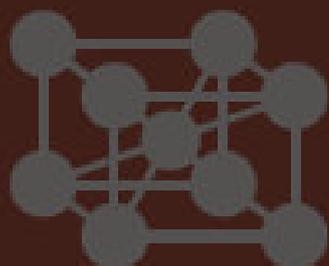
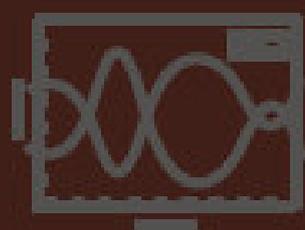
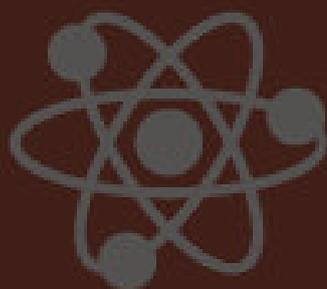


**UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO MARANHÃO**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



*Mestrado*

**UFMA**

*2015*



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

---

Edson Carvalho da Paz

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE VIDROS NO SISTEMA  
CÁLCIO BOROTELURITO**

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Imperatriz

2015

**Alessandra Saraiva de Sousa**  
Bibliotecária CRB 13/505

Paz, Edson Carvalho da

Estudo e desenvolvimento de vidros no sistema cálcio borotelurito  
/ Edson Carvalho da Paz - Imperatriz, 2015.

61f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher  
Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Pós-graduação  
em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e  
Tecnologia de Imperatriz Maranhão (CCSST) Unidade Bom Jesus /  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 2015.

1. Vidro - Propriedade. 2. Cálcio borotelurito. 3. Vidro -  
Estrutura. 3. Materiais cerâmicos. I. Título.

CDU 666.3  
P348e

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Edson Carvalho da Paz**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 03 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:



---

Prof. Dr. Alysson Steinmacher (Orientador do Candidato)

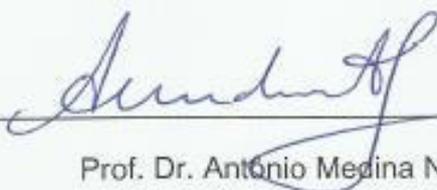
PPGCM/UFMA



---

Prof. Dr. Márcio José Barboza

PPGCM/UFMA



---

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dep. De Física/UEM

À minha família (em especial, minha avó Tertulina, *in memoriam*, minha esposa Aldevânia, meu avô Benedito, meu irmão Edivaldo, minha tia Cleonice, minha Mãe Uviza e meu pai Manoel Filho).

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me dar forças e esperança na busca pelos meus sonhos;

À minha avó, Tertulina (*in memoriam*), pelo exemplo de amor, compreensão, companheirismo e apoio incondicional aos meus projetos de vida;

À minha esposa, Aldevânia, pelo amor, compreensão, apoio, incentivos e ajuda;

A meu avô, Benedito Paulo, aos meus pais, Manoel Filho e Maria Uviza e à minha tia, Cleonice, por sempre me apoiarem, incentivarem e não medirem esforços para concretização dos meus estudos;

Ao meu querido irmão, Edivaldo, pela cumplicidade;

A todos da minha família que contribuíram de alguma forma na minha vida;

Ao Prof. Dr. Alysson Steimacher pela oportunidade em realizar este trabalho, pelos ensinamentos, a amizade e a compreensão.

Aos Professores Dr. Marcio José Barboza e Dra. Franciana Pedrochi pelas importantes contribuições, pela disponibilidade em me ajudar sempre que os procurei e pela amizade;

Aos meus irmãozinhos do mestrado (Glauco e Julieth) e demais integrantes do nosso grupo de pesquisa (Thiago, Mateus, Bernardo, Pedro, Luana, Jheimison, Diogo, Millena e Nayane) pelas contribuições, pelo ótimo ambiente de trabalho e brincadeiras.

À Profa. Dra. Marta C. D. Silva, pelo profissionalismo, generosidade e as medidas de propriedades térmicas;

Ao mestrando Sérgio A. Azevedo, pelas medidas de propriedades térmicas;

Ao Prof. Dr. Pedro F. Façanha Filho e ao mestrando Jhonatam O. Carvalho, pelas medidas de espectroscopia Raman;

Ao Prof. Dr. Adenilson O. Santos e ao bolsista André, pelas medidas de DRX;

Aos colegas da pós-graduação, Geanso, Lauretan, José Leal, Lídia, André, Renato e Jailton, pelo convívio harmonioso, troca de experiências, aprendizado e amizade;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA – Campus Avançado de Imperatriz, pelas importantes contribuições na minha vida acadêmica;

Aos professores Dra. Rosa Lina G. do N. P. da Silva e Dr. Jeremias Pereira da Silva Filho, por serem os meus primeiros orientadores de pesquisas, pelos importantes ensinamentos e amizade;

Aos professores Dra. Maria Conceição S. M. Lage e Dr. Francisco Carlos M. da Silva, pelas importantes contribuições durante minha graduação, pelas cartas de recomendação para o presente mestrado e pela amizade;

Aos meus grandes amigos de graduação Joaldo, Jadiel, Sosthenes, Maicon, Ivan e Aclécio pelo verdadeiro significado de amizade, que permanece até hoje;

Às colegas de laboratório na graduação Fabrícia, Raquel, Claudia, Lourdilene e Yara, foi com quem dei os meus primeiros passos na pesquisa científica.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente pelo desenvolvimento deste trabalho;

Aos membros da banca por se disponibilizarem gentilmente para a avaliação deste trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA – Campus Avançado de Imperatriz;

À Universidade Federal do Maranhão;

Ao Instituto Federal do Maranhão – Campus Açailândia pelo apoio na condição de servidor;

À Universidade Estadual de Maringá pelas medidas de FTIR;

Ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro a este trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos o estudo da formação de vidros no sistema  $[10\text{CaF}_2-(30-0,4x)\text{CaO}-(60-0,6x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{TeO}_2]$ , em que  $20 \leq x \leq 50$  % em massa, denominado CBT $x$ , com o objetivo de avaliar a habilidade de formação vítrea do referido sistema visando obter matrizes vítreas estáveis. Até onde sabemos, este é o primeiro relato na literatura de pesquisas sobre esse sistema. O preparo dos vidros no sistema CBT $x$  foi realizado mantendo constante a razão  $\text{Ca}/\text{B}_2\text{O}_3$ . Neste trabalho sintetizamos seis amostras vítreas, as quais foram submetidas ao processo de caracterização por meio das seguintes análises: difração de raios-X (DRX), densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica diferencial (DTA), calor específico ( $c_p$ ), índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ), basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{\text{th}}$ ), coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e *band gap* óptico ( $E_{\text{opt}}$ ). Os resultados foram discutidos em função do conteúdo de óxido de telúrio e de suas alterações nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas das amostras vítreas. Com o aumento da concentração de  $\text{TeO}_2$  nas amostras, houve aumento dos valores da densidade, da estabilidade térmica, do índice de refração, da polarizabilidade eletrônica e da basicidade óptica teórica; redução da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), do calor específico e da janela óptica e deslocamento do *band gap* óptico para menor energia; as espectroscopias Raman e FTIR indicaram que a estrutura da rede dos vidros sob investigação é formada por unidades  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_4$ . O sistema CBT $x$  apresentou uma boa habilidade de formação vítrea, com destaque para a matriz vítrea de maior teor estudado de  $\text{TeO}_2$  (CBT50), que se mostrou a mais indicada para trabalhos futuros de dopagem com íons terras raras e testes como amplificador óptico em fibras de comunicação ou outros dispositivos fotônicos.

### *Palavras-chave:*

Vidro óptico. Estrutura do vidro. Propriedades térmicas. Propriedades ópticas e espectroscópicas. Cálcio borotelurito.

## ABSTRACT

In this work glass formation of  $\text{CaF}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  system (CBTx), with tellurium oxide concentrations varying from 20 to 50 wt%, was studied. In order to evaluate the glass forming ability of that system, six glass matrix were prepared and characterized to understand the behavior of their physical, thermal, structural, optical and spectroscopic properties. As far we know, this is the first report in the literature about this glass system. The preparation of glasses CBTx system was carried out keeping the  $\text{Ca/B}_2\text{O}_3$ . The prepared glass samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), volumetric density ( $\rho$ ), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential thermal analysis (DTA), specific heat ( $c_p$ ), refractive index ( $n$ ), electronic polarizability ( $\alpha$ ), theoretical optical basicity ( $\Lambda_{\text{th}}$ ), optical absorption coefficient ( $A_e$ ) and band gap optical ( $E_{\text{opt}}$ ). The results are discussed in terms of tellurium oxide content and structural properties of the glass samples. Density, thermal stability, refractive index, electronic polarizability and theoretical optical basicity values increase with  $\text{TeO}_2$  content, while transition temperature ( $T_g$ ), specific heat, optical window and the band gap optical decrease; Raman and FTIR spectroscopy indicated that the network structure of studied glass is formed by  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  and  $\text{TeO}_4$  units. The CBTx system showed a good ability to glass formation, especially the glass matrix of most  $\text{TeO}_2$  content (CBT50), which proved to be the most suitable for future work doping with rare earth ions and tests as optical amplifier in communication fibers or other photonic devices.

*Keywords:*

Optical glass. Glass structure. Thermal properties. Optical and spectroscopic properties. Calcium borotellurite.

## FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um anel boroxol ( $B_3O_6$ ) [34].	7
Figura 2 - Estruturas de grupos boratos [36].	8
Figura 3 - Razão entre unidades $B_4/B_3$ ( $N_4$ ) em função da concentração de $Li_2O$ (R) [28].	9
Figura 4 - Temperatura de transição vítrea versus efeito da concentração de $Li_2O$ em vidros binários $xLi_2O-(1-x)B_2O_3$ [28].	9
Figura 5 - Dependência da temperatura de transição vítrea e da fração de boro de coordenação 4 no conteúdo de óxido de bário e de cálcio para vidros boratos de cálcio (linhas sólidas) e de bário (linhas pontilhadas) [39].	10
Figura 6 - Esquema ilustrativo das coordenações das ligações $TeO_2$ : bipirâmide trigonal ( $TeO_4$ ), poliedro ( $TeO_{3+1}$ ) e pirâmide trigonal ( $TeO_3$ ) [44].	12
Figura 7 - Espectros Raman deconvoluídos de vidros $20Na_2O-80TeO_2$ [43].	13
Figura 8 - Fração de $BO_4$ em função da concentração de telúrio [48].	14
Figura 9 - Espectros Raman deconvoluídos de vidros $xB_2O_3-(100-x)TeO_2$ usando uma função de Gaussiana simétrica [36].	16
Figura 10 - Dependência composicional das intensidades de picos raman observada em espectro de vidros $B_2O_3-TeO_2$ (a) A, B, C, D e E; (b) Y e Z [36].	17
Figura 11 - Variações do volume molar (a) e da temperatura de transição vítrea (b) em função do teor de $B_2O_3$ no sistema vítreo $xB_2O_3-(100-x)TeO_2$ [36].	18
Figura 12 - Curva de DTA para amostra CBT35 mostrando temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de pico de cristalização ( $T_p$ ).	23
Figura 13 - Esquema da montagem usada para medida do calor específico dos vidros CBTx [49].	24
Figura 14 - Curvas de decaimento térmico do substrato e do sistema substrato+amostra.	27
Figura 15 - Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração [54].	29
Figura 16 – Monitoramento da intensidade do feixe laser refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra (a) e ajuste destes dados experimentais para determinação do ângulo de Brewster (b).	30
Figura 17 - Densidade dos estados no modelo Mott-CFO [64].	35
Figura 18 – Determinação do <i>band gap</i> da amostra vítrea CBT20.	36
Figura 19 – a) Amostras vítreas do sistema CBTx e b) fatias das amostras dos vidros CBTx.	37
Figura 20 - Diagrama de fase do sistema CBTx.	37
Figura 21 - Difractogramas de Raio-X dos vidros CBTx.	38
Figura 22 - Densidade dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ .	39
Figura 23 - (a) Espectros Raman dos vidros CBTx e (b) Espectros Raman deconvoluídos dos vidros CBT20, CBT35 e CBT50.	41
Figura 24 - Espectros FTIR dos vidros CBTx.	44

Figura 25 - Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de início de cristalização ( $T_x$ ) dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ . .....	49
Figura 26 – Calor específico dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ . .....	50
Figura 27 - Índice de refração dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ . .....	52
Figura 28 - Polarizabilidade eletrônica dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ . .....	53
Figura 29 - Basicidade óptica teórica dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ . .....	55
Figura 30 - Espectros de absorção dos vidros CBTx. ....	56
Figura 31 - Determinação do <i>band gap</i> ( $E_{opt}$ ) dos vidros CBTx.....	57
Figura 32 – <i>Band gap</i> ( $E_{opt}$ ) dos vidros CBTx em função da concentração de $TeO_2$ . ..	58

## TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos vidros $x\text{B}_2\text{O}_3\text{-(100-x)}\text{TeO}_2$ . .....	15
Tabela 2 - Reagentes químicos utilizados para a síntese dos vidros cálcio boroteluritos.....	20
Tabela 3 - Composição das amostras do sistema CBTx e temperaturas de fusão e de tratamento térmico. ....	20
Tabela 4 - Posição dos picos nos espectros Raman dos vidros CBTx. ....	40
Tabela 5 - Picos nos espectros Raman dos vidros CBTx e suas correspondentes unidades estruturais. ....	43
Tabela 6 - Posições das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros FTIR dos vidros CBTx e suas correspondentes unidades estruturais. ....	46
Tabela 7 - Composições das amostras, densidade ( $\rho$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início da cristalização ( $T_x$ ), temperatura de pico da cristalização ( $T_p$ ), estabilidade térmica ( $T_x-T_g$ ) e calor específico ( $C_p$ ) dos vidros CBTx e estabilidade térmica de outros vidros. ....	48
Tabela 8 - Valores da transição vítrea ( $T_g$ ) e estabilidade vítrea ( $\Delta T = T_x-T_g$ ) no sistema $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xB}_2\text{O}_3$ , com erro estimado de $\pm 2$ °C. ....	49
Tabela 9 - Índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ), basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ ) e band gap óptico ( $E_{opt}$ ) dos vidros CBTx. ....	59

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Justificativa .....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1	Síntese histórica do desenvolvimento dos vidros .....	4
2.2	Teorias estruturais de formação de vidro .....	5
2.3	Teorias cinéticas de formação de vidro .....	6
2.4	Vidros boratos .....	6
2.5	Vidros teluritos .....	11
2.6	Vidros boroteluritos .....	13
3	METODOLOGIA .....	19
3.1	Síntese das amostras .....	19
3.2	Caracterização das amostras .....	21
3.2.1	<i>Análises de difração de raios-X (DRX)</i> .....	21
3.2.2	<i>Densidade de massa volumétrica (<math>\rho</math>)</i> .....	21
3.2.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	22
3.2.4	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ...	22
3.2.5	<i>Análises térmicas</i> .....	22
3.2.5.1	<i>Análises DTA</i> .....	23
3.2.5.2	<i>Calor específico (<math>c_p</math>)</i> .....	24
3.2.6	<i>Propriedades ópticas e espectroscópicas</i> .....	27
3.2.6.1	<i>Índice de refração (<math>n</math>)</i> .....	28
3.2.6.2	<i>Polarizabilidade eletrônica (<math>\alpha</math>)</i> .....	30
3.2.6.3	<i>Basicidade óptica teórica (<math>\Lambda_{th}</math>)</i> .....	32
3.2.6.4	<i>Coeficiente de absorção óptica (<math>A_e</math>) e band gap óptico (<math>E_{opt}</math>)</i> .....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1	Difração de raios-X (DRX) .....	38
4.2	Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ) .....	38
4.3	Espectroscopia Raman .....	39
4.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	44
4.5	Análises térmicas .....	47
4.5.1	<i>Análises DTA</i> .....	47

4.5.2 Calor específico ( $c_p$ ).....	50
4.6 Propriedades ópticas e espectroscópicas.....	51
4.6.1 Índice de refração ( $n$ ).....	51
4.6.2 Polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ).....	53
4.6.3 Basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ ).....	54
4.6.4 Coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e Band gap óptico ( $E_{opt}$ ).....	56
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	60
REFERÊNCIAS.....	61

## 1 INTRODUÇÃO

Vários objetos do dia-a-dia são fabricados com vidro. Por exemplo, portas, lâmpadas, espelhos, televisores, computadores, objetos de decoração, utensílios de cozinha, entre outros. Assim, apesar de muitas vezes não darmos a devida importância ao vidro por se tratar de um produto tão corriqueiro, diante destes exemplos podemos perceber que o vidro é essencial para a civilização humana [1].

Além de produtos do cotidiano, os vidros também são empregados para fabricação de equipamentos/dispositivos de tecnologia de ponta, tais como, fibra óptica, amplificador de onda, laser de estado sólido, sensores [2], microeletrônica [3], armazenamento óptico de dados [4], etc. O presente trabalho teve como objetivo principal sintetizar novas matrizes vítreas que possam ser utilizadas na obtenção de produtos de tecnologia avançada, tais como fibras ópticas, amplificadores ópticos, meios ativos para lasers ou outros dispositivos fotônicos.

Este trabalho foi uma possibilidade de se conhecer muito mais sobre os vidros boroteluritos, dada as importantes descobertas relatadas na literatura e pelo campo amplo que ainda pode ser explorado. Neste trabalho estudamos pela primeira vez a habilidade de formação de vidro do sistema cálcio borotelurito [ $10\text{CaF}_2-(30-0,4x)\text{CaO}-(60-0,6x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{TeO}_2$ ], denominado aqui CBT $x$  (em que  $20 \leq x \leq 50$  % em massa corresponde à concentração de  $\text{TeO}_2$ ), e as propriedades das amostras vítreas sintetizadas. Para tal foram preparadas seis amostras, as quais apresentaram coloração levemente amarela, boa qualidade óptica e transparência sob inspeção visual.

As amostras vítreas sintetizadas foram caracterizadas por meio de difração de raios-X (DRX), densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica diferencial (DTA), calor específico ( $c_p$ ), índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ), basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{\text{th}}$ ), coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e *band gap* óptico ( $E_{\text{opt}}$ ).

Os resultados obtidos para os vidros CBT $x$  foram discutidos em função da concentração de  $\text{TeO}_2$  e, quando possível, comparados com outros vidros. Os resultados mostraram que a substituição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  por  $\text{TeO}_2$  no sistema CBT $x$  provocou mudanças na estrutura da rede vítrea. Estas alterações estruturais foram acompanhadas por melhorias nas propriedades térmicas e ópticas dos vidros

sintetizados, tais como redução da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e aumento da estabilidade térmica, do índice de refração, da polarizabilidade eletrônica e da basicidade óptica. Além disso, pudemos compreender a influência estrutural e composicional sobre as propriedades físicas, térmicas, ópticas e espectroscópicas dos vidros sintetizados. Também, verificamos que a amostra estudada com maior teor de  $\text{TeO}_2$  (CBT50) apresentou as melhores propriedades e se mostrou a mais adequada para utilização em trabalhos futuros, como dopagem com diversos íons terras raras e testes na fabricação de fibra óptica, amplificador óptico ou outros mecanismos fotônicos.

## 1.1 Justificativa

Os vidros, em especial os vidros óxidos, têm atraído grande interesse nos últimos anos devido às suas propriedades ópticas [4]. As propriedades físicas e estruturais dos vidros teluritos, boratos e boroteluritos têm sido amplamente investigadas por seu interesse científico e aplicações tecnológicas [5]–[9]. Os vidros boratos apresentam elevada estabilidade térmica, elevada durabilidade química, boa solubilidade de íons terras raras e também facilidade de síntese [8], [10], [11]. Os vidros teluritos têm menor energia de fônons se comparados aos vidros fosfatos e silicatos [9], [11], grande transparência infravermelha, boa estabilidade térmica e mecânica, boa durabilidade química, baixa temperatura de fusão, alto índice de refração, alta constante dielétrica e são adequados como matriz hospedeira de íons dopantes [6]–[9], [12]–[16]. Os vidros boroteluritos apresentam baixa energia de fônons, estabilidade térmica relativamente alta, alta durabilidade química e fácil fabricação [8]. A adição de óxido de telúrio a outro formador de vidro, tal como  $\text{B}_2\text{O}_3$ , pode levar à produção de unidades estruturais que afetam as propriedades físicas da rede vítrea [6], [17].

Os vidros boroteluritos têm apresentado grande potencial em aplicações na microeletrônica, óptica-acústica [3], laser de estado sólido, fibra óptica, amplificador óptico, entre outros. Isso se deve ao fato desses vidros apresentarem boas propriedades ópticas, eletrônicas [3], espectroscópicas, térmicas e mecânicas. A gama de aplicações dos vidros boroteluritos, somada com as suas boas propriedades, são os principais fatores que corroboram para o desenvolvimento do

presente trabalho, em que se preparou e caracterizou matrizes vítreas do novo sistema cálcio borotelurito visando obter matrizes hospedeiras com uma qualidade/eficiência comparável às já sintetizadas pela comunidade científica e disponíveis comercialmente.

