma}{2KT}} (E_g - h\nu) \right\} \quad (h\nu \leq E_{cr}). \quad (\text{A.2.1.15})$$

Substituindo $h\nu = E_g + 1$ na expressão A.2.1.4 temos:

$$\alpha_{(E_g+1)} = C. \quad (\text{A.2.1.16})$$

Assim, podemos expressar o comportamento da absorção óptica sob a forma:

$$\text{Região I:} \quad \alpha_I(h\nu) = \alpha_{(E_g+1)} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (h\nu \geq E_{cr}) \quad (\text{A.2.1.17})$$

$$\text{Região II:} \quad \alpha_{II}(h\nu) = \alpha_{(E_g)} e^{-\frac{\gamma' (E_g - h\nu)}{KT}}, \quad (h\nu \leq E_{cr}) \quad (\text{A.2.1.18})$$

$$\text{ou} \quad \alpha_{II}(h\nu) = A e^{\frac{h\nu}{\Delta E}} \quad (\text{A.2.1.19})$$

$$\text{em que} \quad A = \alpha_{(E_g)} e^{-\frac{\gamma' E_g}{KT}}. \quad (\text{A.2.1.20})$$

Este resultado é válido para o caso particular no qual as transições da banda de valência para a região I são diretas. Vamos discutir a seguir, o caso mais geral em que o expoente de α_I , igual a $\frac{1}{2}$ é substituído por um valor $n \neq \frac{1}{2}$.

A.2.1 Referências

[1] Ziman, J. M. Principles of the theory of solids. Cambridge at the University Press, Cambridge, 1964.

A.2.2 Transições indiretas

Vamos, agora, considerar o caso mais geral em que a absorção óptica na região I é expressa por

$$\alpha_I(h\nu) = C (h\nu - E_g)^n, \quad (h\nu \geq E_{cr}) \quad (\text{A.2.2.1})$$

e completar o sistema com a equação A.2.1.6. Aplicando a condição de continuidade de α_I , α_{II} e das respectivas derivadas em $E = E_{cr}$, obtemos

$$E_{cr} = E_g + n\Delta E \quad (A.2.2.2)$$

$$e \quad \frac{\alpha_g}{C} = \left(\frac{n\Delta E}{e} \right)^n. \quad (A.2.2.3)$$

Sendo C uma constante a determinar, temos o sistema

$$\alpha_I(h\nu) = C (h\nu - E_g)^n, \quad (h\nu \geq E_{cr})$$

$$e \quad \alpha_{II}(h\nu) = C \left(\frac{n\Delta E}{e} \right)^n e^{\frac{1}{\Delta E}(h\nu - E_g)}, \quad (h\nu \leq E_{cr}) \quad (A.2.2.4)$$

$$\text{em que } \alpha_{E_{cr}} = C \left(\frac{n\Delta E}{e} \right)^n, \quad (A.2.2.5)$$

de modo que obtemos, finalmente,

$$\alpha_I(h\nu) = \frac{\alpha_{E_{cr}}}{\left(\frac{n\Delta E}{e} \right)^n} (h\nu - E_g)^n, \quad (h\nu \geq E_{cr}) \quad (A.2.2.6)$$

$$\alpha_{II}(h\nu) = \alpha_{E_{cr}} e^{-\frac{1}{\Delta E}(E_{cr} - h\nu)}, \quad (h\nu \leq E_{cr}). \quad (A.2.2.7)$$

Anexo 3 - Relações entre n_2 e $\chi^{(3)}$ em diferentes unidades

A relação numérica entre a susceptibilidade $\chi^{(3)}$ e n_2 depende de diversos fatores: a) se n_2 é definido em termos do quadrado da amplitude do campo elétrico ou intensidade; b) se um fator $\frac{1}{2}$ é incluído ou não nas definições de amplitude de campo e ainda mais um outro fator $\frac{1}{2}$ na definição de n_2 ; c) se o fator T é incorporado na definição da susceptibilidade e d) qual sistema de unidades está sendo utilizado. Então existem pelo menos 2^5 relações que podem ser utilizadas, causando uma fonte contínua de discrepância e de confusão. Algumas relações são dadas por Gibbs [1].

A definição do n_2 em unidades SI é:

$$n_t(\omega) = n(\omega) + \delta n_t(\omega) = n_0(\omega) + n_2(\omega)|E_c|^2, \quad (A.3.1)$$

no qual o campo elétrico é dado por:

$$\vec{E}_c = \frac{1}{2} [E \mathbf{e} e^{-i\omega t} + E^* \mathbf{e}^* e^{i\omega t}]. \quad (A.3.2)$$

A polarização total em ω é de amplitude P , dada por:

$$\vec{P}_\omega(t) \simeq \vec{P}_\omega^{(1)}(t) + \vec{P}_\omega^{(3)}(t) = \epsilon_0 \left[\vec{\chi}^{(1)}(-\omega; \omega) + \frac{3}{4} \vec{\chi}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) |\vec{E}_\omega(t) \vec{E}_\omega^*(t)| \right] \vec{E}_\omega(t) \quad (\text{A.3.3})$$

em que o fator $T(-\omega; \omega, -\omega, \omega) = \frac{3}{4}$. A expressão que relaciona n_2 e $\chi^{(3)}$ em unidades SI é dada por:

$$n_2 = \frac{3 \text{Re} \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)}{8n_0}, \quad (\text{A.3.4})$$

em que a unidade de n_2 é a mesma de $\chi^{(3)}$ dada em $\frac{\text{m}^2}{\text{V}^2}$. Assim como $n_t(\omega)$ e $n(\omega)$, $\delta n_t(\omega)$ é adimensional, de modo que as dimensões de $n_2(\omega)$ e $|E_c|^2$ são complementares, isto é, $[E_c^2] = \left[\frac{\text{V}^2}{\text{m}^2} \right]$ e $[n_2(\omega)] = \left[\frac{\text{m}^2}{\text{V}^2} \right]$. De acordo com a equação (A.3.4) segue-se a dimensão de $\chi^{(3)}$ é a mesma de n_2 , ou seja, $[\chi^{(3)}] = \left[\frac{\text{m}^2}{\text{V}^2} \right]$.

