



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TELURETOS  
MODIFICADOS COM GADOLÍNIO**

**GABRIEL ALEXSANDRO DE FREITAS VILHALVA**

**Orientador:** Prof. Dr. Fábio Alencar dos Santos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS  
Março/2022

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Sueli e Justino que sempre me apoiaram e foram a base para que eu seguisse o caminho da educação, nunca deixaram que eu me preocupasse com nada além dos meus estudos e foram o impulso para que continuasse avançando etapas.

Aos meus irmãos, Gustavo e Susana, que apesar dos problemas que todos irmãos enfrentam, sempre estiveram do meu lado, apoiando e incentivando.

Para minhas sobrinhas, Gabi, Juju e Maju, espero que sigam os mesmos passos, possam desfrutar de uma educação de qualidade e que tenham todo o apoio que eu tive.

A minha noiva, Angelina, que me acompanha nessa caminhada desde a graduação, é meu porto seguro e onde eu encontro forças e inspiração para continuar olhando para cima.

Ao meu sogro, Antônio e minha cunhada Angelita, que se tornaram minha segunda família, me apoiando incondicionalmente, sempre que precisei, pude contar com eles.

Em especial a minha sogra, Maria do Socorro, que no breve momento em que dividimos o mesmo “espaço/tempo”, me acolheu como um filho, sempre foi gentil e carinhosa.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Fabio Alencar dos Santos, pelo apoio, pela paciência, por todos os conselhos e caronas até a universidade, posso não ter sido um aluno exemplar, mas o senhor foi um exemplo de orientador que com certeza me espelharei ao longo da minha jornada.

Ao MaFER, onde grande parte do trabalho foi realizado, por fornecer o espaço e os equipamentos necessários.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado do Mato Grosso do Sul (Fundect) – Chamada Número 17/2019 – Número do Processo 71/700.146/2020.

## RESUMO

Nesse trabalho foram sintetizados vidros a teluretos com as seguintes composições estequiométricas  $80\text{TeO}_2 - (20-X)\text{LiO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (TLGd),  $20\text{LiO}_2 - (80-X)\text{TeO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (LTGd),  $75\text{TeO}_2 - (25-X)\text{LiO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (TGdL) e  $65\text{TeO}_2 - (35-x)\text{Li}_2\text{O} - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GdTL) pelo tradicional método de fusão/resfriamento, variando a concentrações de x em 5 mol%, com o objetivo de determinar um domínio vítreo para essa composição e investigar suas propriedades estruturais e ópticas. Foram feitas medidas de FTIR, que nos indicaram que o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  influencia e muda a característica das bandas de absorção do vidro telureto. Com as medidas de DSC foi possível determinar temperaturas características para essa composição. Utilizando o método de Arquimedes, foram calculadas as densidades para as amostras vítreas e comparadas com vidros teluretos puros na literatura. O espectro UV-Vis nos mostrou o comportamento da energia de gap para essas amostras e a influencia no número de oxigênios não ligantes. Utilizando os valores de energia de gap medidos, foi possível utilizar relações para se determinar um valor teórico para os índices de refração de cada amostra vítrea.

## ABSTRACT

In this work, telluride glasses were synthesized with the following stoichiometric compositions  $80\text{TeO}_2 - (20-X)\text{LiO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (TLGd),  $20\text{LiO}_2 - (80-X)\text{TeO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (LTGd),  $75\text{TeO}_2 - (25-X)\text{LiO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (TGdL) e  $65\text{TeO}_2 - (35-x)\text{Li}_2\text{O} - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GdTL), by the traditional melting/cooling method, varying the concentrations of x by 5 mol%, with the objective of determining a vitreous domain for this composition and investigating its structural and optical properties. In the sample preparation process, it was possible to synthesize three vitreous samples, TLGd5, LTGd5 and LTGd10. For other concentrations, we obtained crystalline samples, vitro ceramic or that did not melt. FTIR measurements were made, which indicated that  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  influences and changes the characteristic of telluride glass absorption bands. With the DSC measurements, it was possible to determine characteristic temperatures for this composition. Using the Archimedes method, the densities for the vitreous samples were calculated and compared with pure telluride glasses in the literature. The Uv-vis spectrum showed us the behavior of the gap energy for these samples and the influence on the number of non-binding oxygen. Using the measured gap energy values, it was possible to use relationships to determine a theoretical value for the refractive indices of each glass sample.

## Lista de figuras

Figura 1 - Comportamento do volume específico x temperatura de materiais cristalinos e materiais vítreos.....	8
Figura 2 - Molécula do óxido de telúrio. (a) bipirâmide trigonal $\text{TeO}_4$ , (b) poliedro $\text{TeO}_{3+1}$ , (c) pirâmide trigonal $\text{TeO}_3$ .....	11
Figura 3 - Molde utilizado para o processo de resfriamento .....	13
Figura 4 - Exemplo de um aparato de Arquimedes para o cálculo de densidade para sólidos. ....	14
Figura 5 - Diagrama de domínio vítreo de vidros contendo Te-Li-Gd.....	19
Figura 6 - Amostra TLGd5 obtida .....	20
Figura 7 - Amostra LTGd15, produzida a partir do processo de splat-cooling.....	20
Figura 8 - Espectro infravermelho das amostras preparadas .....	22
Figura 9 - Picos de FTIR das amostras LTGd5 .....	23
Figura 10 - Gráficos de DRX para as amostras preparadas.....	27
Figura 11 - Gráfico para o DSC da amostra LTGd5 .....	28
Figura 12 - Temperaturas características para a amostra LTGd5 .....	28
Figura 13 - Coeficiente de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) vs. Comprimento de Onda (nm). .....	31
Figura 14 - Espectro $(\alpha E)^{1/2}$ vs. Energia de fóton (E).....	34
Figura 15 – Energia de Gap (eV) vs. Proporção $\text{TeO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ .....	35
Figura 16 – Índice de refração (n) vs. Proporção $\text{TeO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ .....	37