A presença de  $\text{TeO}_2$  nos vidros boratos alcalinos diminui a sua natureza higroscópica, reduz sua energia de fônons, aumenta seu índice de refração e sua transmissão IR [17]–[19]; que faz dos vidros boroteluritos um candidato para várias aplicações ópticas. A fim de melhorar as propriedades dos vidros boroteluritos, usou-se óxido de cálcio e fluoreto de cálcio como modificadores de rede, devido às suas possíveis contribuições para a formação do vidro. O óxido de cálcio pode ser promissor na formação de matrizes hospedeiras para luminescência, nas quais se pode substituir o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  por íons terras raras [20]. Além disso, a adição de  $\text{CaO}$  aumenta a resistência à humidade do vidro [21], bem como a estabilidade térmica, como pode ser observado quando outros alcalinos terrosos foram adicionados a vidros teluritos [22]. A adição de compostos de flúor, tal como  $\text{CaF}_2$ , melhora a emissão do vidro e tempo de vida quando comparado com vidros óxidos puros [23].

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os vidros cálcio borotelurito aqui investigados são bons candidatos para utilização em dispositivos ópticos, uma vez que apresentaram as propriedades desejadas para uma matriz hospedeira, tais como boa estabilidade térmica, alto índice de refração, boa qualidade óptica, transparência do UV ao IR (350-2250 nm) e isenção de fases cristalinas.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta seção apresentamos uma revisão histórica do desenvolvimento dos vidros, das teorias sobre o processo de vitrificação e de alguns sistemas vítreos de boratos, teluritos e boroteluritos.

## 2.1 Síntese histórica do desenvolvimento dos vidros

Os primeiros vidros utilizados pelo homem foram encontrados na natureza. Eram utilizados para produzir materiais cortantes, por exemplo, facas, pontas de flechas, entre outros. Na sua composição estes vidros continham os mais variados constituintes, como óxidos alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição. É importante destacar que em todos estes materiais a sílica aparecia como o constituinte predominante [24]. As propriedades destes vidros naturais fizeram com que em pouco tempo alcançassem alto valor, a ponto dos egípcios considerarem como material precioso, sendo encontrado nos túmulos dos antigos Faraós [24].

Ao descobrir a grande utilidade dos vidros produzidos naturalmente, o homem primitivo iniciou seus estudos sobre os vidros a fim de produzir vidro em grande escala [24]. O início da fabricação dos vidros é incerto. Plínio, um grande naturalista romano, atribui aos fenícios à obtenção dos primeiros vidros [1]. Um desenvolvimento importante na arte de fazer objetos de vidro deu-se por volta do ano 200 a.C., quando artesãos sírios desenvolveram a *técnica de sopragem*. Data desta época também, a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Entretanto, a idade do luxo do vidro foi o período do Império Romano. A qualidade e o refinamento da arte de trabalhar com vidro permitiram criar joias e imitações perfeitas de pedras preciosas [1].

Os primeiros vidros incolores, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram relevante influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes [1].

Na Renascença, mais especificamente no século XVII, houve um declínio da arte de fazer vidro atribuído, em parte, ao aparecimento das técnicas de corte. Muitos dos artesãos venezianos da época expatriaram-se para a Alemanha,

radicando-se nas florestas da Bavária e da Bohemia. Tais artesãos passaram a produzir um vidro de cor esverdeada que, depois de polido, recebia o nome de vidro florestal ou vidro da floresta, do alemão *Waldglas* [1].

Até 1900, se conhecia poucos vidros que não continham sílica. Há pouco tempo, passou-se a acreditar que qualquer material poderia formar vidro, para tanto o essencial seria a mudança e controle do processo de formação do vidro. A partir desta nova visão, a teoria cinética de formação do vidro ganha espaço em detrimento das teorias estruturais de formação do vidro anteriores [24].

## 2.2 Teorias estruturais de formação de vidro

Em 1932, Zachariasen [25] publicou um artigo que explicava as razões de determinados números de coordenação favorecerem à formação dos vidros. Segundo Zachariasen [25], uma rede vítrea só era formada pelos arranjos estruturais que atendessem aos seguintes requisitos:

- (a) Os átomos de oxigênio não podem está ligados a mais de dois cátions da rede;
- (b) O número de átomos de oxigênio ao redor do cátion deve ser pequeno, especificamente 3 ou 4;
- (c) Os poliedros de oxigênio devem ser ligados apenas nos vértices e não compartilhar arestas ou faces;
- (d) A rede só pode ser tridimensional se pelo menos três vértices de cada poliedro de oxigênio são compartilhados.

Outros estudos verificaram que os materiais bons formadores de vidros deveriam apresentar ligações de caráter iônico e covalente intermediários [26]. Neste contexto, os óxidos foram classificados em três grupos: formador de rede, intermediário e modificador de rede [27]. Os óxidos formadores teriam um caráter iônico de aproximadamente 50 % e cada um sozinho é capaz de formar um vidro; os óxidos intermediários não poderiam formar vidros por si só, mas podem substituir parcialmente os cátions formadores e os óxidos modificadores, aqueles com maior caráter iônico dentre os três grupos, não atuariam como formadores de rede e

servem apenas para modificar a estrutura da rede criada pelos óxidos formadores de rede [24], [27].

Os números de coordenação de todos os cátions que ocupam sítios na rede vítrea formam os blocos de construção da rede. Estes blocos, geralmente, são estruturas bem definidas, tais como tetraedros ou triângulos [24], comum nos vidros boratos [28] e teluritos [29]. Eles exibem ordem ao nível de vários átomos ou íons associados, uma vez que esta ordem só se estende por uma distância muito curta, é denominada ordem de curto alcance [24].

As descrições das estruturas dos vidros fornecem informações sobre o número e o arranjo de pontes ligadas e não ligadas que interligam cada um dos blocos de construção aos seus vizinhos, isto é, a conectividade da rede [24]. A concentração e distribuição de oxigênios não ligados ou NBO (*non bridging oxygens*), aqueles oxigênios que não ligam poliedros da rede, influencia fortemente a conectividade. À medida que o número de NBOs aumenta numa estrutura vítrea a conectividade é reduzida devido à introdução de ligações mais fracas [30]. O resultado da redução na conectividade pode ser verificado pelo decréscimo da temperatura de transição vítrea [30].

### **2.3 Teorias cinéticas de formação de vidro**

As teorias mais recentes de formação de vidro defendem que qualquer material é virtualmente um formador de vidro. Um vidro será formado se o material for resfriado tão rapidamente que o tempo é insuficiente para que ocorra a cristalização [31]. De acordo com estas teorias, os compostos que formam vidro a uma taxa moderada de resfriamento são considerados bons formadores, à taxa rápida são os fracos formadores e à taxa extremamente rápida são denominados não formadores [24].

### **2.4 Vidros boratos**

O modelo atual para a estrutura dos vidros boratos difere significativamente do modelo da sílica vítrea, que é o pilar para a explicação da rede dos vidros. No

vidro sílico cada silício está rodeado por quatro átomos de oxigênio, sendo cada oxigênio compartilhado entre dois átomos de silício. A adição de um óxido de metal alcalino não altera a coordenação do silício-oxigênio e, por conseguinte, introduz uma série de oxigênios não ligados [32]. Em vidro de óxido bórico puro cada boro está rodeado por três oxigênios, formando a unidade estrutural denominado anel boroxol (Figura 1) [5], [33]. A adição de metais alcalinos aos vidros boratos provoca um aumento na coordenação do boro de 3 para 4 átomos de oxigênio. Estudos de RMN têm mostrado que a coordenação diminui novamente quando o teor de alcalinos ultrapassa 40 % mol [32].

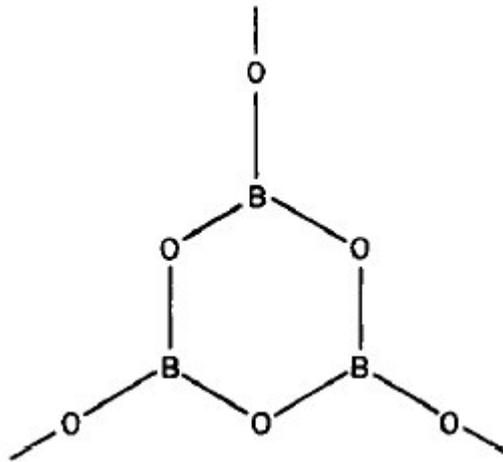


Figura 1 – Representação esquemática de um anel boroxol ( $B_3O_6$ ) [34].

Os vidros boratos têm uma característica peculiar que é a mudança nas propriedades estruturais quando a estes se adiciona cátions alcalinos ou alcalinos terrosos [35]. Aparentemente, o conceito original da mudança de coordenação do boro de coordenação 3 para 4, seguido em concentrações mais elevadas de óxidos alcalino pela formação de NBO é, de fato, correta. No entanto, não é suficiente para caracterizar detalhes destas estruturas. Além dos anéis boroxol encontrados para óxido bórico vítreo puro, vidros de borato alcalino contém um número de outros grupos estruturais estáveis e bem definidos, tais como diborato, triborato, pentaborato, ortoborato, piroboato e metaborato (Figura 2) [28], [33], [35], [36]. Esta composição estrutural peculiar dos vidros boratos explica a anomalia dos vidros boratos, que se caracteriza por ocorrências como valor máximo da temperatura de transição vítrea e mínimo do coeficiente de expansão térmica quando se adiciona mais metais alcalinos a estes vidros [33], [37], [38].

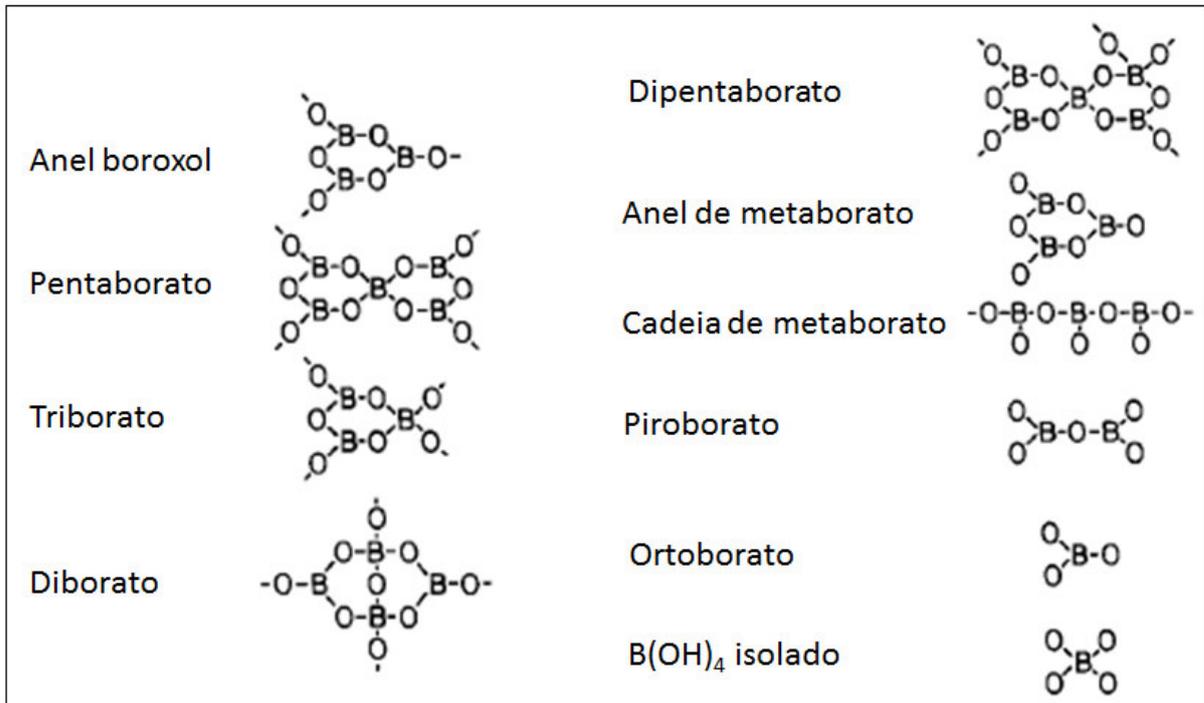


Figura 2 - Estruturas de grupos boratos [36].

Kerner [28], utilizando um modelo matemático e, comparando as soluções do seu modelo com resultados termodinâmicos e de espectroscopia Raman, explicou modelos estruturais de vidros boratos alcalinos em função da influência da inserção dos metais alcalinos sobre a unidade estrutural vítrea do anel boroxol, afirmando que a incorporação de um dado constituinte transforma esta unidade básica de construção da rede em unidades intermediárias. O autor mostra que o  $Li_2O$  quando adicionado até 30 % em mol estabelece um relação linear no comportamento das propriedades estruturais – em que os boros dos anéis boroxol vão ganhando oxigênio e mudando a coordenação de 3 para 4 (Figura 3) – e térmicas constatadas através de um aumento na temperatura de transição vítrea (Figura 4) [28].

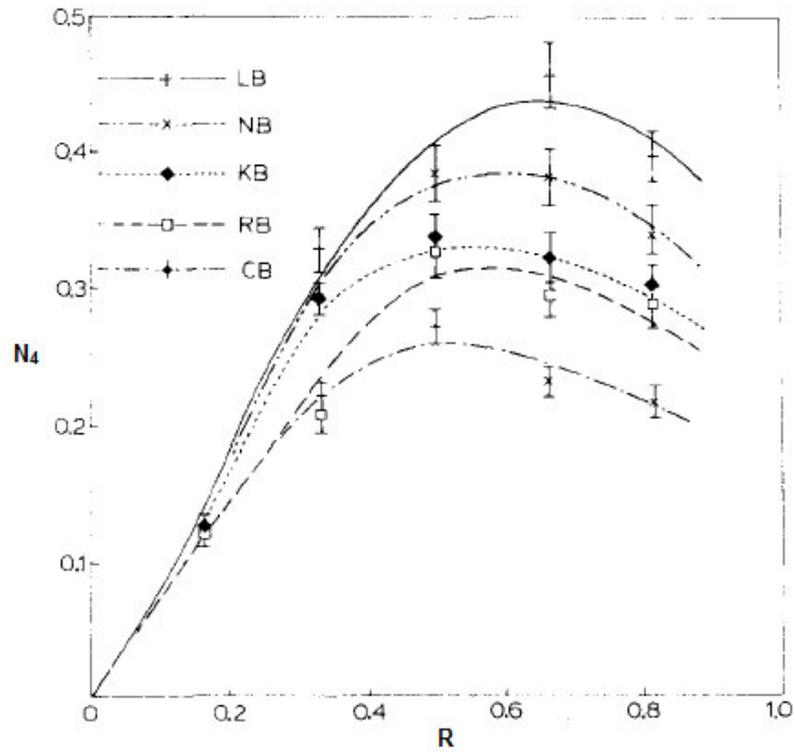


Figura 3 - Razão entre unidades  $\text{B}_4/\text{B}_3$  ( $N_4$ ) em função da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $R$ ) [28].

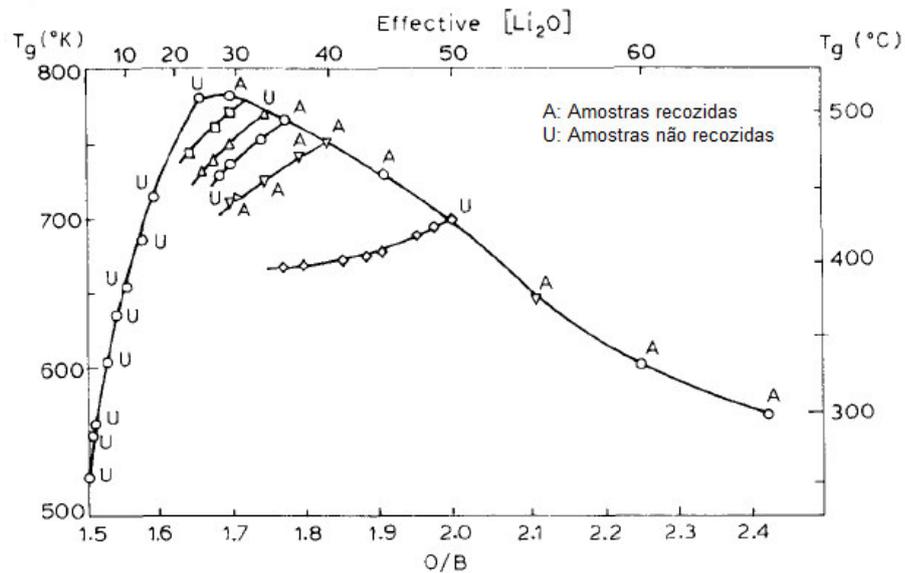


Figura 4 - Temperatura de transição vítrea versus efeito da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  em vidros binários  $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  [28].

Ao estudarem o comportamento da temperatura de transição vítrea e outras propriedades térmicas em função da composição e das estruturas para os sistemas vítreos  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Klyuev et al. [39] observaram no sistema  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  que um aumento na concentração de  $\text{CaO}$  resulta no comportamento da  $T_g$  correspondente com o da fração da unidade  $N(\text{B}_4)$  (fração de boro de coordenação tetraédrica), isto é, o aumento na fração  $N(\text{B}_4)$  aumenta a  $T_g$  e a redução de  $N(\text{B}_4)$  reduz a  $T_g$  (Figura 5). Além disso, fizeram uma comparação com vidros boratos de bário e verificaram que até a concentração de 35 % de RO ( $R = \text{Ca}$  e  $\text{Ba}$ ) o comportamento da fração  $N(\text{B}_4)$  para os vidros boratos de cálcio e boratos de bário é o mesmo. Contudo, nesta faixa a  $T_g$  dos boratos de cálcio é maior do que a  $T_g$  dos boratos de bário (Figura 5), provavelmente, porque a força de campo do íon cálcio é mais forte do que a do íon bário, com isso os íons cálcio estão mais fixos na estrutura do vidro do que os íons bários.

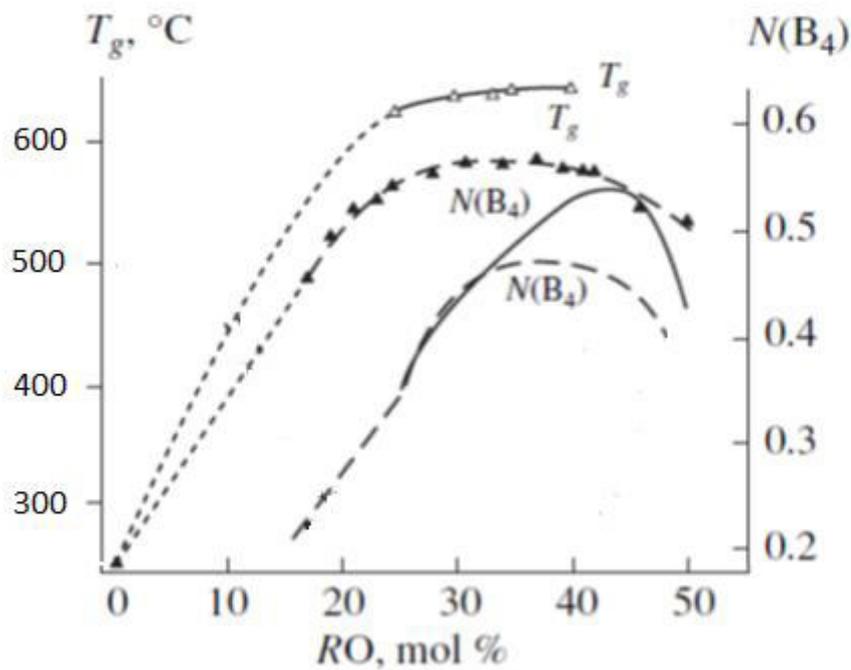


Figura 5 - Dependência da temperatura de transição vítrea e da fração de boro de coordenação 4 no conteúdo de óxido de cálcio e de bário para vidros boratos de cálcio (linhas sólidas) e de bário (linhas pontilhadas) [39].

Entre os vidros óxidos, os boratos são conhecidos pela transparência, baixo ponto de fusão e boa solubilidade de íons terra rara [40]. Devido às propriedades estruturais e ópticas apresentadas eles têm se mostrado promissores para serem dopados com íons terras raras trivalentes luminescentes; outra característica importante é que estes possuem facilidade em formar amostras vítreas em grande volume ou fibra [21].

## 2.5 Vidros teluritos

Os vidros teluritos são caracterizados por baixa temperatura de transição vítrea, elevado índice de refração, boa transparência óptica da região visível à infravermelha [41], altas constantes dielétricas [42], alta densidade [17] e por apresentarem propriedades não lineares de terceira ordem [43]. Em função dessas propriedades, vidros teluritos são materiais extremamente promissores para aplicações em fibras ópticas, guias de onda, amplificadores ópticos, fontes de luz laser, semicondutores e sensores de gás de oxigênio [2]. A conversão ascendente intensa em vidros teluritos torna-os aptos a produzir filmes que emitam luz visível ao serem expostos à radiação no IR próximo, o que é de interesse para gravação de informações ocultas, com aplicações em dispositivos de segurança e autenticação, alinhamento de laser IR e acoplamento de feixe laser em fibras ópticas [4].

A estrutura dos vidros teluritos binários que contêm óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, geralmente, é formada pelas unidades básicas  $\text{TeO}_4$  bipirâmides trigonais (tbp),  $\text{TeO}_3$  pirâmides trigonais (tp) [43] e  $\text{TeO}_{3+1}$  [44] (Figura 6). Quando se introduz óxidos modificadores de rede em vidros teluritos binários, são consideradas duas mudanças estruturais, ambas resultantes da incorporação do oxigênio à rede vítrea. Uma considera que um oxigênio ligado é transformado em dois oxigênios não ligados e a outra em que a partir da unidade  $\text{TeO}_4$  forma-se um oxigênio não ligado e uma unidade  $\text{TeO}_3$ . Na primeira, é formada uma unidade  $\text{TeO}_4$  e um oxigênio não ligado, assim, a razão  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  é zero, independente da concentração do óxido modificador; na segunda o resultado final é uma unidade  $\text{TeO}_3$  e um oxigênio não ligado [43].