Segue-se uma definição alternativa do coeficiente de refração não linear, em unidades SI, em termos da intensidade I_ω :

$$n_t = n + n_2^I I_\omega, \quad (\text{A.3.6})$$

e

$$I_\omega = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n |\vec{E}|^2, \quad (\text{A.3.7})$$

substituindo a equação (A.3.7) na equação (A.3.6) e comparando com a equação (A.3.1), temos:

$$n_2 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{V}^2} \right) = \frac{n_2^I \left(\frac{\text{m}^2}{\text{V}^2} \right) \epsilon_0 c n}{2}. \quad (\text{A.3.8})$$

Como exemplo, calcularemos a transformação de unidades SI para unidades esu da amostra A_3 (através de SBSA), substituindo os respectivos dados na equação (A.1.8):

$$n_2 = \frac{3,11 \times 10^{-16} \frac{\text{m}^2}{\text{Nm.s}^{-1}} \quad 3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad 2,2088 \quad 8,85 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}}{2}, \quad (\text{A.3.9})$$

sabendo que $C = \frac{J}{V}$ e $J = \text{Nm}$, temos:

$$n_2 = 9,12 \times 10^{-19} \frac{\text{m}^2}{\text{V}^2}. \quad (\text{A.3.10})$$

Para concretizar a transformação de unidades é necessário lembrar que $\text{esu} = \frac{\text{cm}^2}{\text{Stat V}^2}$ e que $1 \text{ Stat V} \cong 300\text{V}$, de forma que (A.3.10) será expressa sob a forma

$$n_2 = 8,21 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{Stat V}^2}. \quad (\text{A.3.11})$$

A expressão geral que deve ser utilizada nesta transformação é dada pela equação:

$$n_2(\text{esu}) = \frac{n^I \left(\frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right)_n}{8,4 \times 10^{-7}}. \quad (\text{A.3.12})$$

A polarização, o índice de refração linear e a constante dielétrica são dadas respectivamente, pelas equações abaixo, em unidades esu:

$$\vec{P} = \frac{(\epsilon-1)\vec{E}}{4\pi}, \quad (\text{A.3.13})$$

$$n = \sqrt{1 + 4\pi \text{Re}\chi_{\text{esu}}^{(3)}(-\omega; \omega)} \quad (\text{A.3.14})$$

$$\epsilon = 1 + 4\pi \left[\chi_{\text{esu}}^{(1)}(-\omega; \omega) + \frac{3}{4} \chi_{\text{esu}}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \right]. \quad (\text{A.3.15})$$

A expressão geral que relaciona o n_2 e o $\chi^{(3)}$ em unidades esu é dada pela expressão:

$$n_2(\text{esu}) = \frac{3\pi \text{Re}\chi_{\text{esu}}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)}{2n}. \quad (\text{A.3.16})$$

A relação entre os coeficientes de diferentes unidades $n_2^I \left(\frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right)$ e $\chi_{\text{esu}}^{(3)}$ é:

$$n_2^I \left(\frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right) = \frac{3,9 \times 10^{-6} \text{Re}\chi_{\text{esu}}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)}{n^2} \quad (\text{A.3.17})$$

$$\text{ou } n_2(\text{esu}) = 1,195 \times 10^6 \cdot n \cdot n_2^I \left(\frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right). \quad (\text{A.3.18})$$

Alguns autores [2], [3] utilizam a expressão (A.3.19)

$$n_t = n + n_2 \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle = n + \frac{1}{2} n_2 |\vec{E}|^2, \quad (\text{A.3.19})$$

ao invés da expressão (A.1.1) e a expressão:

$$n_t = n + n_2(\text{esu})|\vec{E}|^2, \quad (\text{A.3.20})$$

introduzindo um fator adicional 2 em todos os sistemas de unidades.

A.3.1 Referências

- [1] Gibbs, H. M. Optical Bistability: Controlling Light with Light. Orlando: Academic Press, 1985.
- [2] Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Van Stryland, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. J. Quantum Electron., v. 26, p. 760-769, 1990.
- [3] Vogel, E. M.; Weber, M. J.; Krol, D. M. Nonlinear optical phenomena in glass. Phys. Chem. Of Glasses, v. 32, p. 231-254, 1991.

Anexo 4 Artigos publicados

Giehl, J.M. ; Pontuschka, W.M. ; Barbosa, L.C. ; Ludwig, Z.M.C. . EPR of γ -induced paramagnetic centers in tellurite glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 356, p. 1762-1767, 2010.

Giehl, J. M.; Pontuschka, W. M.; Barbosa, L. C.; Blak, A. R.; Navarro, M.; Da Costa, Z. M. Study of sodium tellurite glass using the thermally stimulated depolarization current technique (TSDC). Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, p. 1582-1586, 2011.