## Sumário

1	Introdução	7
2	Definição de Vidro	8
3	Vidros Teluretos	9
4	Gadolínio em vidros	12
5	Procedimentos Experimentais	12
5.1	Preparação das Amostras	12
5.2	Medidas de densidade	13
5.3	Espectroscopia no infravermelho	14
5.4	Difração de Raios-X (DRX)	16
5.5	Calorimetria Diferencial de Varredura	16
5.6	Espectroscopia UV-Vis	17
5.7	Cálculo Teórico Índice de Refração	17
6	Resultados e Discussão	18
6.1	Diagrama de formação vítrea	18
6.2	Espectroscopia no Infravermelho	20
6.3	Medidas de Densidade	25
6.4	Difração de Raios-X	26
6.5	Calorimetria Diferencial de Varredura	27
6.6	Espectroscopia Ultravioleta-Visível	30
6.7	Cálculo Teórico Índice de Refração	32
7	Considerações Finais	35
8	Referências Bibliográficas	35

# 1 Introdução

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem e podem ser de origem artificial ou natural, formados por rochas fundidas como lava ou raios que caem na areia de desertos e praias (ALVES. et al 2001). Segundo Plínio, um grande naturalista romano, em sua enciclopédia *Naturalis História*, o primeiro vidro artificial foi criado pelos fenícios, nas praias da Síria por volta de 7000 a.C., quando improvisaram fogões usando blocos de salitre como base na areia da praia (AKERMAN, 2000). Enquanto o fogo aquecia as panelas com seus alimentos, os fenícios perceberam que, das paredes do fogão improvisado, escorria um líquido avermelhado que logo em seguida se solidificava (IDALGO, 2005).

Daquela época até hoje, os vidros têm sido um material de grande interesse de vários pesquisadores, principalmente os vidros ópticos. Com a evolução dos meios de comunicação, os vidros têm se mostrado um componente muito interessante e importante quando pensamos em transferência de informação em altas velocidades. Com isso, busca-se a síntese de novos materiais que possam potencializar propriedades ópticas, tais como índice de refração linear e baixa energia de fônon (NALIN et al., 2016).

Os vidros, ao longo da história têm se mostrado um tipo de material bastante versátil utilizado de várias formas possíveis, desde objetos com finalidade para a caça e armamento, até objetos de decoração e utensílios domésticos. Os vidros mais tradicionais são os silicatos e boratos, mas ultimamente vidros a base de fosfatos e teluretos vêm despertando interesse, por apresentarem características óticas mais vantajosas que os citados anteriormente (CAPANEMA, 2007).

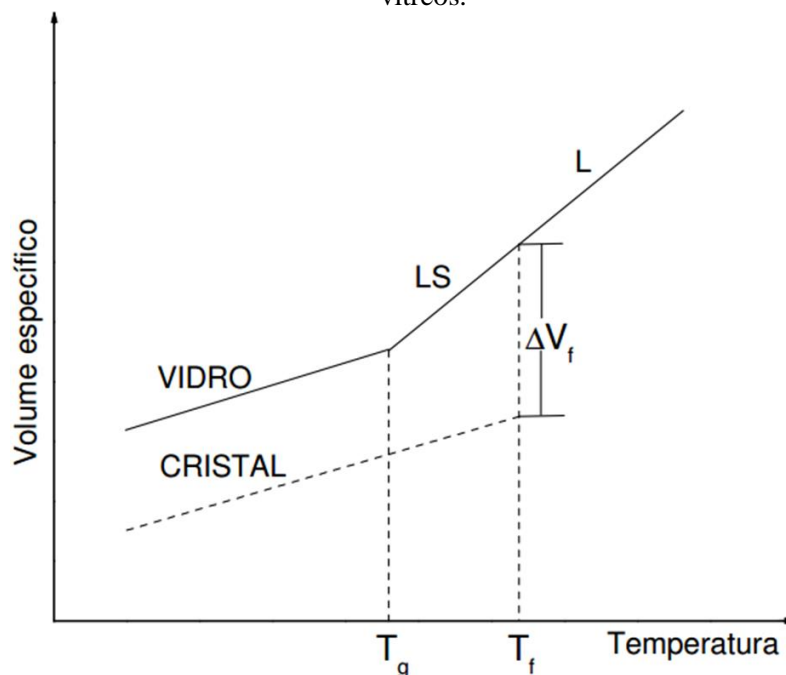
Atualmente, com o avanço da tecnologia e meios de comunicação, a demanda por componentes que possam transmitir um maior número de dados em um curto período de tempo se tornou maior, componentes que usam pulsos elétricos, tendem a serem substituídos por componentes fotônicos, que são dispositivos que usam a luz para receber e transmitir informações. Os vidros teluretos vêm se mostrando grandes candidatos a tomar um lugar em meio a dispositivos fotônicos, pois apresentam propriedades óticas interessantes, altos índices de refração linear e não-linear como alta constante dielétrica, alta transmitância no infravermelho e entre outras (SIDEL, 2006). Com isso, o objetivo do trabalho é a síntese e caracterização de vidros teluretos, com diferentes concentrações de óxido de gadolínio ( $Gd_2O_3$ ),

afim de estudar suas propriedades e determinar um domínio de formação vítrea para as composições  $80\text{TeO}_2 - (20-X) \text{LiO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $20\text{LiO}_2 - (80-X)\text{TeO}_2 - X\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