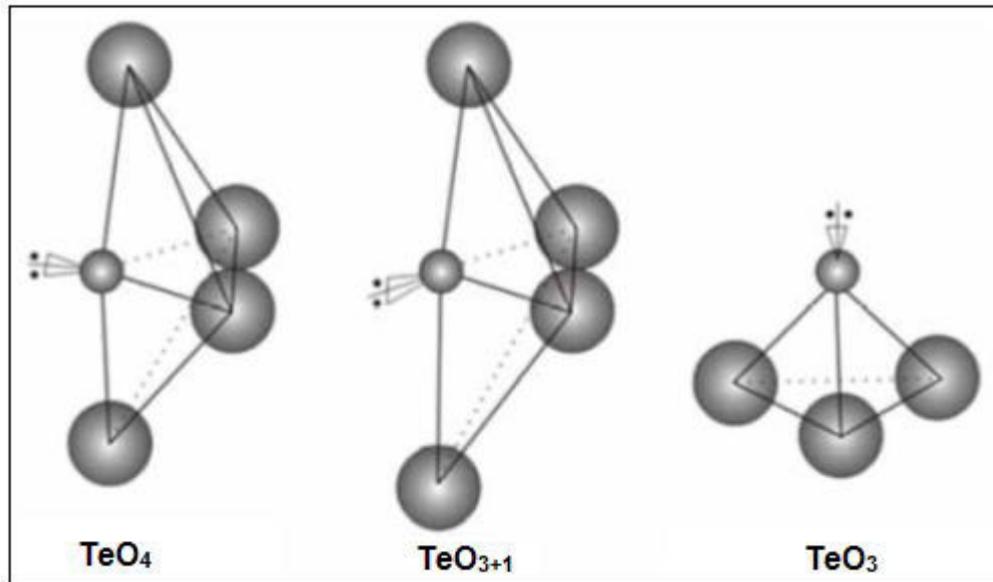


Figura 6 - Esquema ilustrativo das coordenações das ligações  $\text{TeO}_2$ : bipirâmide trigonal ( $\text{TeO}_4$ ), poliedro ( $\text{TeO}_{3+1}$ ) e pirâmide trigonal ( $\text{TeO}_3$ ) [44].

Himei et al. [43] desenvolveram um trabalho em que sintetizaram os seguintes sistemas de vidros teluritos:  $\text{R}_2\text{O}-\text{TeO}_2$  ( $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}$  e  $\text{K}$ ) e  $\text{RO}-\text{TeO}_2$  ( $\text{R} = \text{Ba}$  e  $\text{Zn}$ ). Os espectros de Raman para o sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$  apresentaram 5 picos (Figura 7), cabe salientar que para os outros vidros [ $\text{R}_2\text{O}-\text{TeO}_2$  ( $\text{R} = \text{Li}$  e  $\text{K}$ ) e  $\text{RO}-\text{TeO}_2$  ( $\text{R} = \text{Ba}$  e  $\text{Zn}$ )] os espectros são similares. Os espectros Raman dos cristais  $\alpha\text{-TeO}_2$  e  $\beta\text{-TeO}_2$  têm picos em cerca de 200, 400, 600 e  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Os picos na Figura 7 em 468, 610 e  $661 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a unidade  $\text{TeO}_4$  e em 720 e  $780 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a unidade  $\text{TeO}_3$ . Porém, Sekiya (1989) apud [43] verificou que o vidro puro  $\text{TeO}_2$  mostra picos em 716 e  $773 \text{ cm}^{-1}$ , embora seja composto apenas por unidades estruturais  $\text{TeO}_4$ . Assim, em vidros de telurito binários contendo óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, a intensidade dos picos deconvoluídos a 720 e  $780 \text{ cm}^{-1}$  envolve contribuições devidas à unidade estrutural  $\text{TeO}_4$  [43]. Por meio deste estudo, também encontraram evidências de que a formação de NBO nos vidros teluritos é similar aos vidros silicatos.

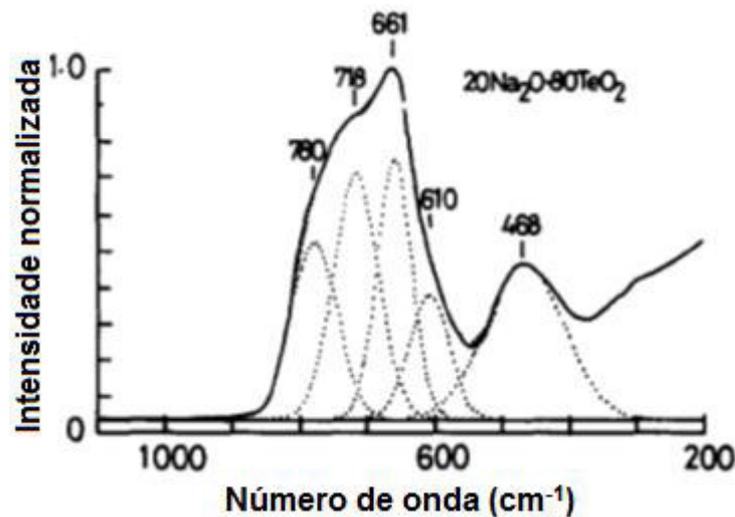


Figura 7 - Espectros Raman deconvoluídos de vidros  $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$  [43].

Os vidros de telurito têm baixa  $T_g$  e alta estabilidade térmica, fatores principais para o bem sucedido desenho de fibra com melhores propriedades. Diante do exposto, várias pesquisas visam desenvolver vidros teluritos mais estáveis e multifuncionais [45].

## 2.6 Vidros boroteluritos

A adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , que é um bom formador de vidro, tem alguns efeitos sobre a melhoria da estabilidade térmica e química dos vidros teluritos e da capacidade de formação do sistema [3]. Os vidros boroteluritos apresentam baixa energia de fônons, estabilidade térmica relativamente alta, alta durabilidade química e facilidade de fabricação [40], [46], [47]. As propriedades dos vidros teluritos são melhoradas com a incorporação de um componente secundário, a exemplo dos óxidos alcalinos, óxidos de metais pesados e halogenetos. Vidros boroteluritos têm aplicações potenciais, especialmente em microeletrônica e óptica-acústica [3].

Bürger et al. [48] foi um dos primeiros a avaliar o sistema borotelurito ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ ), os vidros obtidos possuíam alto índice de refração, um requisito importante para aplicação destes materiais em alguns sistemas ópticos. Também foi constatada a separação das fases estáveis e metaestáveis, uma característica de sistemas livres de modificadores de rede. Nesse estudo verificou-se que a elevação na concentração de óxido de telúrio provoca aumento na densidade, no índice de

refração e no coeficiente de expansão térmica e redução na temperatura de transição vítrea (Tabela 1).

BRAY (1963) apud [48] acreditava que ao se adicionar óxidos alcalinos em vidros boratos, primeiramente, os boros trigonais seriam convertidos em tetraedros. KROGH-MOE (1965) apud [48] é mais específico, ao defender que primeiramente os boratos eram transformados em tetraboratos ou pentaboratos e, com nível mais elevado de óxidos alcalinos, haveria a formação dos diboratos. Nos vidros  $B_2O_3$ - $TeO_2$  estudados por Bürger et al. [48] foram encontrados boros de coordenações 3 e 4, grupos  $TeO_4$  e  $TeO_{3+1}$  e, na região rica em  $TeO_2$ , fragmentos estruturais de triboratos e diboratos.

A conversão de unidades boro  $BO_3$  a  $BO_4$  ocorre com a atuação de pequena quantidade de átomos de telúrio. Os grupos  $BO_3$  e  $BO_4$  em redes vítreas são mais compactos e estáveis do que as unidades de construção formadas por ligações entre telúrio e oxigênio. Isso acontece porque o raio atômico do boro é menor do que o do telúrio, por conta disso, o boro possui um campo eletrostático maior se comparado com o campo do telúrio [48].

Na Figura 8 pode-se visualizar o comportamento das unidades do boro em função da concentração de telúrio, na qual se percebe que uma maior concentração de telúrio contribui para um maior teor de unidades  $BO_4$  [48].

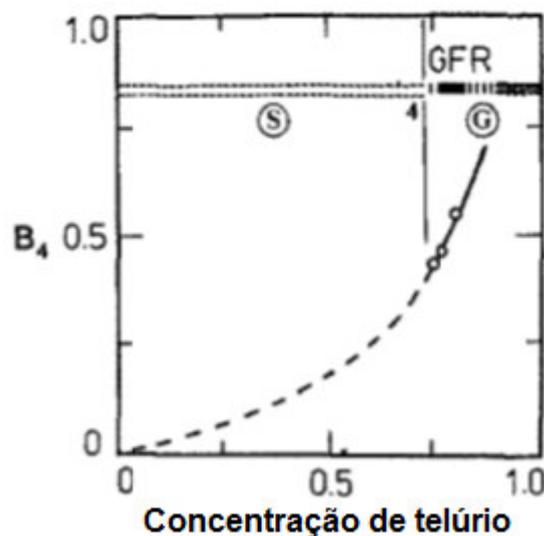


Figura 8 - Fração de  $BO_4$  em função da concentração de telúrio [48].

Tabela 1 - Propriedades dos vidros  $x\text{B}_2\text{O}_3-(100-x)\text{TeO}_2$ .

Amostra	Composição (% mol)		Índice de refração, $n$	Densidade, $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	Coeficiente de expansão térmica, $\alpha_L \times 10^{-7}$ (K <sup>-1</sup> )	Temperatura de transição vítrea, $T_g$ (K)
	TeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
TB-1	80,0	20,0	2,1191	4,937	156	605
TB-2	77,5	22,5	2,0934	4,810	147	614
TB-3	75,0	25,0	2,0676	4,689	142	619

Fonte: Adaptado de [48].

Os vidros de óxidos de telúrio são importantes para aplicações ópticas em razão às suas propriedades, como por exemplo, alto índice de refração, energia de fônons relativamente baixa e larga banda de transmissão no infravermelho. Assim, esses vidros podem ser utilizados para produção de materiais de armazenamento óptico, transmissão de dados e sensores [3].

No intervalo de 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros Raman de vidros teluritos contendo  $\text{B}_2\text{O}_3$  aparecem sete picos em torno de 450, 615, 660, 730, 780, 850 e 930  $\text{cm}^{-1}$ . Os primeiros cinco picos correspondem as unidades de  $\text{TeO}_2$ , denominados pico A, B, C, D e E, respectivamente (Figura 9). Os dois últimos picos que apareceram devido à adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  são chamados pico Y e Z, respectivamente (Figura 9). Deslocamentos de frequência desses sete picos são pequenos no intervalo de formação de vidro em geral [36].

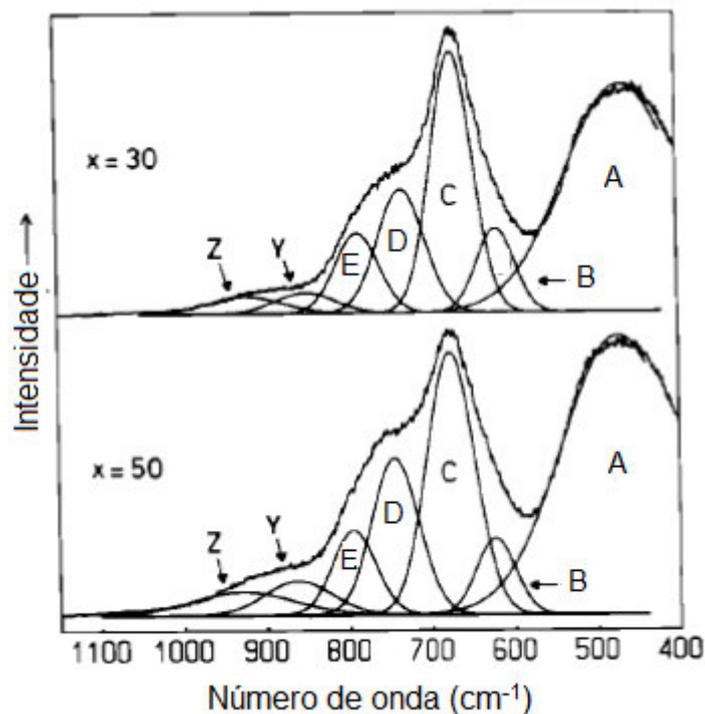


Figura 9 - Espectros Raman deconvoluídos de vidros  $x\text{B}_2\text{O}_3-(100-x)\text{TeO}_2$  usando uma função de Gaussiana simétrica [36].

A relação da composição nas intensidades dos picos de Raman é apresentada na Figura 10 [36]. Com o aumento da concentração de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , as intensidades dos picos A, C, D, E e Y diminuem, enquanto a intensidade do pico B é

mantida quase constante. A dependência da intensidade em função da composição para o pico Z tem um máximo em torno de 15 % do conteúdo de  $B_2O_3$  [36].

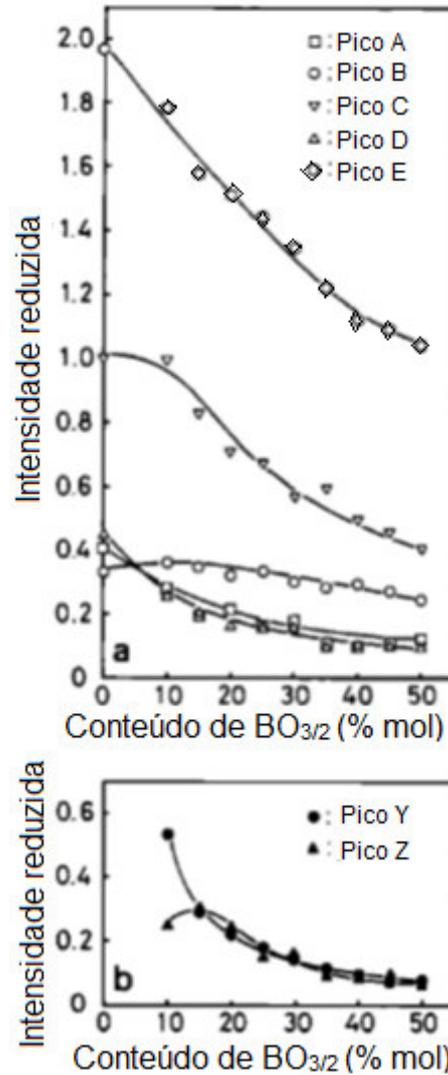


Figura 10 - Dependência composicional das intensidades de picos raman observada em espectro de vidros  $B_2O_3$ - $TeO_2$  (a) A, B, C, D e E; (b) Y e Z [36].

Essas alterações estruturais constatadas por meio dos espectros Raman influenciam as propriedades dos vidros boroteluritos.

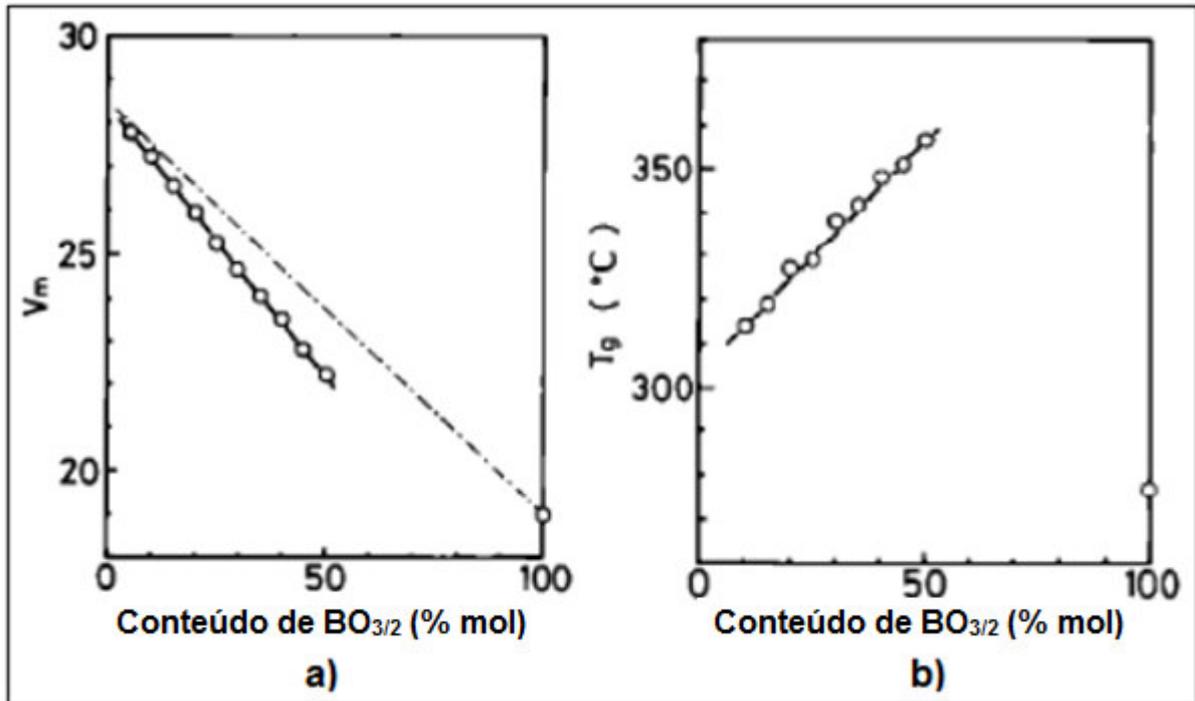


Figura 11 - Variações do volume molar (a) e da temperatura de transição vítrea (b) em função do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  no sistema vítreo  $x\text{B}_2\text{O}_3-(100-x)\text{TeO}_2$  [36].

A Figura 11 ilustra os comportamentos do volume molar,  $V_m$ , e da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em função da composição [36], onde podemos observar que ao adicionar  $\text{B}_2\text{O}_3$  ao sistema  $x\text{B}_2\text{O}_3-(100-x)\text{TeO}_2$ , o volume molar diminuiu e a  $T_g$  aumentou [36]. Para este sistema, espera-se que a  $T_g$  tenha um máximo na faixa de composição de 50 % mol de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [36]. O comportamento destas propriedades resulta das alterações estruturais, que por sua vez estão ligadas à composição do vidro.

### 3 METODOLOGIA

No presente trabalho foram sintetizadas e caracterizadas amostras vítreas do sistema CBTx. Nesta seção iremos descrever esses processos.

#### 3.1 Síntese das amostras

A síntese dos vidros CBTx foi realizada pela técnica convencional de fusão-resfriamento utilizando reagentes químicos de grau analítico (Tabela 2). Estes reagentes foram misturados e fundidos entre 1000 e 900 °C em um forno JUNG modelo LF0061401 em ambiente de ar atmosférico. Em seguida, o material fundido foi vertido em molde de aço pré-aquecido à temperatura do tratamento térmico de 450-400 °C. Tanto as temperaturas de fusão como de tratamento térmico foram definidas em função da composição da amostra, conforme discriminado na Tabela 2. O resfriamento rápido (choque térmico) do material fundido ocorre no momento que este é vertido. Após a versão, o material vertido é colocado num segundo forno do mesmo modelo para o tratamento térmico variando a temperatura de 450 a 400 °C, dependendo de sua composição, por intervalo de 10 h; após o tratamento térmico, a amostra permanece no forno até atingir a temperatura ambiente.

No que diz respeito ao preparo das amostras submetidas ao processo de caracterização, é importante salientar que foram várias as tentativas para se conseguir tais amostras, pois não se conhecia a habilidade de formação desse sistema vítreo, pois é a primeira vez que este sistema está sendo desenvolvido. Assim foi necessário amplo estudo na literatura sobre os vidros boratos, teluritos e boroteluritos; experimentar algumas rampas de aquecimentos, tratamentos térmicos e composições.

Tabela 2 - Reagentes químicos utilizados para a síntese dos vidros cálcio boroteluritos.

SUBSTÂNCIAS	PUREZA (%)	MARCA
CaF <sub>2</sub>	99-100	SIGMA-ALDRICH®
CaCO <sub>3</sub>	≥ 99	SIGMA-ALDRICH®
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 98	SIGMA-ALDRICH®
TeO <sub>2</sub>	≥ 99	SIGMA-ALDRICH®

O preparo dos vidros do sistema CBTx foi realizado mantendo a razão em massa Ca/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constante e variando de 20 a 50 % a concentração em massa de TeO<sub>2</sub>, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição das amostras do sistema CBTx e temperaturas de fusão e de tratamento térmico.

Amostras	CaF <sub>2</sub>		CaO		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TeO <sub>2</sub>		PF °C	TT °C
	%	%	%	%	%	%	%	%		
	Massa	Mol	Massa	Mol	Massa	Mol	Massa	Mol		
<b>CBT20</b>	10,0	9,6	22,0	29,4	48,0	51,6	<b>20,0</b>	9,4	1000	450
<b>CBT25</b>	10,0	9,9	20,0	27,7	45,0	50,2	<b>25,0</b>	12,2	1000	450
<b>CBT30</b>	10,0	10,3	18,0	25,9	42	48,6	<b>30,0</b>	15,2	950	450
<b>CBT35</b>	10,0	10,7	16	23,9	39	47,0	<b>35,0</b>	18,4	950	400
<b>CBT40</b>	10,0	11,2	14,0	21,8	36	45,1	<b>40,0</b>	21,9	950	400
<b>CBT50</b>	10,0	12,2	10,0	17,0	30,0	41,0	<b>50,0</b>	29,8	900	400

PF – temperatura de fusão da amostra e TT – temperatura de tratamento térmico.