## 2 Definição de Vidro

Vidros são caracterizados como materiais não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea e podem ser sintetizados a partir de compostos inorgânicos, orgânicos ou metálicos, por diferentes metodologias de preparo (ALVES. et al, 2001). A Figura 1 ilustra o diagrama volume por temperatura que pode ser visualizado no processo de preparo de um material vítreo, na qual destaca-se a transição vítrea que é um fenômeno marcado pelo momento da passagem do estado sólido para um estado conhecido como visco-elástico ou super-resfriado, representado na figura por  $T_g$ .

**Figura 1** - Comportamento do volume específico x temperatura de materiais cristalinos e materiais vítreos.



Fonte: Idalgo (2009).

Para a síntese de vidros, utiliza-se tradicionalmente o método de fusão/resfriamento, onde os reagentes que formarão a matriz vítrea são misturados e fundidos em altas temperaturas e em seguida resfriados. Durante o processo de resfriamento, as moléculas que compõem a matriz vítrea podem assumir diferentes posições. Do estado líquido a partir da temperatura de



fusão  $T_f$  ao sólido (em  $T_g$ ), pode ocorrer dois fenômenos: a cristalização do material, quando o volume específico do material sofre uma descontinuidade abrupta, ou a passagem desse material para um estado de líquido super-resfriado. Na passagem para o estado de líquido super-resfriado, não ocorre descontinuidade para o volume específico. Para que o material se torne cristalino, é preciso um certo tempo para que as moléculas se reorganizem, formando uma rede que apresente certa ordem a curta e longa distância. No caso do resfriamento rápido, essas moléculas não têm o tempo necessário para se reorganizarem, sendo assim, elas perdem a mobilidade formando, assim, um líquido em estado metaestável. Conforme o resfriamento continua, a mobilidade dos átomos chega a um nível em que eles se fixam em suas posições em determinada temperatura  $T_g$ , que é a temperatura definida como a temperatura de transição vítrea.

### 3 Vidros Teluretos

Atualmente, existem diversas famílias de vidros que apresentam propriedades e características únicas para diversas aplicações no ramo da fotônica. Como os vidros óxidos de metais pesados (VOMP), vidros fluoretos e vidros calcogenetos, utilizados em termometria, pirografia, sensoriamento remoto e dispositivos militares. Os VOMP são definidos como materiais que possuem mais de 50% em mol de cátions na sua composição, introduzidos em forma de óxidos, como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TeO}_2$  e etc. Esses óxidos apresentam elevada massa atômica e baixas energias de ligação metal-oxigênio. Tais tipos de vidros podem apresentar transparência da região do infravermelho e índice de refração por volta de 2,4. Quando o objetivo é o desenvolvimento de componentes para aplicações fotônicas, como limitadores e chaveadores ópticos, dispositivos totalmente ópticos e etc., é preciso utilizar materiais que apresentem altos índices de refração. Para que um vidro seja considerado como tendo um alto valor de índice de refração é preciso que tenha  $n > 2$  (NALIN et al., 2016).

Em 1834, Berzelius observou pela primeira vez a formação de vidros binários a partir de óxidos de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ), quando eram adicionados óxidos metálicos a composição a base de telúrio. A partir daí, vários outros sistemas e composição foram testados ao longo dos anos para se determinar a região de formação vítrea dos vidros teluretos. Observou-se também, a possibilidade da obtenção de vidros teluretos a partir de sistemas ternários, como por exemplo,  $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-CeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2\text{-PbO-WO}_3$ , entre outros. O

interesse pela obtenção de vidros a base de óxido de telúrio, surge na década de 50, com o interesse dos pesquisadores em obter componentes de lasers e dispositivos ópticos mais eficientes. Com isso, o interesse por estudar as características ópticas e estruturais desses vidros cresceu ao longo dos anos. Atualmente, o interesse nos vidros teluretos se dá pelos seus altos índices de refração linear e não-linear, quando comparados a outros vidros óxidos. Comparando com vidros silicatos, eles são mais fáceis de serem obtidos, pelo fato de ter um baixo ponto de fusão e também, apresentam alto valor de constante dielétrica, alta transmitância no infravermelho, alto índice de refração, transparência e durabilidade química. A Tabela 1 abaixo resume um comparativo das principais propriedades citadas (SIDEL, 2006).

**Tabela 1** - Propriedades dos vidros teluretos comparado a outros tipos de vidros

Propriedades Ópticas	Teluretos	Fluoretos	Calcogenetos	Silicatos
Índice de refração ( $n_d$ ) (589,9 nm)	1,8 – 2,3	1,5	2,83	1,46
Número de Abbe	10-20	60 - 110	-	80
Índice de refração não-linear ( $n_2$ , $m^2/W$ )	$2,5 \times 10^{-19}$	10-21	alto	$10^{-20}$
Janela de transmissão ( $\mu m$ )	0,4 – 5,0	0,2 – 7,0	0,8 – 16	0,2 – 2,5
Energia de fônons mais alta ( $cm^{-1}$ )	800	500	300	1000
Comprimento de onda fluorescente mais longo ( $\mu m$ ) em vidros	2.8	4.4	7.4	2.2
Gap (eV)	≈≈3	-	1-3	≈≈10

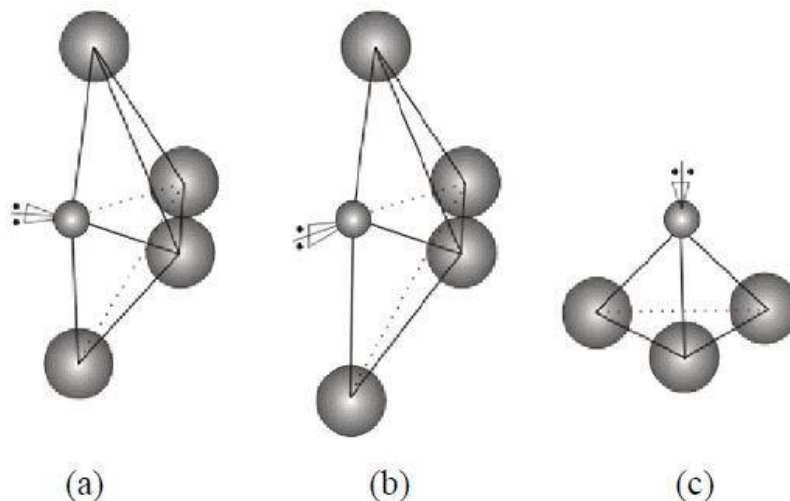
Fonte: SIDEL (2006).

Os vidros teluretos são denominados assim por conter  $TeO_2$  em maior porcentagem na sua composição, ou ainda ter o átomo de Te como principal responsável pela formação das unidades estruturais básicas que dominam a rede vítrea. O  $TeO_2$  quando está na forma cristalina, é um sólido branco, que ao aquecer torna-se amarelo, e no estado fundido, se transforma em um líquido vermelho escuro. (CAPANEMA, 2007)

A estrutura desse tipo de vidro foi investigada por Neov et al. (1979) onde sugeriu que a matriz é formada por bipirâmides trigonais distorcidas de  $TeO_4$ , tipicamente como nos polimorfos  $TeO_2$ . A Figura 3, mostra como as estruturas das moléculas  $TeO_n$  para os vidros

teluretos podem ser caracterizadas: a formação de uma bipirâmide trigonal  $\text{TeO}_4$ , o poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$ , e a pirâmide trigonal  $\text{TeO}_3$ .

**Figura 2** - Molécula do óxido de telúrio. (a) bipirâmide trigonal  $\text{TeO}_4$ , (b) poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$ , (c) pirâmide trigonal  $\text{TeO}_3$ .



Fonte: CRUVINEL (2005).

Para a formação da bipirâmide trigonal (Figura. 3.a), é possível observar que dois átomos de oxigênio se posicionam de forma axial e outros dois em posições equatoriais em relação ao átomo de telúrio, uma terceira posição equatorial é ocupada por dois elétrons isolados. Para o poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$  (Figura. 3.b), observamos uma estrutura assimétrica, pelo fato de uma ligação axial de oxigênio é menor que a outra. O átomo de telúrio, então, faz ligações com três átomos de oxigênios e com um quarto átomo de oxigênio. A pirâmide trigonal (Figura 3.c), pode ocorrer quando o quarto átomo das ligações fica a uma certa distância, considerando assim, que esse átomo não faz parte da ligação, pois sua interação com o átomo de telúrio se torna obsoleta. Com isso, o desenho da molécula é constituído pelo átomo de telúrio no topo e os três átomos de oxigênio restantes, formando a base da pirâmide (CAPANEMA, 2007).

## 4 Gadolínio em vidros

Vidros contendo óxido de gadolínio vêm sendo foco das atenções, pelo fato do gadolínio apresentar propriedades ópticas e magnéticas muito interessantes, como alto índice de refração ( $>1,9$ ), grande banda de gap (5,4 eV) e baixa energia de fônon (KASPRZYK; ŚRODA, 2018). Essas características interessantes, são identificadas nas concentrações de íons de gadolínio e a sua distribuição ao longo da matriz vítrea.

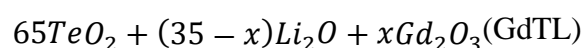
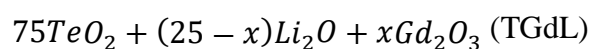
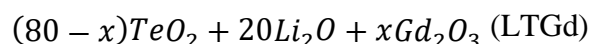
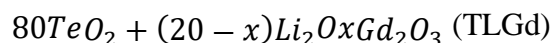
Com isso, a adição de gadolínio em diferentes matrizes vítreas vem sendo estudada, por exemplo em vidros germânio-teluretos, na qual uma alta da estabilidade térmica é observada quando se aumenta a concentração de  $Gd_2O_3$  (HE et al., 2020). Em matrizes vítreas  $Gd_2O_3$ - $SiO_2$ - $B_2O_3$  com altas concentrações de  $Gd_2O_3$  é possível observar um aumento na densidade, uma boa estabilidade térmica e durabilidade química (LUO et al., 2014). Kabsprzyk e Sroda (2018), relatam ainda que a substituição de  $Al_2O_3$  por  $Gd_2O_3$  em uma matriz alumino-silicato promoveu a redução da microdureza.