### 3.2 Caracterização das amostras

A caracterização estrutural dos vidros e a investigação de suas propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas foram realizadas a partir das seguintes análises: determinação de difração de raios-X (DRX), densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica diferencial (DTA), calor específico ( $c_p$ ), índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ), basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ ), coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e *band gap* óptico ( $E_{opt}$ ).

#### 3.2.1 Análises de difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas num difratômetro de raios-X, Rigaku Miniflex II, usando radiação  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), monocromador de grafite pirolítica e geometria de reflexão, modo  $\theta$ - $2\theta$ . A medida foi feita com passo angular de  $0,02 (2\theta)$  e tempo de aquisição de  $2s/pass$ o, no intervalo de  $10^\circ$  a  $80^\circ (2\theta)$ .

#### 3.2.2 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ )

As medidas de densidade foram determinadas por meio do método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em medir a massa da amostra ao ar e sua massa aparente quando imersa em um líquido de densidade conhecida [49]. No presente trabalho utilizou-se água destilada como líquido de imersão.

A densidade das amostras foi determinada através da seguinte relação:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (1)$$

em que,  $m_{ar}$  e  $m_{\acute{a}gua}$  são as massas da amostra imersa no ar e na água, respectivamente, e  $\rho_{\acute{a}gua}$  a densidade da água na temperatura de realização da medida. As amostras utilizadas nestas medidas possuíam massa de  $\approx 5$  gramas, as massas foram medidas em uma balança SHIMADZU modelo AUW220D, com precisão de  $\pm 0,01$  mg. A incerteza da densidade foi estimada em  $0,01 \text{ g cm}^{-3}$ .

### **3.2.3 Espectroscopia Raman**

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro triplo da Princeton Trivista 557 operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga) resfriado por termoeletricidade. Um laser de íons He-Ne, operando na linha de 632,8 nm (75 mW), foi utilizado como fonte de excitação. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . A varredura total foi de 140 a  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , porém, para efeito de discussão das análises se considerou o intervalo entre 200 e  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , pois no restante não foi detectado sinais vibracionais; o tempo das análises foi de 60 s com 04 (quatro) acumulações.

### **3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de FTIR foram registrados entre  $400$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$  usando um espectrofotômetro FTIR BRUKER VERTE 70V com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e empregando a técnica de transmitância óptica, com amostra dissolvida em pastilha de KBr, com 1 % de amostra triturada com tamanho de grão em escala micrométrica.

### **3.2.5 Análises térmicas**

Foram realizadas análise térmica diferencial (DTA) e determinação do calor específico ( $c_p$ ). A partir das análises DTA foram determinadas temperaturas de

transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de pico de cristalização ( $T_p$ ) e estabilidade térmica ( $T_x-T_g$ ).

### **3.2.5.1 Análises DTA**

Por meio de curvas de análise térmica diferencial (DTA) se determinou as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de pico de cristalização ( $T_p$ ). A análise de DTA foi realizada utilizando um equipamento TG/DTA da Shimadzu, modelo DTG-60, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , com temperatura final de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio em fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

A determinação das temperaturas de  $T_g$  e  $T_x$  depende da preferência do experimentador e da taxa de aquecimento usada na investigação [49]. Assim, podem ser encontrados na literatura autores que definem  $T_x$  como sendo a temperatura do primeiro máximo no termograma, enquanto outros definem  $T_x$  como sendo a extrapolação do início para a primeira exotérmica de cristalização [49]. No referido trabalho as temperaturas de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$  foram definidas conforme o esquema apresentado na Figura 12.

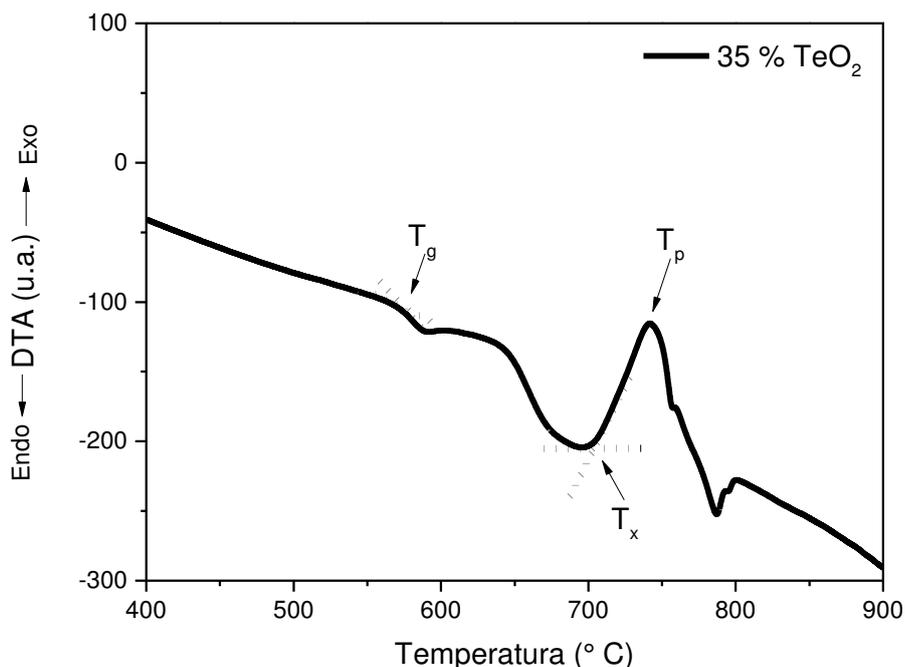


Figura 12 - Curva de DTA para amostra CBT35 mostrando temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de pico de cristalização ( $T_p$ ).

### **3.2.5.2 Calor específico ( $c_p$ )**

As determinações de calor específico foram executadas à temperatura ambiente, por meio de uma metodologia baseada na relaxação térmica. Para as medidas, utilizou-se um calorímetro e um programa para aquisição de dados construídos pelo nosso grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da UFMA – Campus Imperatriz. O método de relaxação térmica consiste em examinar a variação da temperatura na amostra, em função do tempo, após se aplicar um pulso de calor ao substrato, onde a amostra é fixada [49], [50]. O substrato é fixado ao reservatório térmico por fios de cobre [49]. A Figura 13 apresenta um esquema da montagem do referido calorímetro.

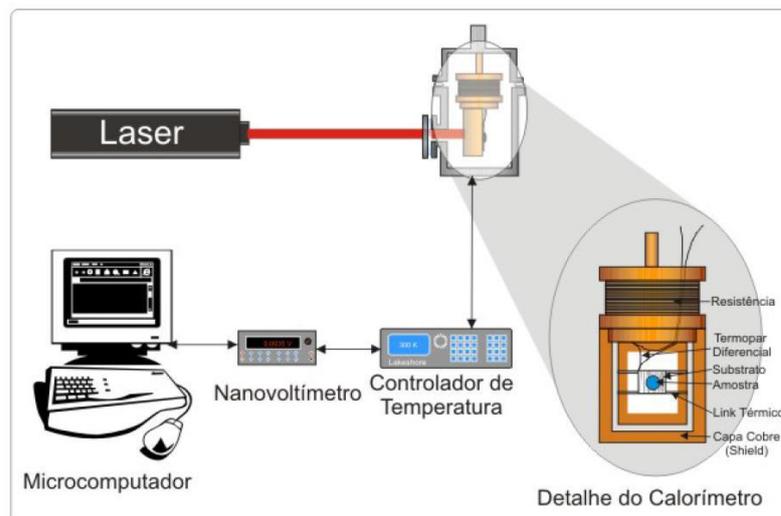


Figura 13 - Esquema da montagem usada para medida do calor específico dos vidros CBTx [49].

Nesta montagem, utilizou-se um laser de diodo (Z-laser de diodo Optoelektronik Dot, potência de até 10 mW) para criar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato+amostra) e o reservatório térmico. Essa diferença de temperatura é medida empregando um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 336) é usado para o controle e medida da temperatura do reservatório térmico. Todo o processo é controlado pelo microcomputador através de uma interface do tipo GPIB.

Consideremos o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura  $T_0$ . Ao fornecermos potência ao substrato. Parte da potência é absorvida pelo substrato e a outra parte é conduzida, pelo vínculo térmico, para o reservatório térmico. Isso provoca uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico. A Equação 2 estabelece a relação entre as potências absorvida e conduzida em função do tempo [49].

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (2)$$

em que,  $P$  é a potência total absorvida,  $C$  é a capacidade térmica do sistema,  $K$  é a condutância efetiva total do sistema e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre substrato e reservatório térmico.

Após um tempo longo, a variação de temperatura atinge um valor máximo ( $\Delta T_{\text{máx}}$ ), conforme mostrado na Equação 3 [49].

$$P = K\Delta T_{\text{máx}} \quad (3)$$

Se nesse momento deixarmos de fornecer potência, os fios conduzirão apenas energia que ficou acumulada ( $C\Delta T$ ) no substrato. Considerando  $P = 0$  na Equação 2 temos [49]:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0 \quad (4)$$

Conforme os fios conduzem calor, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, até chegar  $T(t) = T_0$  seguindo a Equação 5 [49]:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{máx}} e^{-t/\tau} \quad (5)$$

Na qual definimos o tempo de relaxação:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (6)$$

Assim, como mostra a Equação 7, conhecendo os valores da variação máxima de temperatura ( $\Delta T_{\text{máx}}$ ), do tempo de relaxação térmica ( $\tau$ ) e da potência aplicada, pode-se determinar a capacidade térmica do sistema ( $C$ ) [49].

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{\text{máx}}} \quad (7)$$

A partir do valor da capacidade térmica, pode-se determinar o valor do calor específico ( $c_p$ ) para a amostra, conforme a Equação 8 [49].

$$c_p = \frac{C_{\text{sistema}} - C_{\text{substrato}}}{m_{\text{amostra}}} = \frac{\frac{P\tau_{\text{sistema}}}{\Delta T_{\text{sistema}}} - \frac{P\tau_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (8)$$

em que  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra.

Os valores da variação máxima de temperatura ( $\Delta T_{\text{máx}}$ ) e do tempo de relaxação térmica ( $\tau$ ) podem ser são obtidos por meio do ajuste das curvas de decaimento térmico [49]. A Figura 14 mostra curvas características de decaimento térmico do substrato e do sistema substrato+amostra.

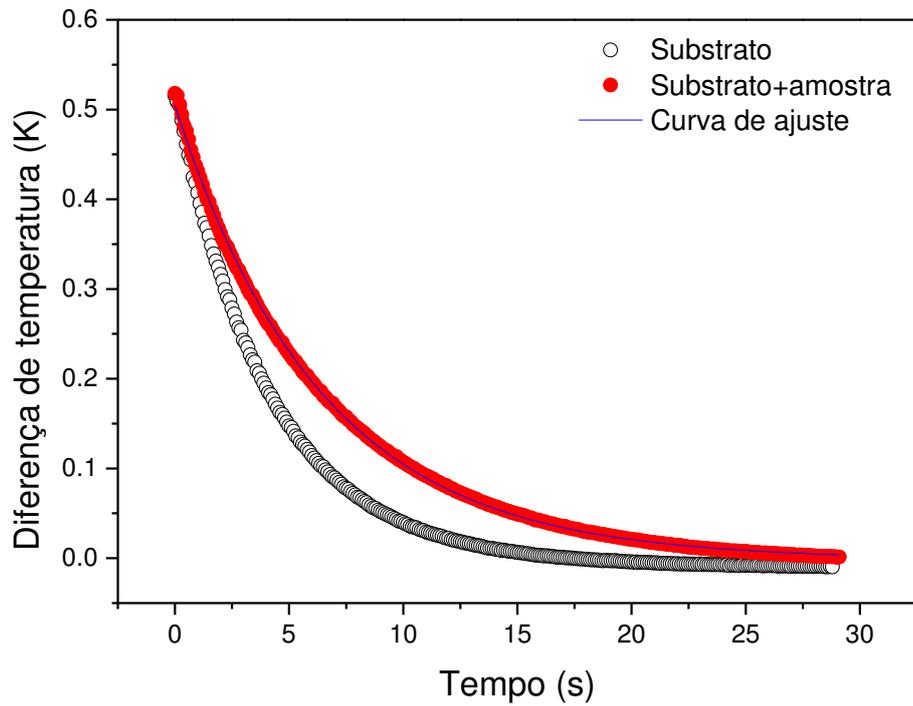


Figura 14 - Curvas de decaimento térmico do substrato e do sistema substrato+amostra.

O valor da potência absorvida é obtido realizando uma medida com uma amostra padrão, conforme estabelece a Equação 9.

$$P = \frac{C_{padr\tilde{a}o}}{\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}} \quad (9)$$

### 3.2.6 Propriedades ópticas e espectroscópicas

Foram determinados as seguintes propriedades ópticas e espectroscópicas dos vidros CBTx: índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ), basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ ), coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e *band gap* óptico ( $E_{opt}$ ).

### **3.2.6.1 Índice de refração ( $n$ )**

O fenômeno da refração corresponde ao desvio da luz na interface de dois meios. Isso acontece porque a luz ao atravessar o interior de materiais transparentes sofre redução de sua velocidade. A determinação do índice de refração pode fornecer informações sobre a estrutura e as propriedades do vidro. Por exemplo, uma redução do índice de refração pode indicar diminuição do número de oxigênios não ligados e da polarizabilidade eletrônica do vidro [51]. O índice de refração ( $n$ ) de um material compreende a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio ( $v$ ) [52]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (10)$$

As medidas do índice de refração dos vidros CBTx foram determinadas conforme a metodologia de Brewster, na qual o índice de refração ( $n$ ) é expresso por:

$$n = \operatorname{tg} \theta_i \quad (11)$$

em que,  $\theta_i$  é o ângulo de Brewster, ou ângulo de polarização, que corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização  $\pi$  é nula [53].

Na Figura 15 é mostrado o esquema da montagem utilizada neste trabalho para a determinação do índice de refração, na qual se utilizou um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e um polarizador. Cabe salientar que esta montagem foi construída pelo nosso grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica da UFMA – Campus Imperatriz.

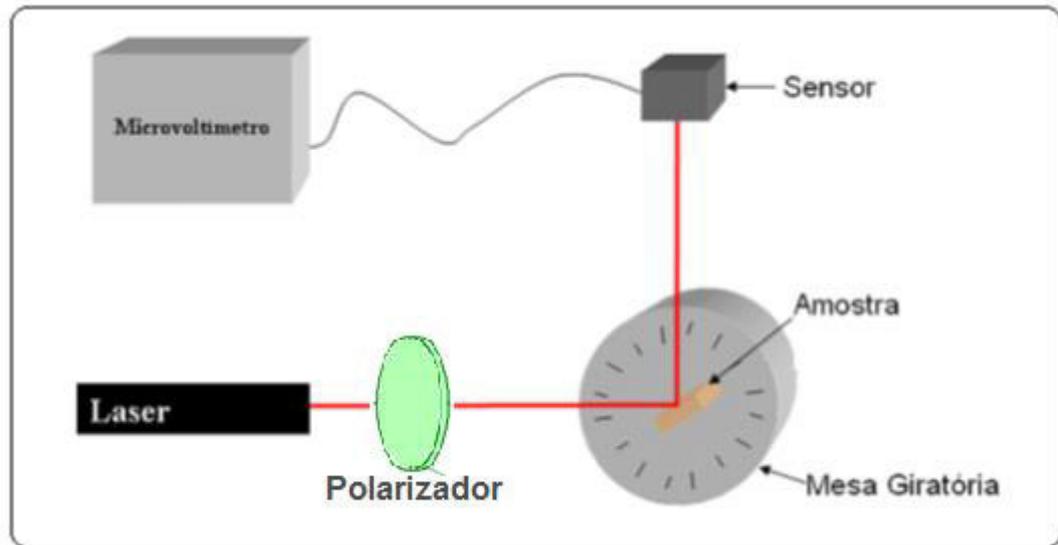


Figura 15 - Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração [54].

As medidas do índice de refração foram realizadas incidindo o feixe laser nas amostras vítreas. No ângulo de Brewster, o feixe laser refletido por um material tem um mínimo em sua intensidade. Então, monitorou-se a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra a fim de determinar o ângulo de menor intensidade da reflexão e assim determinar o índice de refração da amostra [54]. A Figura 16 ilustra o monitoramento da intensidade do feixe refletido (a) e o cálculo da 1ª derivada (b) para determinação do ponto mínimo, que corresponde ao ângulo de Brewster.

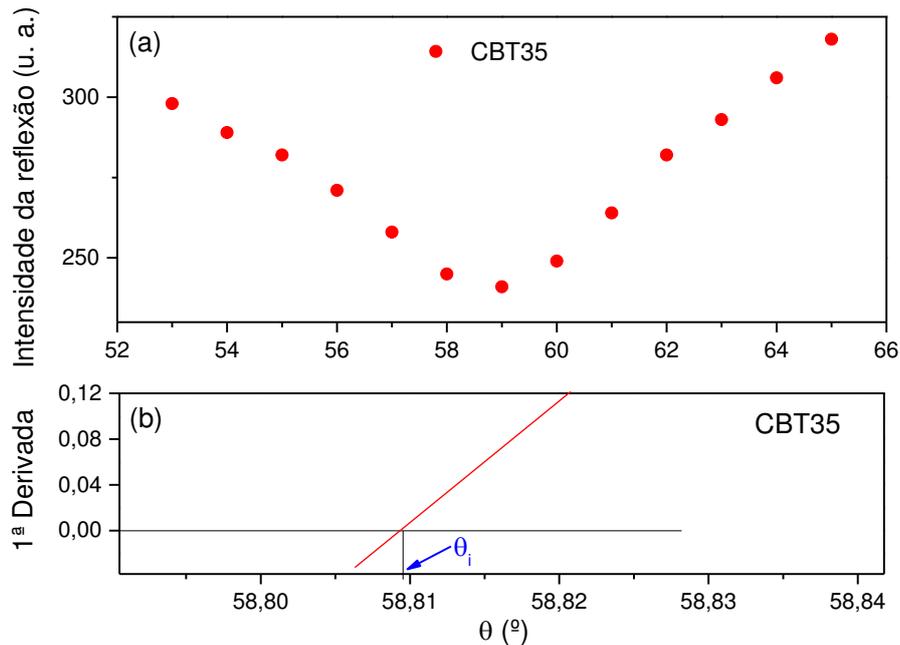


Figura 16 – Monitoramento da intensidade do feixe laser refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra (a) e ajuste destes dados experimentais para determinação do ângulo de Brewster (b).

### **3.2.6.2 Polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ )**

A polarizabilidade eletrônica é um dos parâmetros mais importantes para a aplicação de vidros como materiais ópticos e eletrônicos. A resposta não linear exibida por materiais vítreos é uma função da polarizabilidade eletrônica dos constituintes da matriz vítrea [55]. A polarizabilidade do oxigênio é interpretada em termos do controle da nuvem eletrônica, em que uma maior polarizabilidade significa menor controle sobre a nuvem eletrônica [56]. A polarizabilidade é inversamente proporcional à eletronegatividade do oxigênio e *band gap* e diretamente proporcional à basicidade do vidro [56]. A partir das polarizabilidades médias do íon óxido ( $O^{2-}$ ) de óxidos simples, pode-se classificar os óxidos em três grupos [57].

O primeiro grupo é caracterizado por uma baixa polarizabilidade do íon óxido ( $1-2 \text{ \AA}^3$ ). Neste grupo estão principalmente os elementos pertencentes aos blocos *s* e *p*. Seus cátions possuem uma polarizabilidade baixa e a maioria deles tem uma grande carga positiva. Sua força de campo por unidade é muito grande e afeta

fortemente a carga da nuvem eletrônica do íon óxido. Como integrantes deste grupo pode-se citar  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [57].

O segundo grupo é constituído principalmente por óxidos de metais de transição do bloco *d* com uma polarizabilidade do óxido entre 2 e 3 Å<sup>3</sup>. A relativamente elevada polarizabilidade do íon óxido pode ser atribuída aos estados *d* vazios dos cátions correspondentes. Por outro lado, o elevado número de coordenação, geralmente 6, para o íon ligado ao íon óxido dos óxidos de metais de transição diminui a intensidade do campo por unidade do cátion do metal de transição. É também significativo que a polarizabilidade do cátion dos elementos de transição é relativamente grande. Isso diminui o efeito polarizador do cátion no íon óxido [57].

Os óxidos de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  formam o terceiro grupo com uma polarizabilidade acima de 3 Å<sup>3</sup>. Estes são os óxidos de elementos pesados dos blocos *s* e *p*. Seus raios iônicos são grandes (1,41–1,98 Å). A força de campo por unidade catiônica é muito pequena: ela é da mesma ordem de grandeza que a dos cátions alcalinos terrosos. Além disso, estes cátions possuem uma polarizabilidade muito elevada [57].