Gasiorowski e Szajerski (2020) evidenciaram que em vidros alumino fosfatos, a adição de  $Gd_2O_3$  e  $Tb_2O_3$  melhora a termoluminescência e que esses vidros podem ser utilizados como dosímetros de radiação gama. Ainda sobre blindagem de radiação Hongtong et al., (2018) observou que vidros oxido fluretos com fosfato de cálcio dopados com gadolínio, apresentam boas propriedades ópticas que podem ser aplicadas em escudos de raios-X.

## 5 Procedimentos Experimentais

### 5.1 Preparação das Amostras

Para esse trabalho, as amostras foram preparadas pelo método tradicional *melt quenching*, utilizando reagentes de alta pureza ( $>99\%$ ), da marca da Sigma-Aldrich obedecendo as seguintes composições:



Sendo  $x = 5, 7.5, 10$  e  $15$ . A equação estequiométrica foi ajustada para que fosse possível obter 5 g para cada uma das amostras preparadas.

Inicialmente, os reagentes foram pesados em uma balança analítica, logo em seguida, misturados em um almofariz durante 30 minutos para melhor homogeneização da composição. Depois da mistura, a composição é colocada em um cadinho de platina-ouro e levada a um forno elétrico para a fusão. Para o processo de fusão da composição, o forno é configurado para que suba a temperatura em uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $400^{\circ}\text{C}$  e permaneça neste patamar durante 1 hora. Essa primeira etapa, serve para que o  $\text{CO}_2$  da mistura seja queimado. Após essa primeira etapa, o forno é aquecido numa taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até chegar em  $850\text{-}900^{\circ}\text{C}$  e lá ficar por mais 1 hora. Terminado esse processo, o líquido fundido é vertido do cadinho diretamente em um molde de aço inoxidável, (Figura 3) pré-aquecido á  $260^{\circ}\text{C}$  em um segundo forno, e logo em seguida ao processo de choque térmico o molde é colocado de volta no mesmo forno e mantido a mesma temperatura durante 6 horas, para aliviar as tensões mecânicas no vidro que são causadas pelo processo de resfriamento.

**Figura 3** - Molde utilizado para o processo de resfriamento.



Fonte: Do autor.

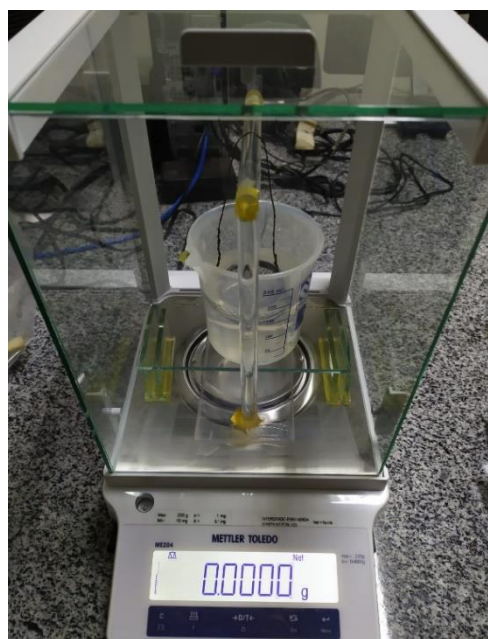
## 5.2 Medidas de densidade

A medida de densidade das amostras, foi utilizado o método de Arquimedes, que consiste na afirmação que qualquer sólido imerso em um líquido sofre decréscimo de peso igual ao líquido deslocado por esse sólido. Com isso, podemos calcular a densidade de uma amostra, com o auxílio de um fluido com densidade conhecida.

Para tal medida, as amostras são pesadas, uma de cada vez, imersas em um líquido e em seguida, pesadas ao ar livre. Com isso, é possível mensurar o valor do peso do líquido deslocado pela amostra. Com esse valor é conseguimos calcular o volume do fluido deslocado, como esse valor corresponde ao volume da amostra. Com os valores obtidos de massa e volume, é possível calcular a densidade da amostra (CAPANEMA, 2007).

Essa medida foi realizada utilizando um aparato de Arquimedes (MAZALI, 2005), que consiste de uma haste montada em cima de uma balança analítica e uma base onde coloca-se um béquer com líquido. A base da haste é o único componente do aparato que deve tocar a balança analítica, ela é utilizada para suspender um porta-amostra que ficara imerso no béquer com determinado líquido. Para a realização dessa medida, foi utilizado o exemplo da Figura 4.

**Figura 4** - Exemplo de um aparato de Arquimedes para o cálculo de densidade para sólidos.



Fonte: Do autor.

### 5.3 Espectroscopia no infravermelho

O princípio da espectroscopia no infravermelho baseia-se no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. Diversas das descobertas sobre as moléculas que compõem diferentes tipos de matérias se deve

as investigações espectroscópicas. Quando a radiação infravermelha é absorvida por determinada amostra, ele converte-se em energia vibracional molecular, que pode ser correspondente a vários tipos de vibrações moleculares. Para que se tenha uma absorção no infravermelho, é preciso que o modo vibracional da molécula sofra uma variação no seu momento de dipolo ou na distribuição de cargas associadas a esse modo (IDALGO, 2009).

Para os vidros teluretos, com matriz  $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ , os modos vibracionais ativos consistem em: vibrações de ligação Te-O-Te, vibrações de ligação Te-O, vibrações do grupo  $\text{TeO}_6$ , deformações axiais ou estiramento (*stretching*) que são movimentos de “mola” ao longo do eixo de ligação, fazendo com que a distância entre os átomos aumente e diminua, como a ligação O-Te-O, e as deformações angulares (*bending*), que como o nome sugere, estão relacionadas as vibrações dos ângulos das ligações, um exemplo é a ligação Te-O-Te (IDALGO, 2009).

As vibrações que são ativas pelo infravermelho são as de momento de dipolo e as bandas de absorção são medias em comprimento ou número de onda. O espectrômetro de infravermelho consiste nas seguintes partes:

**Fonte de radiação:** aqui, uma fonte de radiação infravermelha é aquecida a temperaturas que variam de 1000 até 1800°C;

**Compartimento de amostras:** aqui, como o nome sugere, amostras de diversos tipos e estados físicos podem ser acopladas para fazer a medida;

**Banco Óptico:** uma combinação de espelhos e um interferômetro de Michelson, onde os feixes produzidos pela fonte sofrem diversas interações e são analisados antes e depois de passarem pela amostra:

**Detector:** é o responsável por mediar a energia radiante, produzindo um sinal elétrico para cada comprimento de onda que recebe. Com isso, gera-se um interferograma que é analisado por um computador, fazendo uma transformada de Fourier.

**Computador:** ao calcular a transformada de Fourier, o computador plota um espectro de absorção característico da amostra analisada, composto pela intensidade de radiação x comprimento de onda (IDALGO, 2009).

Para realizar as medidas, cada amostra foi moída em um almofariz de ágata, e os pós resultantes foram dispersos em pastilhas de KBr, com uma razão média de 0,119 g de KBr/0,005g de amostra, à temperatura ambiente em um espectrofotômetro da marca Jasco, em

um modo de transmissão com 150 varreduras e resolução de  $2\text{cm}^{-1}$  no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.4 Difração de Raios-X

As medidas de raio-x foram realizadas no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF), na Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS). Essa técnica se baseia no fenômeno de interação entre um feixe de raio-X que incide sobre os elétrons dos átomos de um determinado material, com a incidência é possível detectar os fótons difratados. Em materiais cristalinos, onde os átomos estão arranados de uma forma ordenada no espaço, o fenômeno de difração dos raios-X ocorre nas direções de espalhamento que de acordo com a Lei de Bragg, dada pela equação:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Onde  $\theta$ , corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal,  $n$  é a ordem de difração,  $d$  é a distância entre os planos  $[h\ k\ l]$  de um material e  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe que incide sobre um cristal. Com essa relação é possível determinar as direções de espalhamento da difração de raios-X (IDALGO; 2009).

#### 5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

As medidas foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA), no Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Nessa técnica de caracterização, em um equipamento Netzsch Sta 449f3, a amostra é aquecida a uma velocidade constante, a temperatura de aquecimento da amostra é monitorada por um sensor de platina e comparada com a temperatura inerte, que está sujeita ao mesmo processo de aquecimento. Com o aquecimento do compartimento, a temperatura da amostra e de um material utilizado como referência se mantem igualladas, até que aconteça alguma alteração química na amostra. Para variação de temperatura exotérmica, a amostra libera calor, sendo assim, a temperatura da amostra será maior que a da referência, no caso de variação endotérmica, ocorre o contrário. Os gráficos produzidos pela calorimetria diferencial de



varredura (DSC), são compostos por fluxo de calor (miliwatts, mW) x temperatura (°C) (IDALGO, 2009).

## 5.6 Espectroscopia UV-Vis

Com essa técnica de caracterização, é possível analisar propriedades como transmissão, absorção e reflexão de luz, de determinado material, em função do comprimento de onda de luz emitida. Os comprimentos de onda utilizados nessa técnica, para observar uma transição eletrônica, geralmente, estão situados entre o ultravioleta e o infravermelho próximo. Com isso, é possível observar qual o comportamento dos elétrons que constituem os átomos dos formadores de determinado material, quando sujeitos a interação da luz (CAPANEMA, 2007).

O aparelho que faz essa medida é chamado de Espectrofotômetro e consiste, basicamente, de um colimador que é utilizado para direcionar feixes de radiação, feito de um material que absorve radiação; e um monocromador que é um dispositivo usado para decomposição da luz branca em componentes de luz monocromática, ou seja, em determinado comprimento de onda (CAPANEMA, 2007).

A medida foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50, com absorção e transmissão no intervalo de 190 – 1100 nm.

## 5.7 Cálculo Teórico Índice de Refração

Para determinar os valores teóricos de índice de refração, é possível utilizar equações e relações encontradas na literatura. Tais expressões relacionam a energia de gap ( $E_{\text{gap}}$ ) com diferentes constantes calculadas a partir de simulações feitas em software, baseadas em diferentes valores para diferentes tipos de materiais semicondutores, isolantes, óxidos e etc. Para o cálculo dos índices de refração dos vidros TLGd e LTGd foram utilizadas as equações de Kumar-Sigh, Moss, Ravindra e Reddy.