É interessante que os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Te}^{4+}$  possuem um par eletrônico isolado na camada de valência. Sabe-se que a repulsão entre pares eletrônicos ligados é menor do que entre um par eletrônico ligado e um par eletrônico isolado. Isto pode levar a um relaxamento adicional do efeito polarizador do cátion no íon óxido. Uma vez que a distância (metal-elétron) dos pares isolados dos cátions aumenta de  $\text{Pb}^{2+}$  (1,16 Å) para  $\text{Sb}^{3+}$  (1,18 Å) e  $\text{Te}^{4+}$  (1,26 Å), a repulsão entre o par ligado e par isolado diminui pela mesma ordem de magnitude, resultando num aumento do efeito polarizador do cátion. A diminuição das distancias metal-oxigênio axial (ligações axiais) e metal-oxigênio equatorial (ligações equatoriais) de  $\text{PbO}$  (2,22; 2,19 Å) para  $\text{TeO}_2$  (2,09; 1,92 Å) podem ser consideradas como apoio a esta hipótese. Isso pode explicar a polarizabilidade média do  $\text{TeO}_2$  que é menor do que aquelas para  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [57].

A polarizabilidade eletrônica média ( $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ ) de um óxido simples  $\text{A}_p\text{O}_q$  pode ser calculada usando a equação de Lorentz-Lorenz [57]:

$$R_m = \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} \left( \frac{M}{\rho} \right) = \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} V_m \quad (12)$$

$$\alpha_m = \frac{3R_m}{4\pi N_A} \quad (13)$$

em que,  $n_0$  é o índice de refração,  $\rho$  é a densidade,  $M$  é a massa molecular e  $V_m$  é o volume molar. A Equação 12 corresponde à refração molar ( $R_m$ ). Ao introduzir o número de Avogadro ( $N_A$ ), a refração molar ( $R_m$ ) pode ser expressa como uma função de polarizabilidade de uma molécula ( $\alpha_m$ ) [57].

### **3.2.6.3 Basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ )**

A basicidade óptica de um meio óxido é a capacidade doadora de elétrons dos átomos de oxigênio compreendido no meio. O caráter básico de um vidro óxido pode ser medido experimentalmente a partir da mudança de frequência no ultravioleta (UV) dos espectros de íons sonda, tais como o  $Pb^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Bi^{3+}$ , e pode ser expresso numa escala numérica de basicidade óptica  $\Lambda$  (idealmente,  $\Lambda$  se situa entre zero e a unidade). É possível relacionar  $\Lambda$  com a constituição e a eletronegatividade dos cátions do vidro (por exemplo,  $Na^+$ ,  $Si^{4+}$ , etc.). A basicidade óptica pode ser usada para interpretar vários aspectos da física e da química do vidro, incluindo refratividade, mudanças no número de coordenação da rede, durabilidade química, transparência UV e o comportamento da hospedagem de íons metálicos em geral pelo vidro [58], [59].

A basicidade óptica pode ser determinada experimentalmente, mas a aplicabilidade do método é bastante limitada [57]. Por isso é comum se determinar a basicidade óptica de vidros a partir de equações matemáticas e de resultados experimentais e/ou encontrados na literatura para outras propriedades. Os resultados obtidos por meio dessas equações têm apresentado resultados concordantes [57], [58]. Para determinação da basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ ) dos vidros CBTx foi utilizado a Equação 14, proposta por Duffy e Ingram [60], [61], a qual estabelece a

relação entre a basicidade do sistema, basicidade dos óxidos individuais constituintes do sistema e respectivas frações equivalentes:

$$\Lambda_{th} = X_1\Lambda_1 + X_2\Lambda_2 + X_3\Lambda_3 \dots X_n\Lambda_n \quad (14)$$

em que,  $X_1, X_2, X_3 \dots X_n$  são as frações equivalentes dos óxidos constituintes do sistema vítreo e  $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3 \dots \Lambda_n$  são as basicidades atribuídas aos óxidos individuais contituintes do sistema retiradas da Ref. [60].

#### **3.2.6.4 Coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e band gap óptico ( $E_{opt}$ )**

A radiação luminosa é absorvida pelos materiais não metálicos, basicamente, por dois mecanismos: a polarização eletrônica e as transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução [52], que por sua vez influenciam na transmissão destes materiais. A intensidade da radiação absorvida é função do meio e do comprimento da trajetória no interior do meio. A intensidade da radiação transmitida ou não absorvida ( $I_T$ ) em função da distância percorrida ( $x$ ) no meio pode ser expressa pela equação a seguir [52]:

$$I_T = I_0 e^{-A_e x} \quad (15)$$

em que,  $I_0$  é a radiação incidente não refletida e  $A_e$  é o coeficiente de absorção.

Esta equação pode se rearranjada a fim de ser obter a equação que representa o coeficiente de absorção óptica em função da transmitância (T). Este coeficiente de absorção óptica, por sua vez, pode ser expresso em função da absorbância (A). As equações que seguem descrevem as funções mencionadas acima:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (16)$$

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-A_e x} \quad (17)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -A_e x \quad (18)$$

$$A_e = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (19)$$

$$A = -\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (20)$$

$$A_e = \frac{A}{x} \quad (21)$$

Para os vidros CBTx determinamos a absorbância dos mesmos no intervalo de 250 a 3000 nm utilizando um espectrômetro UV-VIS-NIR da SHIMADZU modelo UV-3600. As absorbâncias obtidas para cada amostra foram divididas por sua respectiva espessura (0,3911; 0,3614; 0,4996; 0,4035; 0,4565 e 0,4152 cm, respectivamente, para os vidros CBT20, CBT25, CBT30, CBT35, CBT40 e CBT50). O valor obtido a partir desta operação é o coeficiente de absorção óptica.

O *band gap* em sistemas vítreos é definido como o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução [62]. A Figura 17 corresponde à ilustração do *band gap*. A redução da energia do *band gap* indica que o vidro passa a ter maior caráter iônico [62].

As regiões *gap* perto das bordas da banda de um sólido amorfo não-metálico são referidas como caudas de banda. As caudas são produzidas pela desordem da rede amorfa, tais como flutuações em ângulos e comprimentos de ligações. Estas originam as caudas "intrínsecas". Outras desordens na rede, tais como ligações pendentes e impurezas, produzem outros estados no *gap*. Elas influenciam as caudas de duas maneiras: (i) a sua presença aumenta a desordem da rede e alarga a cauda "intrínseca" e (ii) a distribuição de energia de alguns estados *gap* (em estados superficiais parcial doadores e receptores) podem se sobrepor com a cauda [63].

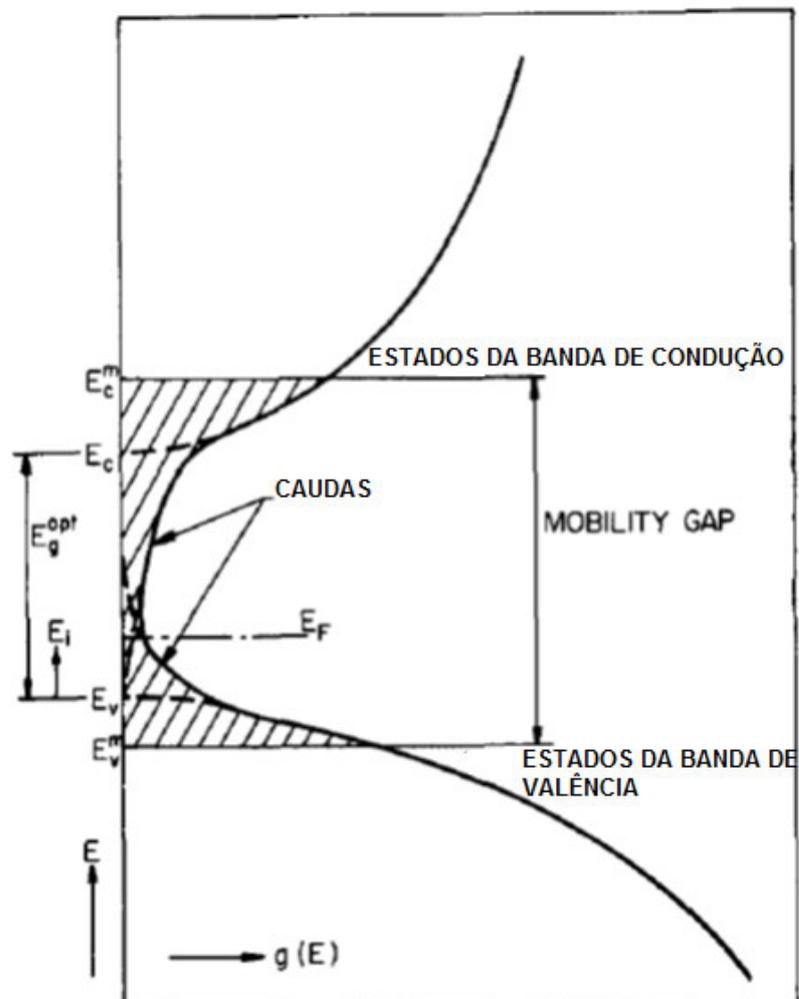


Figura 17 - Densidade dos estados no modelo Mott-CFO [64].

A energia do *band gap* dos vidros CBTx foi determinada conforme a metodologia proposta por Tauc e Menth [64], [65], na qual se determina o *band gap* fazendo a extrapolação da semi-reta tangente à borda da curva do gráfico da energia do vidro sob investigação até o eixo X ( $Y = 0$ ), como mostrado na Figura 18 para a amostra vítrea CBT20.

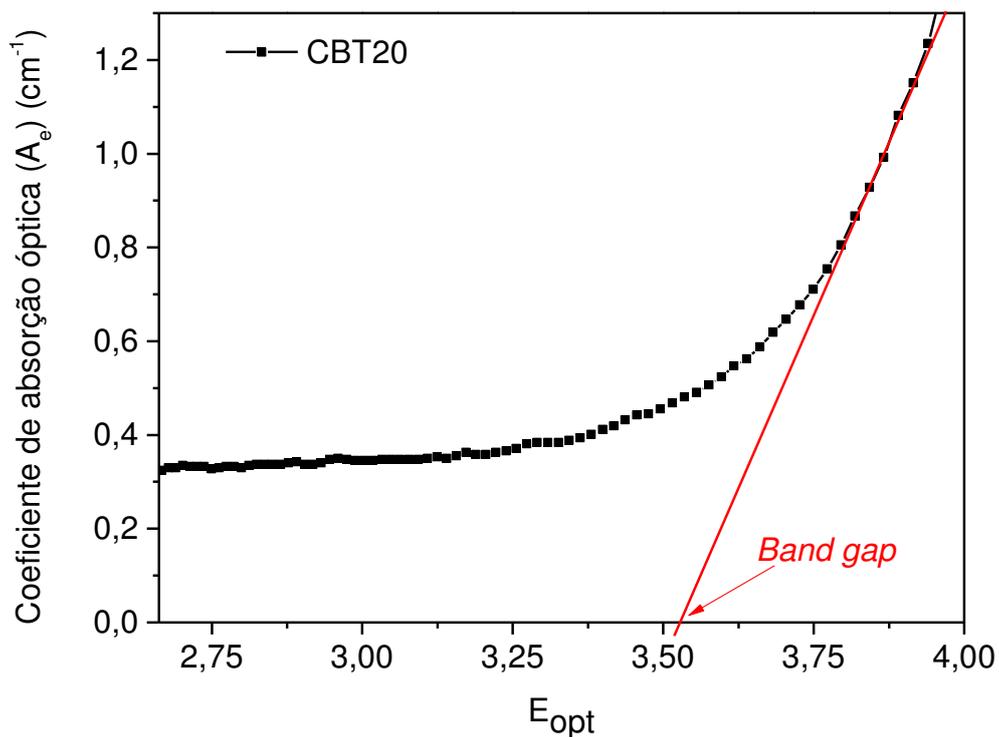


Figura 18 – Determinação do *band gap* da amostra vítrea CBT20.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 19 mostra as amostras preparadas neste trabalho. As amostras obtidas com  $\text{TeO}_2$ , variando de 20 a 50 % em massa, em geral não apresentam cristалitos visíveis ou devitrificação e apresentam boa qualidade óptica, sob inspeção visual. A cor amarelo pálido das amostras aumenta levemente com a concentração de  $\text{TeO}_2$ .



Figura 19 – a) Amostras vítreas do sistema  $\text{CBT}_x$  e b) fatias das amostras dos vidros  $\text{CBT}_x$ .

Na Figura 20 é mostrado o diagrama de fase (% em massa), no qual estão indicadas as amostras de vidro obtidas.

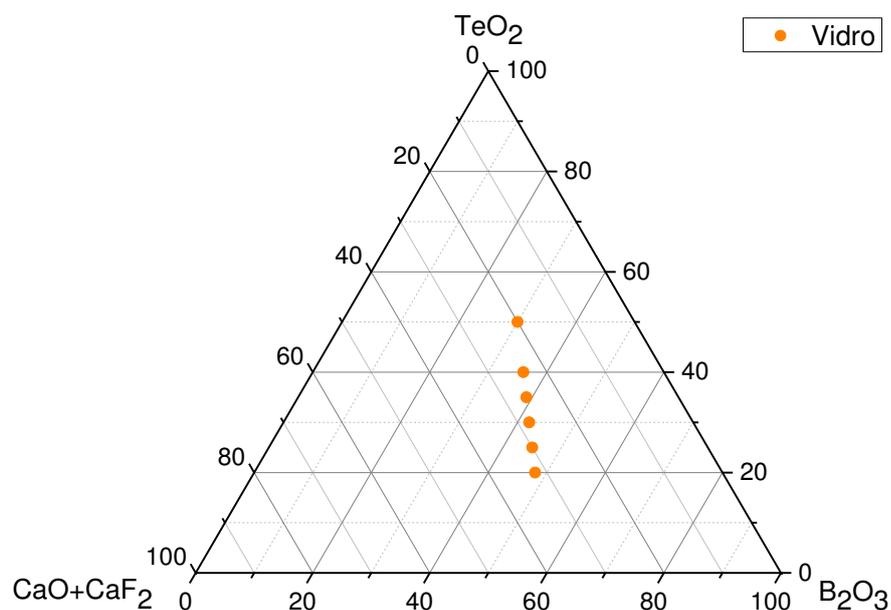


Figura 20 - Diagrama de fase do sistema  $\text{CBT}_x$ .

#### 4.1 Difração de raios-X (DRX)

Todas as amostras do sistema CBTx apresentam um mesmo padrão de DRX (Figura 21), composto por duas bandas centradas em torno de  $2\theta = 30^\circ$  e  $2\theta = 46^\circ$ , que mostra uma ampla dispersão difusa em ângulos pequenos, característica em materiais que apresentam desordem estrutural de longo alcance [66]. A comprovação do caráter amorfo das amostras sintetizadas é interessante, pois mostra a boa habilidade de formação vítrea do sistema estudado.

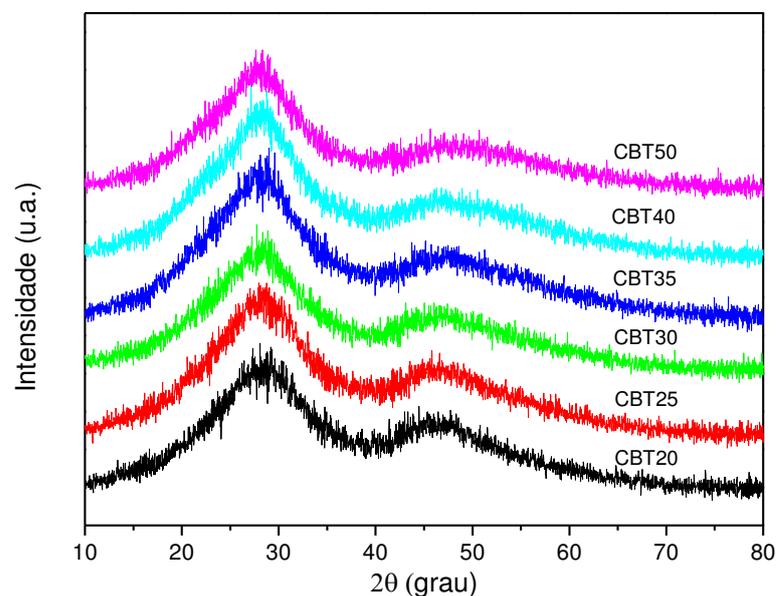


Figura 21 - Difratoformas de Raio-X dos vidros CBTx.

#### 4.2 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ )

A densidade das amostras dos vidros CBTx aumentaram de  $2,97 \text{ g cm}^{-3}$  a  $3,58 \text{ g cm}^{-3}$  em função do conteúdo de  $\text{TeO}_2$ , que corresponde a um aumento de aproximadamente 20 %. Pode-se observar na Figura 22, dentro da margem de erro, que este aumento é linear. Esta linearidade indica que os átomos de telúrio adicionados estão entrando na rede vítrea. O aumento da densidade deve estar ligado, principalmente, à substituição do óxido de boro por óxido de telúrio, o qual possui massa molar maior que a massa molar do  $\text{B}_2\text{O}_3$ , resultando em uma maior massa líquida da estrutura do vidro [18], [67]. Os valores de densidade obtidos para os vidros CBTx são superiores aos da sílica fundida [51], comparáveis ao do vidro

fosfato de ferro e cálcio [68] e inferiores ao do vidro germanato de chumbo [69] (Tabela 7).

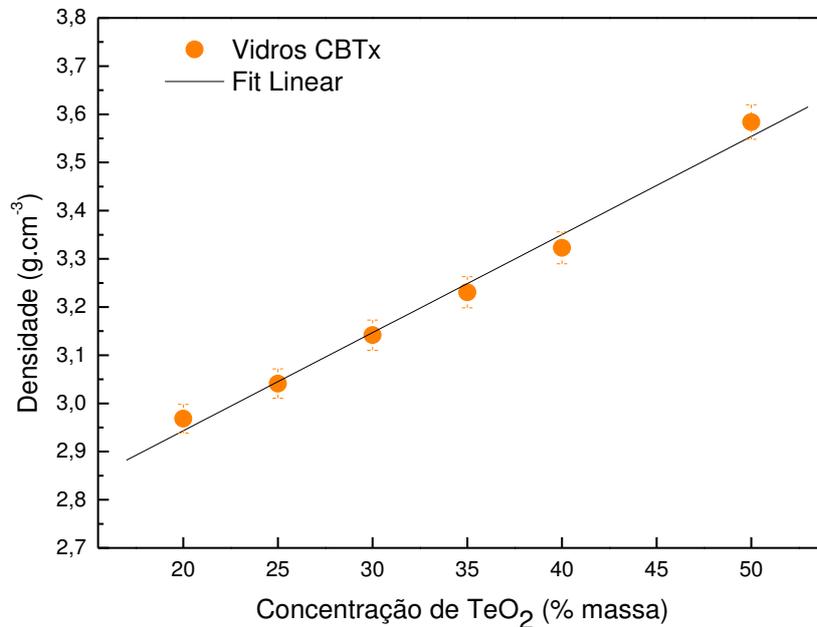


Figura 22 - Densidade dos vidros CBTx em função da concentração de TeO<sub>2</sub>.

### 4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras vítreas do sistema CBTx (Figura 23) mostram a presença de sete picos principais: A ( $\approx 332\text{-}338\text{ cm}^{-1}$ ), B ( $\approx 486\text{-}488\text{ cm}^{-1}$ ), C ( $\approx 686\text{-}698\text{ cm}^{-1}$ ), D ( $\approx 774\text{-}783\text{ cm}^{-1}$ ), E ( $925\text{ cm}^{-1}$ ), F ( $\approx 1375\text{-}1481\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $\approx 1748\text{-}1894\text{ cm}^{-1}$ ). Os centros dos picos dos espectros Raman dos vidros CBTx estão dispostos na Tabela 4. Na Tabela 5, apresentamos os principais picos Raman observados nos vidros CBTx e suas correspondentes estruturas. O pico A, em torno de  $330\text{ cm}^{-1}$ , deve-se a *bendings* das ligações Te-O-Te [70] e às ligações Ca-O [21].

O pico B corresponde a estiramentos e *bendings* das ligações Te-O-Te ( $470\text{ cm}^{-1}$ ) [71] e/ou estiramento em unidades BO<sub>4</sub> ( $450\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ ) [72]. Com o aumento da concentração de óxido de telúrio, este pico se torna mais evidente, sugerindo um aumento das ligações Te-O-Te e das unidades BO<sub>4</sub> na estrutura (Figura 23).

Tabela 4 - Posição dos picos nos espectros Raman dos vidros CBTx.

AMOSTRAS	POSIÇÃO DOS PICOS (cm <sup>-1</sup> )						
	A	B	C	D	E	F	G
<b>CBT20</b>	-	-	686	774	-	1375	1773
<b>CBT25</b>	-	-	693	777	-	1397	1845
<b>CBT30</b>	-	-	693	779	-	1425	1860
<b>CBT35</b>	-	-	697	779	-	1454	1894
<b>CBT40</b>	338	488	698	781	-	1481	1894
<b>CBT50</b>	332	486	698	783	925	-	1748

O pico C é atribuído à ligação Te-O em unidades TeO<sub>4</sub>, cujo pico aparece em espectros Raman em torno de 630-682 cm<sup>-1</sup> [73]. O pico D deve estar relacionado à presença de unidade de tetraborato, característica ao redor de 770 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman [24]. Pode-se observar que ao aumentar a concentração de TeO<sub>2</sub> este pico se intensifica, indicativo da formação de mais unidades de tetraborato. Concordando com os resultados de Bürger et al. [48], que mostrou em sistemas B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>, que a elevação do teor de óxido de telúrio resulta no aumento da quantidade de unidades estruturais de boro coordenado tetraedricamente [48]. Este pico também pode ser de responsabilidade de unidades TeO<sub>3+1</sub> e piramidais trigonais TeO<sub>3</sub>, característicos em espectros Raman ao redor de 720-760 cm<sup>-1</sup> e 770-780 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [73]. Assim, os espectros Raman do sistema CBTx indicam uma maior quantidade de unidades BO<sub>4</sub>, TeO<sub>4</sub>, TeO<sub>3+1</sub> e TeO<sub>3</sub> à medida que se aumenta o conteúdo de óxido de telúrio, uma vez que os picos C e D se intensificam (Figura 23).