A primeira relação abordada é a de Moss (KUMMAR; SINGH, 2010), que é utilizada para uma classe específica de semicondutores e é dada por:

$$n^4 E_g = K$$

Onde  $K$  é uma constante igual à 95 eV, no entanto, essa equação não apresenta resultados confiáveis para materiais que tenham  $E_g$  muito altas e muito baixas, como mostrado nos estudos realizados por KUMAR; SIGH, 2010, quando comparados com resultados experimentais.

A segunda relação utilizada, foi a de Ravindra et al. (2007) que apresenta uma equação linear para o índice de refração com base na energia de gap:

$$n = 4,084 + \beta E_g$$

Onde  $\beta = -0,62 eV^{-1}$ , com base nessa equação, quando a energia de gap for igual a 6,58 eV, o valor de  $n$  será 0, o que implica que materiais com  $n \geq 4,1$  não podem existir, o que não é verdade. Esse modelo também falha quando é aplicado para materiais com baixos e altos valores de índice de refração.

O modelo de Reddy, é uma forma modificada da equação de Moss, onde:

$$n = \sqrt{\frac{12,417}{E_g - 0,365}}$$

Essa equação apresenta resultados mais coerentes quando comparados aos experimentais, do que a equação de Moss, mas não pode ser usada para materiais com baixa energia de gap, como mostrado pelos estudos de (KUMMAR; SIGH, 2010).

Para a relação de Kumar-Sigh, valores experimentais de índice de refração e energia de gap, de várias fontes e de diferentes materiais foram utilizados. Esses dados foram tratados e simulados em software, chegando a seguinte relação:

$$n = KE_g^C$$

Onde  $K = 3,3668$  e  $C = -0,32234$  são constantes, obtidas a partir de um software de regressão que utilizou os dados já citados acima.

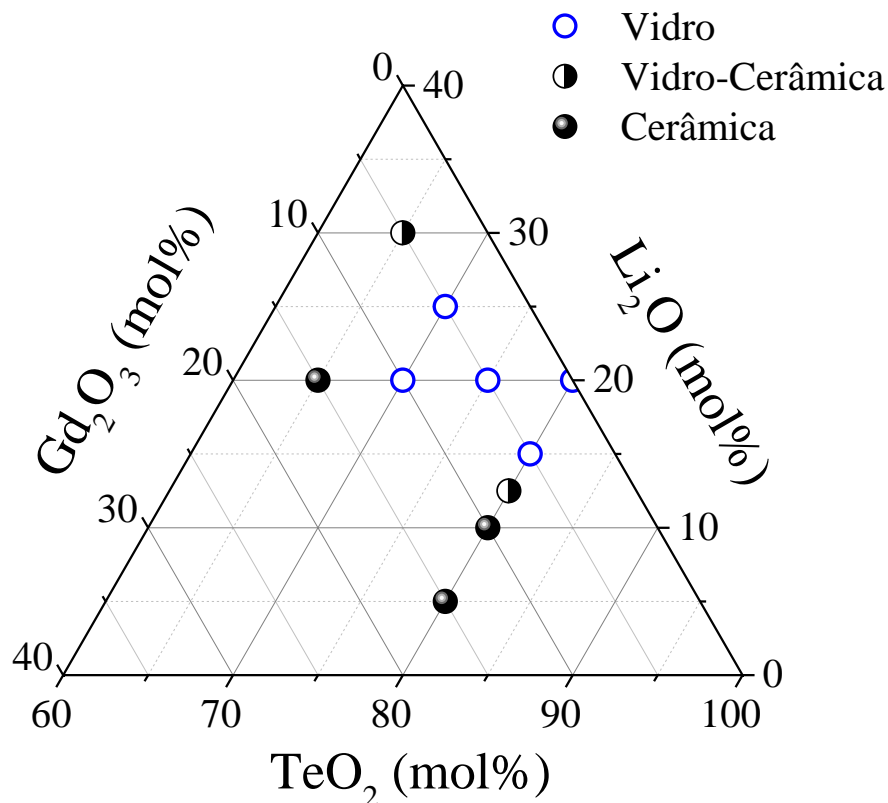
Os valores obtidos da relação de Kumar-Sigh, para 34 diferentes tipos de materiais, quando comparados com valores experimentais já conhecidos na literatura apresentam uma concordância de 91,33%, como mostrado por (KUMMAR; SIGH, 2010).

## 6 Resultados e Discussão

### 6.1 Diagrama de formação vítrea

Amostras preparadas pelo processo de fusão/resfriamento nas estequiometrias citadas no item 3, foram classificadas dentre vítreas, vidro-cerâmicas ou cerâmicas, devido as características observadas a olho nu. Vale destacar que as amostras preparadas em forma de monólito que cristalizavam, visualmente, foram reproduzidas pelo método de *splat cooling* a fim de confirmar ou não a cristalização, e também refundidas em temperaturas mais altas para aumentar a taxa de resfriamento. A partir disto, construímos um diagrama de domínio vítreo (DDV), Figura 5, que nos possibilitou determinar a região de formação vítrea, tomando como base a matriz TL (80TeO<sub>2</sub>-20Li<sub>2</sub>O, mol%) amplamente conhecida na literatura (IDALGO, 2009; NEOV et al., 1979; YUKIMITU et al., 2005).

**Figura 5** - Diagrama de domínio vítreo de vidros contendo Te-Li-Gd.



Fonte: Do autor.