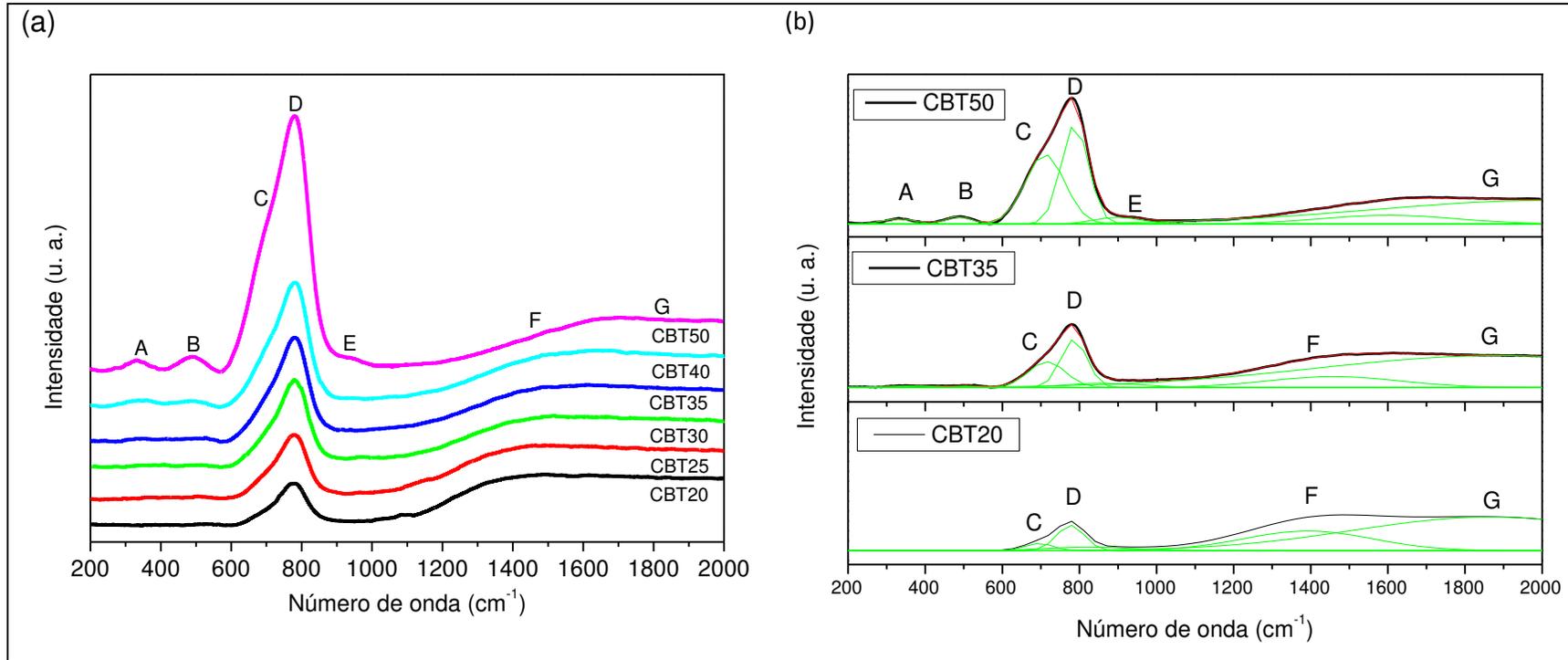


Figura 23 - (a) Espectros Raman dos vidros CBTx e (b) Espectros Raman deconvoluídos dos vidros CBT20, CBT35 e CBT50.

O pico E é atribuído ao grupo ortoborato, característico em ( $890-940\text{ cm}^{-1}$ ) [72]. Os picos F e G devem estar associados às vibrações de estiramentos de ligações B-O envolvendo oxigênios não ligados (NBO) [73], tais como grupos piroborato e metaborato, em que estes grupos de boro aparecem na região de  $1300-1600\text{ cm}^{-1}$  [74], [75]. Para o sistema CBTx, há evidências da presença de piroborato ( $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ ), cadeias e anéis de metaboratos ( $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ ) [21], [76]. Na Figura 23b é possível ver uma redução do pico F, com aumento de  $\text{TeO}_2$ . Isso sugere que a quantidade destes grupos está reduzindo pelo aumento da concentração de  $\text{TeO}_2$ . Provavelmente, estes grupos (piroborato e metaborato) estejam se convertendo a ortoborato, pois o pico E em torno de  $890-960\text{ cm}^{-1}$ , o qual é característico do grupo ortoborato [72], aumentou sua intensidade em função do aumento no teor de  $\text{TeO}_2$ . Esta hipótese é reforçada pelo fato das análises FTIR indicarem com clareza o aumento do número de NBOs com o aumento do conteúdo de  $\text{TeO}_2$ . A conversão de grupos piroborato e metaborato a ortoborato caminha na mesma direção, uma vez que cada grupo metaborato, piroborato e ortoborato tem 01 (um), 02 (dois) e 03 (três) NBOs, respectivamente.

Tabela 5 - Picos nos espectros Raman dos vidros CBTx e suas correspondentes unidades estruturais.

<b>Picos observados</b>	<b>Posições relacionadas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Unidades estruturais</b>
<b>A</b>	330	Conexões <i>bending</i> Te-O-Te [70] e ligações Ca-O [21]
<b>B</b>	470	Estiramentos e <i>bendings</i> de ligações Te-O-Te [71]
	450-570	Estiramentos em unidades BO <sub>4</sub> [72]
<b>C</b>	630-682	Ligação Te-O em unidades TeO <sub>4</sub> [73]
<b>D</b>	770	Unidades de tetraboratos [24]
	720-760	Unidades TeO <sub>3+1</sub> [73]
	770-780	Unidades pirâmide trigonal TeO <sub>3</sub> [73]
<b>E e F</b>	1200-1600	Vibrações estiramentos de ligações B-O com oxigênios não ligados (NBO) em grupos metaboratos e piroboratos [73]
	1200-1300	Piroboratos [76]
	1300-1600	Anéis e cadeias de metaboratos [76]

#### 4.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR dos vidros CBTx (Figura 24) mostram três regiões de bandas bem definidas, denominadas bandas X (600-790  $\text{cm}^{-1}$ ), Y (810-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) e Z (1200-1550  $\text{cm}^{-1}$ ). Em vidros boroteluritos bandas FTIR localizadas ao redor de 447-492  $\text{cm}^{-1}$  são devidas às vibrações *bending* de ligações Te-O-Te ou O-Te-O [77][29]. A banda em torno de 613  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída às ligações entre átomos de telúrio coordenados tetraedricamente –  $\text{TeO}_4$  [40]. Bandas por volta de 610-680  $\text{cm}^{-1}$  e de 720-780  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao modo estiramento em  $\text{TeO}_4$ , bipirâmide trigonal com oxigênios ligados, e ao modo estiramento em  $\text{TeO}_3$ , com oxigênios não ligados (NBOs), respectivamente [29], [77]–[79]. Banda em 688  $\text{cm}^{-1}$  ocorre devido às vibrações *bending* B-O-B [73]. Banda em 724  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações  $\text{O}_3\text{B-O-B}_3\text{O}$  e vibrações *bending* Te-O em unidades  $\text{TeO}_3$  e  $\text{TeO}_6$  [40]. O leve aumento da banda X devido à adição de  $\text{TeO}_2$  indica um aumento destes grupos na rede vítrea.

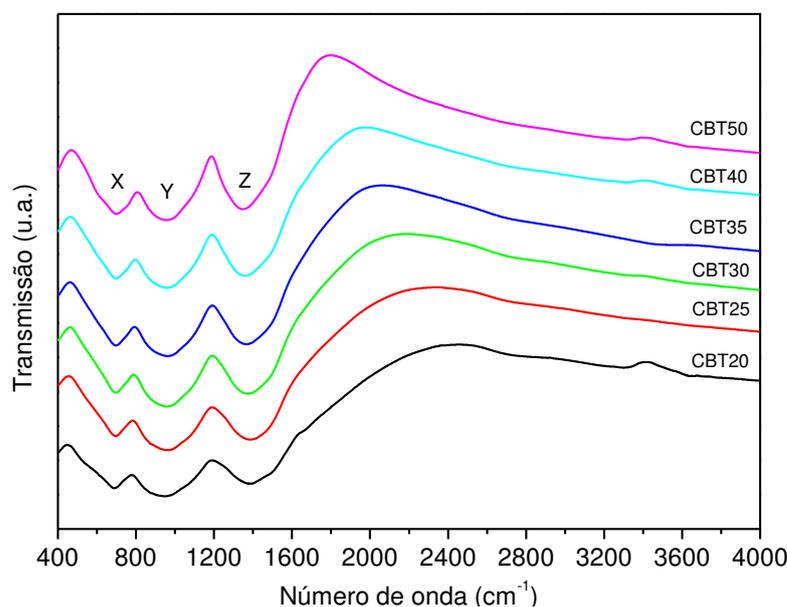


Figura 24 - Espectros FTIR dos vidros CBTx.

Bandas ao redor de 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações estiramentos em unidades  $\text{BO}_4$ , tais como vibrações estiramentos em grupos tri-, tetra- e pentaborato (banda larga em 1023  $\text{cm}^{-1}$ ) e vibrações *bending* (banda forte em 944  $\text{cm}^{-1}$ ) [40]. Banda por volta de 1200-1600  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à relaxação estiramento assimétrica da ligação B-O em unidades  $\text{BO}_3$  [35], [40]. A banda Z na faixa de 1342-

$1360\text{ cm}^{-1}$  apresenta um aumento de intensidade e um pequeno deslocamento do centro da banda, de  $1380$  para  $1342\text{ cm}^{-1}$ , com adição de  $\text{TeO}_2$  até 50 % em massa. Esta banda indica a vibração estiramento de unidades  $\text{BO}_3$  em tipos variados de grupos boratos com NBOs, tais como ortoborato, piroborato e metaborato [40]. Assim, acredita-se que houve aumento do número de NBOs ao se adicionar  $\text{TeO}_2$  nos vidros CBTx. A atribuição das bandas FTIR confirma as unidades estruturais explorados através da análise espectral Raman, que mostra que a adição de  $\text{TeO}_2$ , em substituição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , produz uma modificação na rede estrutural dos vidros CBTx. A síntese destas atribuições das bandas FTIR nos vidros CBTx encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Posições das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros FTIR dos vidros CBTx e suas correspondentes unidades estruturais.

<b>Bandas observadas</b>	<b>Posições relatadas (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Unidades estruturais</b>
<b>X</b>	447-492	Vibrações <i>bending</i> de ligações Te-O-Te ou O-Te-O [29], [77]
	613	Ligações entre átomos de telúrio coordenados $\text{TeO}_4$ [40]
	610-680	Modo estiramento em $\text{TeO}_4$ com oxigênio ligado [29], [77]–[79]
	688	Vibrações <i>bending</i> B-O-B [73]
	720-780	Modo estiramento em $\text{TeO}_3$ com oxigênio não ligado (NBO) [29], [77]–[79]
	724	Vibrações <i>bending</i> $\text{O}_3\text{B-O-B}_3\text{O}$ e vibrações <i>bending</i> Te-O em unidades $\text{TeO}_3$ e $\text{TeO}_6$ [40]
<b>Y</b>	800-1200	Vibrações estiramentos em unidades $\text{BO}_4$ [40]
	944	Vibrações <i>bending</i> B-O-B em unidades $\text{BO}_4$ [40]
	1023	Vibrações estiramentos em grupos tri-, tetra- e pentaborato em unidades $\text{BO}_4$ [40]
<b>Z</b>	1200-1600	Relaxação de estiramentos assimétricos da ligação B-O de unidades $\text{BO}_3$ [35], [40]

## 4.5 Análises térmicas

Os vidros CBTx foram submetidos à determinação de calor específico ( $c_p$ ) e à análise DTA, a partir da qual se determinou temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início da cristalização ( $T_x$ ), temperatura de pico da cristalização ( $T_p$ ) e estabilidade térmica ( $T_x-T_g$ ).

### 4.5.1 Análises DTA

Os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ) e de pico de cristalização ( $T_p$ ) dos vidros CBTx estão apresentados na Tabela 7. Para os vidros CBTx foi observado uma redução na  $T_g$  (Figura 25) com o aumento de  $\text{TeO}_2$ , indicando que a substituição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  por  $\text{TeO}_2$  leva a formação de uma estrutura vítrea com ligações mais fracas [6].

A  $T_g$  é um parâmetro importante no estudo de propriedades estruturais e está diretamente relacionado com a conectividade de rede. Porém, isoladamente, não dá qualquer informação direta sobre a tendência de formação de vidro, que esteja ligada com a sua composição química [80]. A tendência de formação de vidro é diretamente proporcional à estabilidade térmica do vidro, que corresponde à diferença entre as temperaturas de transição vítrea e de início de cristalização [80]. Nos vidros CBTx, pode-se constatar que o aumento no teor de óxido de telúrio faz com que a estabilidade térmica do vidro aumente (Tabela 7).

A estabilidade térmica dos vidros consiste numa medida do grau de desordem do vidro. A determinação da estabilidade térmica do vidro é um exame importante do seu potencial para o processo de fabricação de fibra óptica [81]. Durante o processo de fabricação da fibra, a pré-forma é submetida a vários ciclos de aquecimento acima da  $T_g$  [81]. Se o vidro tem uma baixa estabilidade térmica, a cristalização pode ocorrer nos vidros durante os ciclos de aquecimento. Os cristais assim formados dispersam os sinais de entrada e podem contribuir para a atenuação destes [81]. Todos os vidros do presente trabalho apresentaram boa estabilidade térmica, maiores que  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [82], com destaque para a amostra CBT50, por apresentar maior estabilidade térmica (Figura 25). Os valores de  $T_x-T_g$  obtidos para os vidros CBTx são superiores aos da sílica fundida [51] e do vidro fosfato de ferro e cálcio [68] e comparável ao vidro germanato de chumbo [69] (Tabela 7).

Tabela 7 - Composições das amostras, densidade ( $\rho$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início da cristalização ( $T_x$ ), temperatura de pico da cristalização ( $T_p$ ), estabilidade térmica ( $T_x-T_g$ ) e calor específico ( $C_p$ ) dos vidros CBTx e estabilidade térmica de outros vidros.

<b>Código da amostra</b>	<b><math>\rho</math> (g cm<sup>-3</sup>) (±0,03)</b>	<b><math>T_g</math> (° C) (±5)</b>	<b><math>T_x</math> (° C) (±5)</b>	<b><math>T_p</math> (° C) (±5)</b>	<b>(<math>T_x-T_g</math>) (° C) (±10)</b>	<b><math>c_p</math> (J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) (±0,02)</b>
<b>CBT20</b>	2,97	602	724	749	122	0,79
<b>CBT25</b>	3,04	597	705	744	108	0,74
<b>CBT30</b>	3,14	580	701	747	121	0,73
<b>CBT35</b>	3,23	569	704	741	135	0,71
<b>CBT40</b>	3,32	556	713	748	157	0,68
<b>CBT50</b>	3,58	509	690	701	181	0,63
<b>Sílica fundida<sup>1</sup></b>	2,20				95	0,74
<b>Vidro fosfato de ferro e cálcio<sup>2</sup></b>	3,16				96	
<b>Vidro germanato de chumbo<sup>3</sup></b>	6,27				148	

<sup>1</sup>Ref. [51], <sup>2</sup>Ref. [68], <sup>3</sup>Ref. [69].

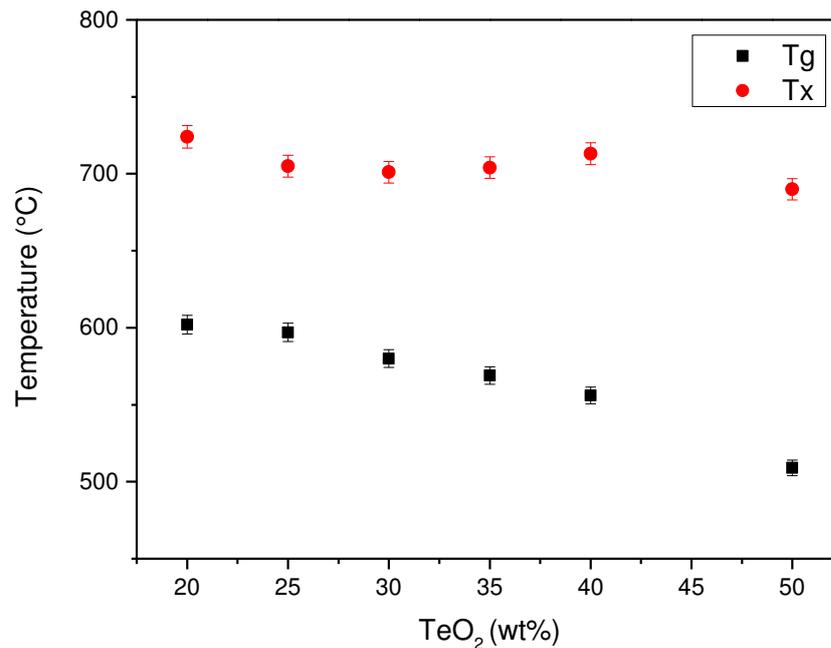


Figura 25 - Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de início de cristalização ( $T_x$ ) dos vidros CBTx em função da concentração de  $\text{TeO}_2$ .

Yardimci et al. [3] ao estudarem um sistema vítreo binário  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ , encontram que o aumento no teor de  $\text{TeO}_2$  levava à redução da  $T_g$  e da estabilidade térmica (Tabela 8). Os dados do presente estudo concordam com os resultados de  $T_g$ , porém, quanto à estabilidade térmica há um desacordo. Assim, pode-se pressupor que os componentes modificadores de rede presentes no sistema CBTx podem estar contribuindo para o aumento da estabilidade térmica, uma vez que o sistema de Yardimci et al. [3] só contém óxidos de boro e de telúrio.

Tabela 8 - Valores da transição vítrea ( $T_g$ ) e estabilidade vítrea ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) no sistema  $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xB}_2\text{O}_3$ , com erro estimado de  $\pm 2$  °C.

Amostras	Composição (% mol)		$T_g$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
	$\text{TeO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$		
<b>x = 0,050</b>	95	5	310	43
<b>x = 0,100</b>	90	10	313	55
<b>x = 0,150</b>	85	15	331	66
<b>x = 0,200</b>	80	20	334	78
<b>x = 0,225</b>	77,5	22,5	335	83
<b>x = 0,250</b>	75	25	347	80

Fonte: adaptado de [3].

#### 4.5.2 Calor específico ( $c_p$ )

O calor específico ( $c_p$ ) dos vidros CBTx reduz linearmente com o aumento da concentração de  $\text{TeO}_2$  (Figura 26), variando de 0,79 a 0,63  $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$  (Tabela 7). Esse comportamento pode ser atribuído a uma redução do número de osciladores na rede [83]. Esta redução ocorre devido à substituição do  $\text{B}_2\text{O}_3$  (5 partículas) por  $\text{TeO}_2$  (3 partículas) [83]. Além disso, há formação de unidades estruturais que vibram mais facilmente quando aquecidas, pois as ligações Te-O são mais fracas que as ligações B-O [84]. Também foi verificado, por meio das análises de FTIR, que o aumento na concentração de  $\text{TeO}_2$  leva a um aumento da quantidade de NBOs dos vidros CBTx. Essas modificações estruturais fazem com que a conectividade da rede vítrea diminua [85] e, como consequência, haja redução do calor específico dos vidros CBTx com a concentração de  $\text{TeO}_2$ .

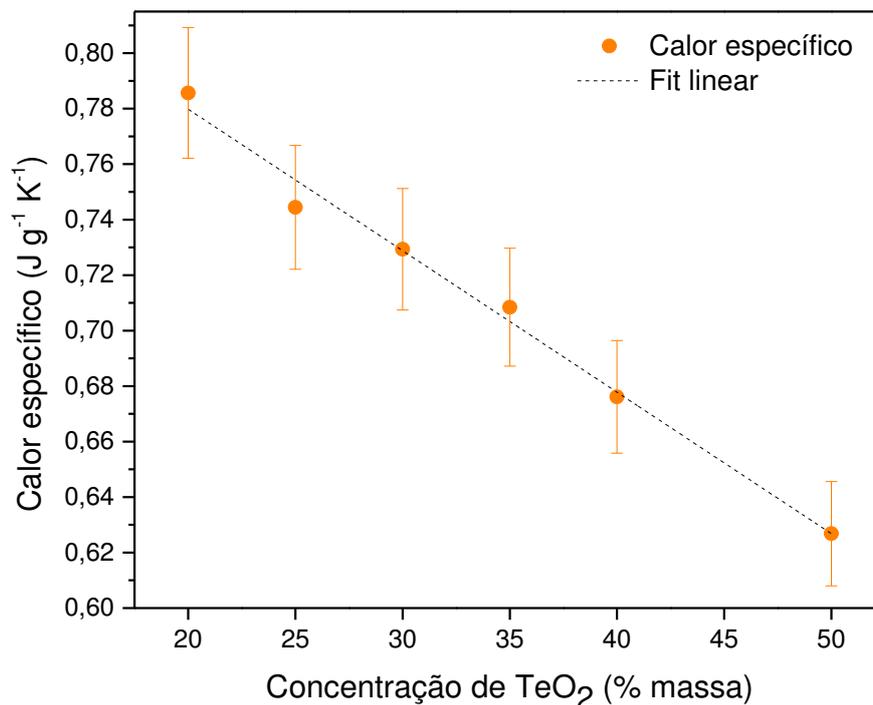


Figura 26 – Calor específico dos vidros CBTx em função da concentração de  $\text{TeO}_2$ .

## 4.6 Propriedades ópticas e espectroscópicas

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados encontrados nos vidros CBTx para índice de refração, polarizabilidade eletrônica, basicidade óptica teórica, coeficiente de absorção óptica e *band gap* óptico.

### 4.6.1 Índice de refração ( $n$ )

O índice de refração dos vidros CBTx aumenta linearmente com o aumento da concentração de óxido de telúrio, variando de 1,62 a 1,71, como mostrado na Figura 27. Isso corresponde a um aumento de aproximadamente 6 %. O aumento do índice de refração com a quantidade de  $\text{TeO}_2$  é consequência do aumento da densidade volumétrica [48] e da polarizabilidade eletrônica [88],[47]. Essa mudança pode influenciar nas propriedades dos vidros boroteluritos dopados, como foi o caso relatado por Yanmin et al., em que o aumento no índice de refração resultou no estreitamento do *gap* de absorção do vidro hospedeiro, no aumento da eficiência quântica da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e na redução da largura da banda de transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  [46] e do tempo de vida no nível  $^4I_{13/2}$  [47] do íon érbio utilizado como dopante. Além disso, pode se esperar mudanças na probabilidade das transições radioativa, pois estas dependem diretamente do índice de refração e das forças das ligações [70].

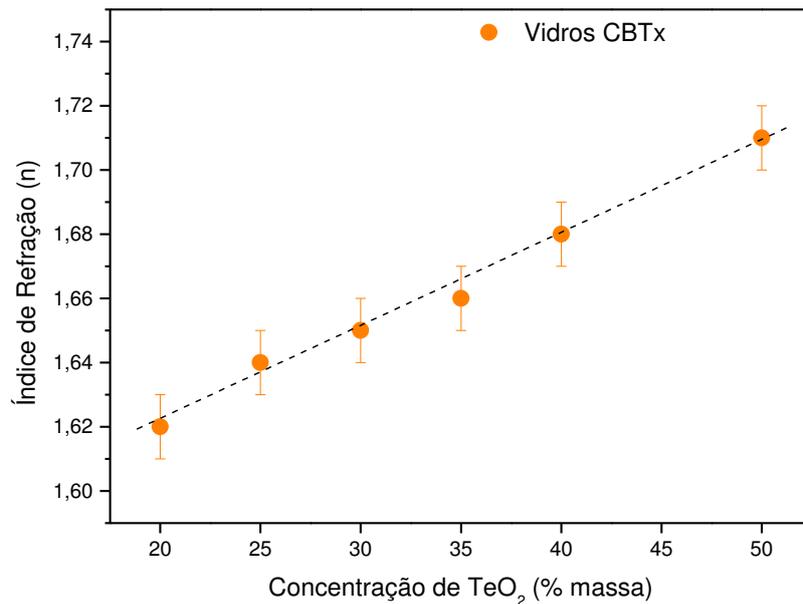


Figura 27 - Índice de refração dos vidros CBTx em função da concentração de TeO<sub>2</sub>.

Nos estudos de Bürger et al. (sistema vítreo  $x\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ ) ( $x = 17,4$  a  $37,2$  % mol) [88] e de Maheshvaran et al. [sistema  $(69-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{TeO}_2-15\text{Na}_2\text{CO}_3-15\text{NaF}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$  (em que  $x = 0, 10, 20, 30$  e  $40$  % massa)] [40] foi verificado aumento do índice de refração com a concentração do TeO<sub>2</sub>, concordando com os resultados encontrados para os vidros do sistema CBTx. Os vidros sintetizados por Bürger et al. ( $n = 2,1099$  a  $2,0297$ ) [88] apresentaram índice de refração maior que os vidros CBTx, enquanto os sintetizados por Maheshvaran et al. foram menores ( $n = 1,528$  a  $1,612$ ) [40].

O aumento do índice de refração com o acréscimo do TeO<sub>2</sub> é uma indicação de que as composições destes vidros mais ricas em telúrio podem ser mais interessantes para as investigações ópticas não lineares [41].

#### 4.6.2 Polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ )

A polarizabilidade eletrônica dos vidros CBTx apresentou um aumento linear com o aumento da concentração de  $\text{TeO}_2$  (Figura 28), variando de 3,51 a 4,11  $\text{\AA}^3$  (Figura 28), o que corresponde ao aumento em torno de 17 %.

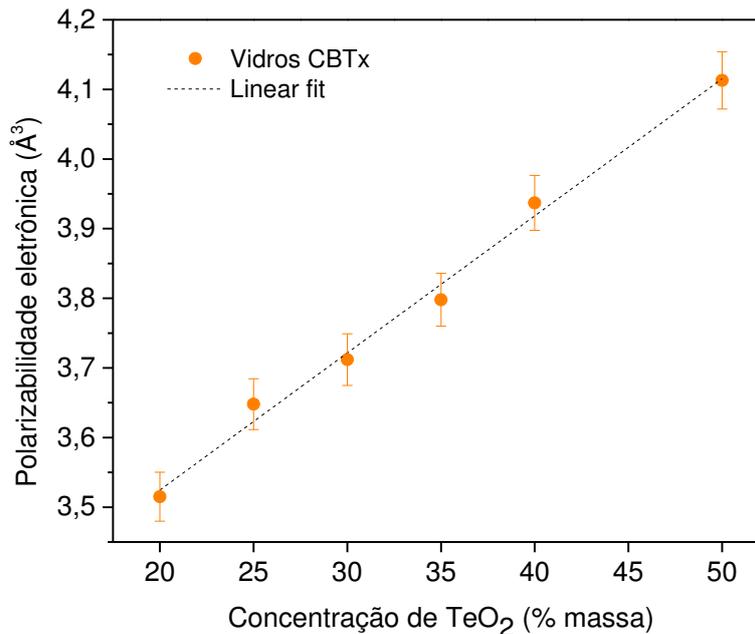


Figura 28 - Polarizabilidade eletrônica dos vidros CBTx em função da concentração de  $\text{TeO}_2$ .

A polarizabilidade está associada com as frequências de ressonância ou absorção do material, as quais estão diretamente ligadas à densidade do vidro, ao índice de refração e à basicidade óptica [60]. Assim, o crescimento linear da polarizabilidade dos vidros CBTx em função da concentração de  $\text{TeO}_2$  (Figura 28) ocorre porque tanto a densidade quanto o índice de refração cresceram linearmente com o conteúdo de  $\text{TeO}_2$ . Além disso, o aumento do número de oxigênios não ligados e a substituição do  $\text{B}_2\text{O}_3$  por  $\text{TeO}_2$  podem ter contribuído para o aumento da polarizabilidade, pois os NBOs possuem altos valores de polarizabilidade [89] e a substituição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  por  $\text{TeO}_2$  resulta na substituição das ligações B-O por ligações mais fracas Te-O, que por sua vez aumenta o volume molar e reduz o número de ligações por volume [89].

A polarizabilidade está associada a muitas propriedades físicas e químicas, tais como absorção UV dos íons metálicos do bloco  $p$ , refração iônica, efeito eletro-

óptico, propriedades dielétricas, estabilidade química e não linearidade óptica [90]. Logo, a estimativa da polarizabilidade de vidros óxidos poderá ser útil, especialmente, daqueles que apresentem importância tecnológica como materiais ópticos e eletrônicos [90].

A não linearidade óptica, por exemplo, é causada pela polarização eletrônica do material quando exposto a feixes de luz intensos, sendo assim a polarizabilidade é uma das propriedades mais importantes que governam a resposta não linear dos materiais [60]. Os valores encontrados para a polarizabilidade dos vidros CBTx, colocam estes vidros no grupo de maior polarizabilidade [57]. Indicando tendência em apresentar propriedades ópticas não lineares.

A polarizabilidade dos vidros CBTx se mostraram maior que do sistema  $(69-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{TeO}_2-15\text{Na}_2\text{CO}_3-15\text{NaF}-1\text{Eu}_2\text{O}_3$  (em que  $x = 0, 10, 20, 30$  e  $40$  % em massa), cuja polarizabilidade variou de  $1,455$  a  $1,471 \text{ \AA}^3$  até a concentração de  $40,0$  % massa de  $\text{TeO}_2$  [40].

#### **4.6.3 Basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ )**

A basicidade óptica teórica dos vidros CBTx aumentou linearmente em função da concentração de  $\text{TeO}_2$  (Figura 29), variando de  $0,648$  a  $0,709$  (Tabela 9), que corresponde ao aumento em torno de  $9$  %.

A basicidade óptica é uma medida das propriedades ácido-base dos vidros [90], que estão associadas à composição e/ou estrutura dos vidros [47]. A medida de basicidade óptica corresponde à determinação do poder do oxigênio de doar elétrons [55], [90]. A densidade eletrônica do átomo de oxigênio determina a magnitude da basicidade óptica [58], [90]. A redução da energia de ligação leva ao aumento da basicidade óptica [60].

Um alto valor da basicidade está associado ao maior caráter iônico da ligação do oxigênio com os cátions e um menor valor corresponde ao maior caráter covalente da ligação [62]. Assim, a determinação da basicidade permite estimar os tipos de ligações presentes no vidro [62]. A avaliação da basicidade é importante para prever mudanças na estrutura de  $\text{TeO}_4$  para  $\text{TeO}_3$  envolvendo ligações  $\text{Te-O}^-$  e  $\text{T=O}$  [41]. Maior basicidade corresponde uma estrutura mais depolimerizada [41], fornecendo informações sobre a relação entre os cátions e os íons  $\text{O}^{2-}$  [41].

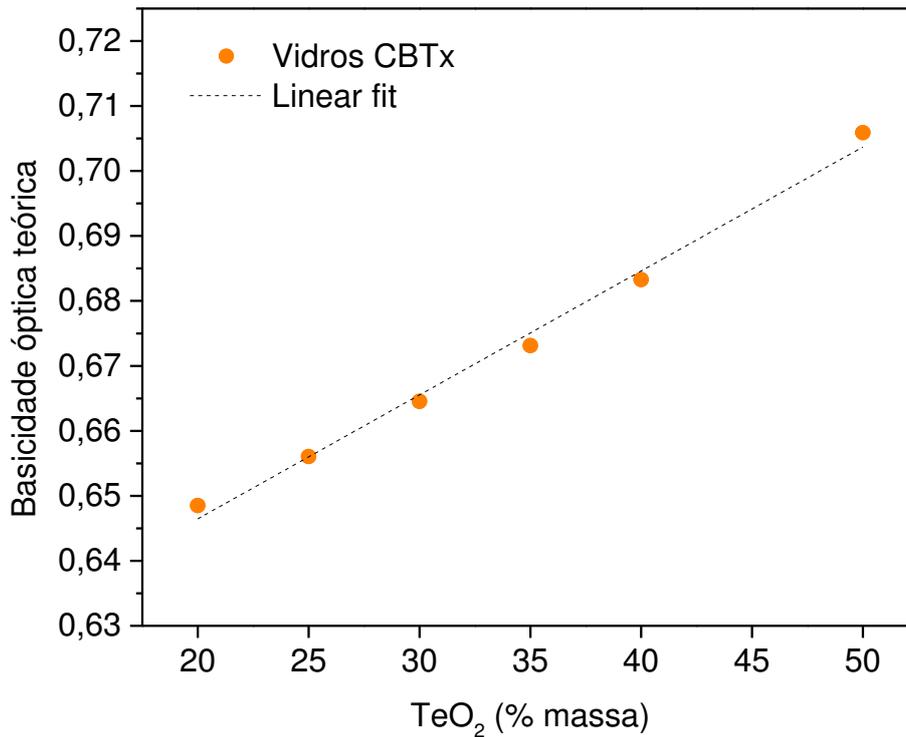


Figura 29 - Basicidade óptica teórica dos vidros CBTx em função da concentração de TeO<sub>2</sub>.

Se a basicidade óptica aumenta, isso significa que os íons O<sup>2-</sup> livres são menos afetados pelos cátions vizinhos [41]. Numa situação oposta, quando a ligação entre os íons O<sup>2-</sup> e o cátion do vidro é mais covalente, o poder doador de elétron do O<sup>2-</sup> da matriz diminui, bem como o valor da basicidade. Sabe-se que os formadores são elementos que interagem com o oxigênio de forma covalente, enquanto a interação dos modificadores é iônica. Logo, a basicidade fornece informações sobre o papel de cada óxido na covalência do vidro e, conseqüentemente, informações sobre o número de oxigênios não ligados (NBOs) [41].

Então, o aumento dos valores da basicidade dos vidros CBTx em função do TeO<sub>2</sub>, demonstra que os vidros CBTx com maior teor de TeO<sub>2</sub> apresentam maior poder doador de elétron, ligações com menor energia de ligação e maior caráter iônico e uma estrutura vítrea mais depolimerizada (por exemplo, com maior número de NBOs). Além disso, pode-se afirmar que o íon Te<sup>4+</sup> afeta menos o íon O<sup>2-</sup> se comparado com os íons B<sup>3+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, pois ao substituir estes por aquele há aumento no valor da basicidade.

#### 4.6.4 Coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e Band gap óptico ( $E_{opt}$ )

Os espectros de absorção dos vidros CBTx estão apresentados na Figura 30. A Figura 30a mostra o espectro da amostra CBT20, na qual se pode observar que a janela óptica compreende a faixa de 350 a 2250 nm. Esta ampla transparência é uma característica desejável para matrizes vítreas candidatas a serem dopadas com íons terras raras, tais como érbio e itérbio, pois não há absorção da matriz vítrea na região de absorção e emissão desses íons, abrindo possibilidades de aplicações tecnológicas. A Figura 30b mostra a região dos espectros dos vidros CBTx próxima à borda da banda, na qual se pode verificar a redução da janela óptica com o aumento da concentração de  $\text{TeO}_2$ , em que há deslocamento da borda da banda de absorção em direção à região vermelha do espectro eletromagnético. Comportamento similar também foi observado em outros vidros boroteluritos [46], [61], [62], [73], indicativo de aumento do número de NBOs [62].

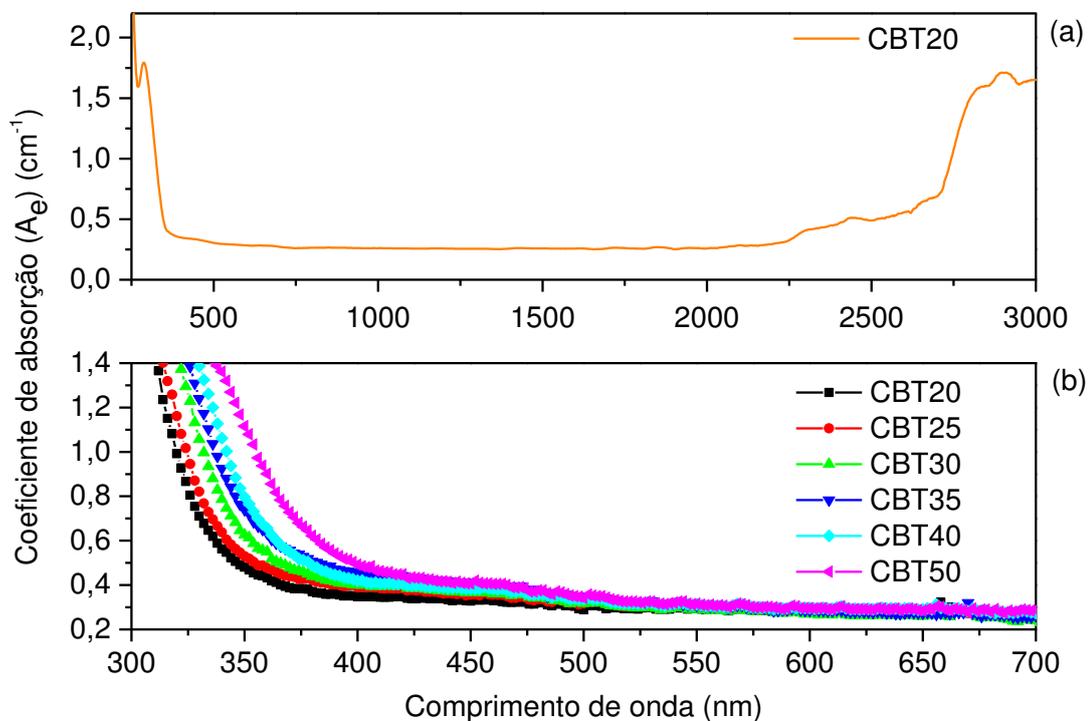


Figura 30 - Espectros de absorção dos vidros CBTx.

A partir dos coeficientes de absorção foi determinado o *band gap* dos vidros CBTx. A Figura 31 traz as bordas das bandas e as respectivas semi-retas tangentes as curvas utilizadas para determinação do *band gap*, na qual se pode verificar um deslocamento do *band gap* para região de menor energia com o aumento da concentração de TeO<sub>2</sub>, variando de 3,52 a 3,06 eV (Tabela 9), que corresponda à redução de aproximadamente 13 %. A Figura 32 mostra que este decréscimo do *band gap* nos vidros CBTx é linear.

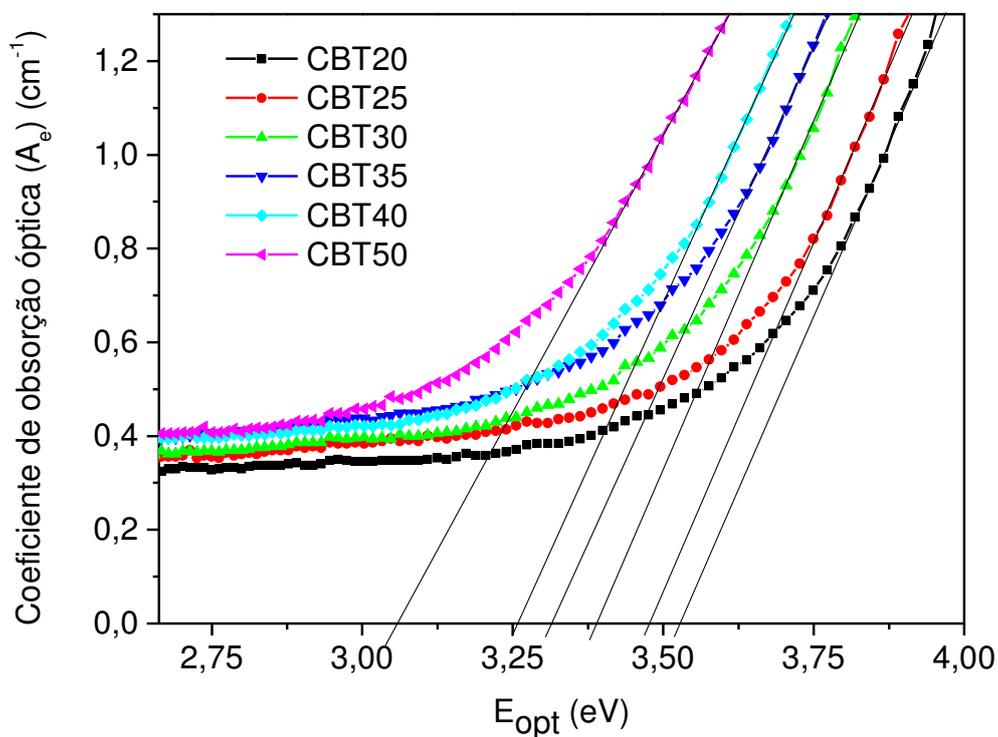


Figura 31 - Determinação do *band gap* ( $E_{opt}$ ) dos vidros CBTx.

O aumento do número de NBOs reduz o *band gap* ( $E_{opt}$ ), pois aumenta a polarizabilidade e o índice de refração [91]. Nos vidros CBTx, tal redução é atribuída a mudanças estruturais que ocorreram ao se substituir B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO por TeO<sub>2</sub>. Nos vidros CBTx foi verificado o aumento no número de NBOs com o aumento da concentração de TeO<sub>2</sub>, em razão da conversão de BOs em NBOs. Esta mudança na estrutura dos vidros CBTx deve ter provocado aumento da ionicidade dos íons oxigênio e, conseqüentemente, aumentando a densidade dos estados energéticos acima da banda de valência e, assim, reduzindo o *band gap* dos vidros CBTx com o incremento de TeO<sub>2</sub> [62].

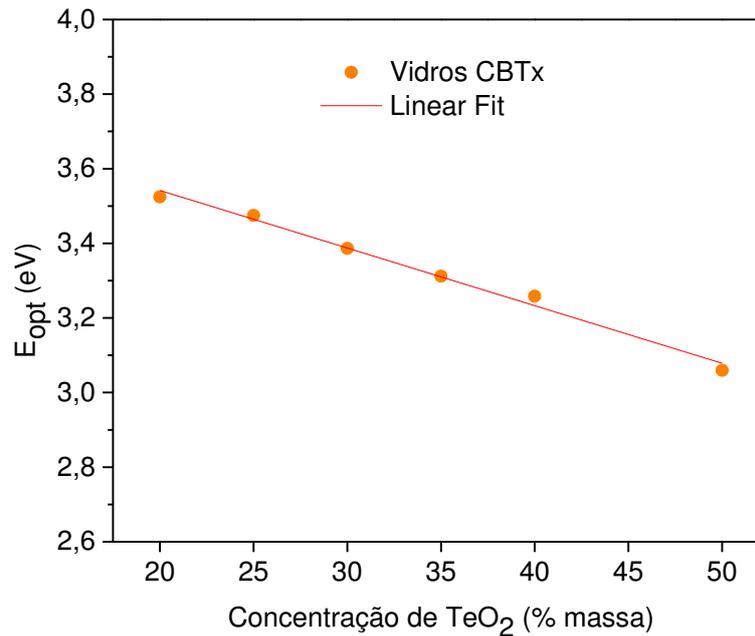


Figura 32 – *Band gap* ( $E_{opt}$ ) dos vidros CBTx em função da concentração de TeO<sub>2</sub>.

As bandas de valência e de condução nos óxidos são, essencialmente, originárias de orbitais  $O^{2-}$  e cátions [41]. Nos vidros CBTx foi verificado que a interação dos ânions  $O^{2-}$  com um maior número de cátions  $Te^{4+}$  resulta em menor gasto energético para a promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução pela interação com um fóton absorvido, pois o *band gap* destes vidros diminuíram com o aumento da concentração TeO<sub>2</sub> (Figura 32).

Com o aumento da concentração de TeO<sub>2</sub>, foram observados as seguintes variações dos valores das propriedades ópticas e espectroscópicas dos vidros CBTx: aumento do índice de refração, da polarizabilidade eletrônica e da basicidade óptica teórica e redução da janela óptica e da energia do *band gap*. Apresentamos na Tabela 9 os resultados para índice de refração, polarizabilidade eletrônica, basicidade óptica teórica, coeficiente de absorção óptica e energia de *band gap* óptico obtidos nesse trabalho.

Tabela 9 - Índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ), basicidade óptica teórica ( $\Lambda_{th}$ ) e band gap óptico ( $E_{opt}$ ) dos vidros CBTx.

<b>Amostras</b>	<b><math>n (\pm 0,01)</math></b>	<b><math>\alpha (\text{Å}^3) (\pm 0,03)</math></b>	<b><math>\Lambda_{th}</math></b>	<b><math>E_{opt} (\text{eV}) (\pm 0,01)</math></b>
<b>CBT20</b>	1,62	3,51	0,648	3,52
<b>CBT25</b>	1,64	3,65	0,656	3,48
<b>CBT30</b>	1,65	3,71	0,664	3,39
<b>CBT35</b>	1,66	3,80	0,673	3,31
<b>CBT40</b>	1,68	3,94	0,683	3,26
<b>CBT50</b>	1,71	4,11	0,709	3,06

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A habilidade de formação de vidro do sistema CBTx foi investigada pela primeira vez por meio deste trabalho. As amostras vítreas obtidas são transparentes e levemente amarelas. Dentro da margem de erro, os valores da densidade dessas amostras apresentaram aumento linear com a elevação da concentração de TeO<sub>2</sub>. Esses valores de densidade são superiores aos da sílica fundida, comparáveis ao do vidro fosfato de ferro e cálcio e inferiores ao do vidro germanato de chumbo. Os resultados de DRX comprovaram a natureza amorfa de todas as amostras vítreas sintetizadas.

As análises de espectroscopia Raman e FTIR indicam que a estrutura da rede vítrea das amostras sintetizadas é formada por unidades BO<sub>3</sub>, BO<sub>4</sub>, TeO<sub>3</sub>, TeO<sub>3+1</sub> e TeO<sub>4</sub>. Além disso, nossos resultados indicam que há aumento na quantidade de NBOs com o aumento do teor de TeO<sub>2</sub>.

As análises térmicas revelaram redução da temperatura de transição vítrea em função do aumento do teor de TeO<sub>2</sub>, reduzindo de 602 °C para 509 °C nas amostras de 20 e 50 % em massa de TeO<sub>2</sub>, respectivamente. Para a estabilidade térmica verificou-se aumento da estabilidade térmica em função da elevação da concentração de óxido de telúrio. Todos os vidros do presente trabalho apresentaram boa estabilidade térmica, com valores maiores que 100 °C. A estabilidade térmica dos vidros CBTx são superiores aos da sílica fundida e do vidro fosfato de ferro e cálcio e comparável ao vidro germanato de chumbo.

As propriedades ópticas e espectroscópicas dos vidros CBTx apresentaram os seguintes comportamentos em função do aumento na concentração de TeO<sub>2</sub>: aumento do índice de refração, da polarizabilidade eletrônica e da basicidade óptica teórica e redução da janela óptica e da energia do *band gap*.

O sistema CBTx apresentou uma boa habilidade de formação vítrea, com destaque para a amostra com mais elevada concentração de TeO<sub>2</sub> (CBT50), que se mostrou mais promissora para aplicações, especialmente para o desenho de fibras ópticas, por apresentar baixo T<sub>g</sub> e maior estabilidade térmica, índice de refração, polarizabilidade eletrônica e basicidade óptica teórica. Então, essa matriz vítrea se mostrou a mais indicada para trabalhos futuros de dopagem com diversos íons terras raras e testes como amplificador óptico em fibras de comunicação ou outros dispositivos fotônicos.

## REFERÊNCIAS

- [1] O. L. Alves, I. de F. Gimenez, and I. O. Mazali, "Vidros," *Química Nov. na Esc.*, pp. 13–24, 2001.
- [2] Y. Iwadate, H. Kenmotsu, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, N. Umesaki, T. Nakazawa, and K. Noda, "X-ray diffraction study of the short-range structure of LiCl–Li<sub>2</sub>O–TeO<sub>2</sub> glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 305, pp. 130–135, 2000.
- [3] D. Yardimci, M. Çelikbilek, A. E. Ersundu, and S. Aydin, "Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," *Mater. Chem. Phys.*, 2013.
- [4] A. P. Savikin, A. V. Budruev, A. N. Shushunov, E. L. Tikhonova, K. V. Shastin, and I. A. Grishin, "Fluoride and tellurite glasses for thin-film IR viewers," *Inorg. Mater.*, vol. 50, pp. 1169–1173, 2014.
- [5] I. Ardelean, F. Ciorcas, M. Peteanu, I. Bratu, and V. Ioncu, "The structural study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrF<sub>2</sub> glasses by EPR and IR spectroscopies," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 14, pp. 653–661, 2000.
- [6] M. A. Khaled, H. Elzahed, S. A. Fayek, and M. M. El-Oker, "Optical absorption, infrared and differential thermal analysis studies of borotellurite glass containing nickel," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 37, pp. 329–332, 1994.
- [7] I. Jlassi, H. Elhouichet, and M. Ferid, "Thermal and optical properties of tellurite glasses doped erbium," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 806–812, 2011.
- [8] E. S. Nurbaisyatul, K. Azman, H. Azhan, W. A. W. Razali, A. Noranizah, S. Hashim, and Y. S. M. Alajerami, "The optical properties of trivalent rare earth ions (Er<sup>3+</sup>) doped borotellurite glass," *Opt. Spectrosc.*, vol. 116, pp. 413–417, 2014.
- [9] K. Selvaraju and K. Marimuthu, "Structural and spectroscopic studies on concentration dependent Er<sup>3+</sup> doped boro-tellurite glasses," *J. Lumin.*, vol. 132, pp. 1171–1178, 2012.
- [10] S. Shailajha, K. Geetha, P. Vasantharani, and S. P. Sheik Abdul Kadhar, "Effects of copper on the preparation and characterization of Na–Ca–P borate glasses," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 138, pp. 846–856, 2015.
- [11] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. Suriya Murthy, and K. Marimuthu, "Structural and luminescence behavior of Er(3+) ions doped Barium tellurofluoroborate glasses," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 135, pp. 1090–1098, 2015.

- [12] S. Sakida, S. Hayakawa, T. Yoko, and T. Yoko, "Part 2. 125Te NMR study of M2O-TeO2 (M = Li, Na, K, Rb and Cs) glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 243, pp. 13–25, 1999.
- [13] E. S. Yousef, "Er<sup>3+</sup> ions doped tellurite glasses with high thermal stability, elasticity, absorption intensity, emission cross section and their optical application," *J. Alloys Compd.*, vol. 561, pp. 234–240, 2013.
- [14] H. Burger, W. Vogel, and V. Kozhukharov, "IR Transmission and properties of glasses in the TeO<sub>2</sub>-[RnO<sub>m</sub>, RnX<sub>m</sub>, Rn(PO<sub>3</sub>)<sub>m</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] systems," *Infrared Phys.*, vol. 25, pp. 395–409, 1985.
- [15] K. Hirao, S. Kishimoto, K. Tanaka, S. Tanabe, and N. Soga, "Upconversion fluorescence of Ho<sup>3+</sup> in TeO<sub>2</sub>-based glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 139, pp. 151–156, 1992.
- [16] K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato, and K. Matusita, "Optical properties of transparent glass-ceramics in K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 189, pp. 16–24, 1995.
- [17] S. P. H. S. Hashim, H. A. A. Sidek, M. K. Halimah, K. A. Matori, W. M. D. W. Yusof, and M. H. M. Zaid, "The effect of remelting on the physical properties of borotellurite glass doped with manganese.," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, pp. 1022–1030, 2013.
- [18] Y. B. Saddeek and L. A. El Latif, "Effect of TeO<sub>2</sub> on the elastic moduli of sodium borate glasses," *Phys. B*, vol. 348, pp. 475–484, 2004.
- [19] T. V. R. Rao, R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, M. Parandamaiah, N. Sooraj Hussain, S. Buddhudu, and K. Purandar, "Luminescence properties of Nd<sup>3+</sup>: TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>O glass," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 41, pp. 247–258, 2000.
- [20] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, and N. Veeraiah, "Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses," *Phys. B*, vol. 454, pp. 148–156, 2014.
- [21] C. N. Santos, D. D. S. Meneses, P. Echegut, D. R. Neuville, A. C. Hernandez, and A. Ibanez, "Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, pp. 151901.1–151901.3, 2009.
- [22] G. S. Murugan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Raman characteristics and nonlinear optical properties of tellurite and phosphotellurite glasses containing heavy metal oxides with ultrabroad Raman bands," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, pp. 023107.1–023107.6, 2006.
- [23] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero, and T. Cardinal, "Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: Thermal analysis, structural organization and spectral properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 325, pp. 85–102, 2003.

- [24] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 2005.
- [25] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," vol. 54, pp. 3841–3851, 1932.
- [26] I. S. Mustafa, H. M. Kamari, W. M. D. W. Yusoff, S. A. Aziz, and A. A. Rahman, "Structural and optical properties of lead-boro-tellurite glasses induced by gamma-ray.," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 3201–14, Jan. 2013.
- [27] J. E. Shelby and R. M. Slilaty, "Calcium gallioaluminate glasses," *J. Appl. Phys.*, 1990.
- [28] R. Kerner, "A model for formation and structural properties of alkali borate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 135, pp. 155–170, 1991.
- [29] M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, and L. Markova, "Infrared-spectral investigation of tellurites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 17, pp. 1121–1129, 1982.
- [30] L. Chippy, H. Unnithan C., and S. Jayakumar, "Investigation of Glass Transition Temperature of Binary Tellurite Glasses," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1391, pp. 520–522, 2011.
- [31] R. W. Douglas, "Glasses and time," *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 17, pp. 435–448, 1966.
- [32] R. W. Douglas, "The structure of simple silicate and borate glasses," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, pp. 83–94, 1968.
- [33] Y. D. Yiannopoulos, G. D. Chryssikos, and E. I. Kamitsos, "Structure and properties of alkaline earth borate glasses," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 42, pp. 164–172, 2001.
- [34] M. Irion, M. Couzi, A. Levasseur, J. M. Reau, and J. C. Brethous, "An Infrared and Raman Study of New Ionic-Conductor Lithium Glasses," *J. Solid State Chem.*, vol. 31, pp. 285–294, 1980.
- [35] K. Marimuthu, R. T. Karunakaran, S. S. Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, and C. K. Jayasankar, "Structural and spectroscopic investigations on Eu<sup>3+</sup>-doped alkali fluoroborate glasses," *Solid State Sci.*, vol. 11, pp. 1297–1302, 2009.
- [36] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, and A. Soejima, "Raman spectra of BO<sub>3</sub>/2-TeO<sub>2</sub> glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 151, pp. 222–228, 1992.
- [37] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E. I. Kamitsos, and L. Wondraczek, "Structure–property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 376, pp. 165–174, 2013.

- [38] K. Maheshvaran and K. Marimuthu, "Concentration dependent  $\text{Eu}^{3+}$  doped boro-tellurite glasses—Structural and optical investigations," *J. Lumin.*, vol. 132, pp. 2259–2267, 2012.
- [39] V. P. Klyuev and B. Z. Pevzner, "Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 29, pp. 127–136, 2003.
- [40] K. Maheshvaran, P. K. Veeran, and K. Marimuthu, "Structural and optical studies on  $\text{Eu}^{3+}$  doped boro-tellurite glasses," *Solid State Sci.*, vol. 17, pp. 54–62, 2013.
- [41] J. C. S. Moraes, J. A. Nardi, S. M. Sidel, B. G. Mantovani, K. Yukimitu, V. C. S. Reynoso, L. F. Malmonge, N. Ghofraniha, G. Ruocco, L. H. C. Andrade, and S. M. Lima, "Relation among optical, thermal and thermo-optical properties and niobium concentration in tellurite glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, pp. 2146–2150, 2010.
- [42] T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri, and K. Matusita, "Properties and crystallization behaviors of  $\text{TeO}_2\text{-LiNbO}_3$  glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 135, pp. 105–113, 1991.
- [43] Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba, and Y. Miura, "Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 177, pp. 164–169, Nov. 1994.
- [44] S. M. Sidel, "Síntese e caracterização de vidros teluritos," Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho," 2011.
- [45] G. S. Murugan and Y. Ohishi, "Structural and physical properties of a novel  $\text{TeO}_2\text{-BaO-SrO-Ta}_2\text{O}_5$  glass system for photonic device applications," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, pp. 364–371, 2005.
- [46] Y. Yanmin, C. Baojiu, W. Cheng, R. Guozhong, and W. Xiaojun, "Investigation of Modification Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  Component on Optical Spectroscopy of  $\text{Er}^{3+}$  Doped Tellurite Glasses," *J. Rare Earths*, vol. 25, pp. 31–35, 2007.
- [47] P. Joshi, S. Shen, and A. Jha, " $\text{Er}^{3+}$ -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530–1580 nm," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, pp. 083543.1–083543.7, 2008.
- [48] H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, and M. Marinov, "Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the  $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, pp. 403–412, 1984.
- [49] A. Steimacher, "Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicatos de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ ," Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [50] A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, and F. G. Gandra, "Thermal relaxation method to determine the

- specific heat of optical glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 304, pp. 299–305, 2002.
- [51] A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso, and A. N. Medina, “Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 3613–3617, 2006.
- [52] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed. Wiley, 2009.
- [53] M. J. Barboza, “Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb,” Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [54] A. M. Farias, “Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicatos de cálcio dopados com Er:Yb,” Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [55] S. L. S. Rao, G. Ramadevudu, A. Hameed, M. N. Chary, and M. L. Rao, “Optical properties of alkaline earth borate glasses,” *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 25–35, 2012.
- [56] J. A. Duffy, “Ultraviolet transparency of glass: A chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 42, pp. 151–157, 2001.
- [57] V. Dimitrov and S. Sakka, “Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 1736–1740, 1996.
- [58] J. A. Duffy and M. D. Ingram, “An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 21, pp. 373–410, 1976.
- [59] J. A. Duffy, “A review of optical basicity and its applications to oxidic systems,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, pp. 3961–3970, 1993.
- [60] V. Dimitrov and T. Komatsu, “Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 249, pp. 160–179, 1999.
- [61] P. G. Pavani, K. Sadhana, and V. C. Mouli, “Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, pp. 1242–1247, 2011.
- [62] G. Upender, C. S. Devi, and V. C. Mouli, “Role of WO<sub>3</sub> on DC conductivity and some optical properties of TeO<sub>2</sub> based glasses,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp. 3764–3769, 2012.
- [63] J. Tauc, “Band tails in amorphous semiconductors,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 98, pp. 149–154, 1987.

- [64] J. Tauc and A. Menth, "States in the gap," *J. Non. Cryst. Solids*, pp. 569–585, 1972.
- [65] J. Tauc, "Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 5, pp. 721–730, 1970.
- [66] K. Marimuthu, S. S. Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, and C. K. Jayasankar, "Structural and optical studies of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in alkali borate glasses," *Physi. Status Solidi A*, vol. 206, pp. 131–139, 2009.
- [67] B. V. R. Chowdari and P. P. Kumari, "Studies on  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{MxOy} \cdot \text{TeO}_2$  ( $\text{MxOy} = \text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ionic conducting glasses," *Solid State Ionics*, vol. 113, pp. 665–675, 1998.
- [68] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, and S. Pan, "FTIR spectra and thermal properties of  $\text{TiO}_2$ -doped iron phosphate glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 1081, pp. 187–192, 2015.
- [69] H. T. Munasinghe, A. Winterstein-Beckmann, C. Schiele, D. Manzani, L. Wondraczek, S. Afshar V., T. M. Monro, and H. Ebendorff-Heidepriem, "Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications," *Opt. Mater. Express*, vol. 3, pp. 1488–1503, 2013.
- [70] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. M. Suriya, T. Soukka, and K. Marimuthu, "Structural and spectroscopic behavior of  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  co-doped lithium telluroborate glasses," *Phys. B*, vol. 457, pp. 66–77, 2015.
- [71] P. Damas, J. Coelho, G. Hungerford, and N. S. Hussain, "Structural studies of lithium boro tellurite glasses doped with praseodymium and samarium oxides," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp. 3489–3494, 2012.
- [72] R. K. Brow, D. R. Tallant, and G. L. Turner, "Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, pp. 1239–1244, 1997.
- [73] P. G. Gayathri, S. Suresh, and V. C. Mouli, "Studies on boro cadmium tellurite glasses," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 34, pp. 215–220, 2011.
- [74] O. Ravi, C. M. Reddy, L. Manoj, and B. D. P. Raju, "Structural and optical studies of  $\text{Sm}^{3+}$  ions doped niobium borotellurite glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 1029, pp. 53–59, 2012.
- [75] S. Suresh, M. Prasad, G. Upender, V. Kamalaker, and V. C. Mouli, "ESR, IR, Raman and optical absorption studies of  $60\text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{TeO}_2 + 5\text{TiO}_2 + 24\text{R}_2\text{O} : 1\text{CuO}$  (where  $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) quaternary glasses," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 163–169, 2009.
- [76] H. Li, Y. Su, L. Li, and D. M. Strachan, "Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 292, pp. 167–176, 2001.

- [77] S. Rada, M. Culea, and E. Culea, "Structure of TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, pp. 5491–5495, 2008.
- [78] V. Kozhukharov, S. Nikolov, M. Marinov, and T. Troev, "Studies of glass structure in the TeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, pp. 735–741, 1979.
- [79] S. Rada, E. Culea, V. Rus, M. Pica, and M. Culea, "The local structure of gadolinium vanado-tellurite glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 3713–3716, 2008.
- [80] A. Hruby, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA," *Czech. J. Phys. B*, vol. 22, pp. 1187–1193, 1972.
- [81] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M. G. Brik, G. A. Kumar, and I. V. Kityk, "Spectral analysis of RE<sup>3+</sup> (RE = Er, Nd, Pr and Ho):GeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-LiF glasses.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, pp. 375104.1–375104.12, Sep. 2008.
- [82] K. Selvaraju, K. Marimuthu, T. K. Seshagiri, and S. V. Godbole, "Thermal, structural and spectroscopic investigations on Eu<sup>3+</sup> doped boro-tellurite glasses," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 204–210, 2011.
- [83] R. El-Mallawany, "Specific Heat Capacity of Semiconducting Glasses: Binary Vanadium Tellurite," *Phys. Status Solidi*, vol. 177, pp. 439–444, 2000.
- [84] M. H. Bhat, M. Ganguli, and K. J. Rao, "Investigation of the mixed alkali effect in boro-tellurite glasses - the role of NBO-BO switching in ion transport," *Curr. Sci.*, vol. 86, pp. 676–691, 2004.
- [85] R. A. H. El-mallawany, *Tellurite Glass Handbook - Physical Properties and Data*. 2002.
- [86] C. Z. Tan and J. Arndt, "The mean polarizability and density of glasses," *Phys. B*, vol. 229, pp. 217–224, 1997.
- [87] P. Joshi, S. Shen, and A. Jha, "Er<sup>3+</sup>-doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530–1580 nm," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, pp. 083543.1–083543.7, 2008.
- [88] H. Bürger, K. Kneipp, W. Vogel, V. Kozhukharov, and S. Neov, "Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO<sub>2</sub>-ZnO system," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 151, pp. 134–142, 1992.
- [89] Z. A. S. Mahraz, M. R. Sahar, and S. K. Ghoshal, "Band gap and polarizability of boro-tellurite glass: Influence of erbium ions," *J. Mol. Struct.*, vol. 1072, pp. 238–241, Aug. 2014.
- [90] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, and T. V. R. Rao, "Electronic polarizability and optical basicity properties of oxide glasses

- through average electronegativity," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 286, pp. 169–180, 2001.
- [91] H. Fares, I. Jlassi, H. Elhouichet, and M. Férid, "Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO<sub>3</sub> adding," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 396–397, pp. 1–7, Aug. 2014.