Para a concentração de 5 mol% de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na estequiometria TLGd obtivemos uma amostra com características vítreas, sem sinais de aglomerados de cristalização, com boa

transparência comparada às composições cristalizadas (Figura 6), de cor amarelada, uma característica dos vidros teluretos. Para a composição LTGd, onde  $\text{TeO}_2$  é variado, e  $\text{Li}_2\text{O}$  é mantido fixo, obtivemos duas amostras vítreas com valores de  $\text{Gd}_2\text{O}_3 = 5 \text{ mol\%}$  e  $10 \text{ mol\%}$ , para um valor igual a  $15 \text{ mol\%}$  a amostra obtida apresentou características cerâmicas (Figura 7).

**Figura 6** - Amostra TLGd5 obtida



Fonte: Do autor.

**Figura 7** - Amostra LTGd15, produzida a partir do processo de splat-cooling.



Fonte: Do autor.

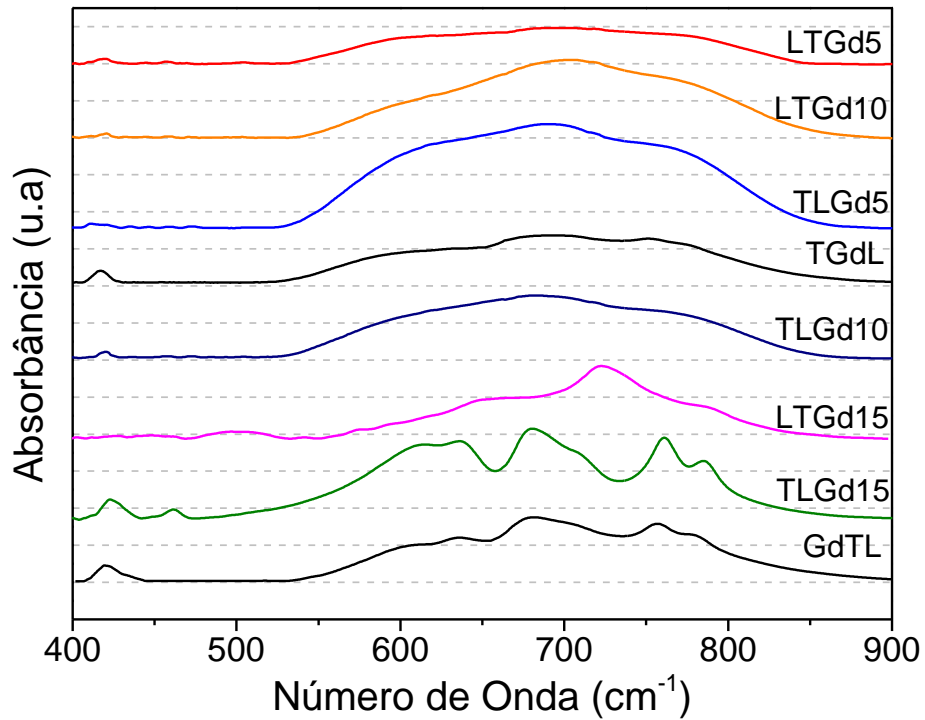
## 6.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com o propósito de estudar a estrutura das amostras preparadas, identificar as unidades estruturais básicas da rede e verificar se a quantidade de modificador  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  promove alterações na

estrutura. Ao todo foram caracterizadas 8 amostras, compreendendo aquelas que vitrificaram e cristalizaram. Uma vez que as bandas do espectro infravermelho médio para fases cristalinas contendo TeO<sub>2</sub>, como  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>,  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>, são bem conhecidas (CAPANEMA, 2007; IDALGO, 2009; SIDEL, 2006), optou-se por caracterizar também as amostras cristalizadas, reforçando, portanto, nosso DDV.

A Figura 8 mostra os espectros de FTIR, absorvância em função do número de onda, para as amostras vítreas (TLGd5, LTGd5, LTGd10, TGdL), vidro-cerâmica (TLGd10, GdTL) e totalmente cristalizadas (TLGd15 e LTGd15). Nota-se que para as amostras vítreas e vidro-cerâmicas os espectros possuem certa semelhança, principalmente por apresentarem uma ampla banda de absorvância entre 500-850 cm<sup>-1</sup>, com três bandas sobrepostas, centradas em aproximadamente 600 cm<sup>-1</sup>, 700 cm<sup>-1</sup> e 780 cm<sup>-1</sup>, atribuídas às vibrações de estiramento da bipirâmide trigonal TeO<sub>4</sub> e da pirâmide trigonal TeO<sub>3</sub>, respectivamente. Além disso, observamos também uma pequena banda em aproximadamente 420 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibrações do tipo Te-O-Te ou Te-O-Modificador, característico dos vidros a base de TeO<sub>2</sub> (CAPANEMA, 2007; IDALGO, 2009). De outro modo, para as amostras cristalizadas os espectros FTIR mostram-se alargados no intervalo citado acima, porém o perfil das bandas sobrepostas é bem mais estreito, e de mais alta intensidade quando comparado aos espectros das amostras vítreas. Este perfil também foi observado por Idalgo et. al. (2006) quando tratou termicamente amostras de vidros Te-Li, e atribui às proeminentes bandas uma forte evidência da presença das vibrações relativas ao monocristal paratelueto  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, e à fase cristalina  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>.

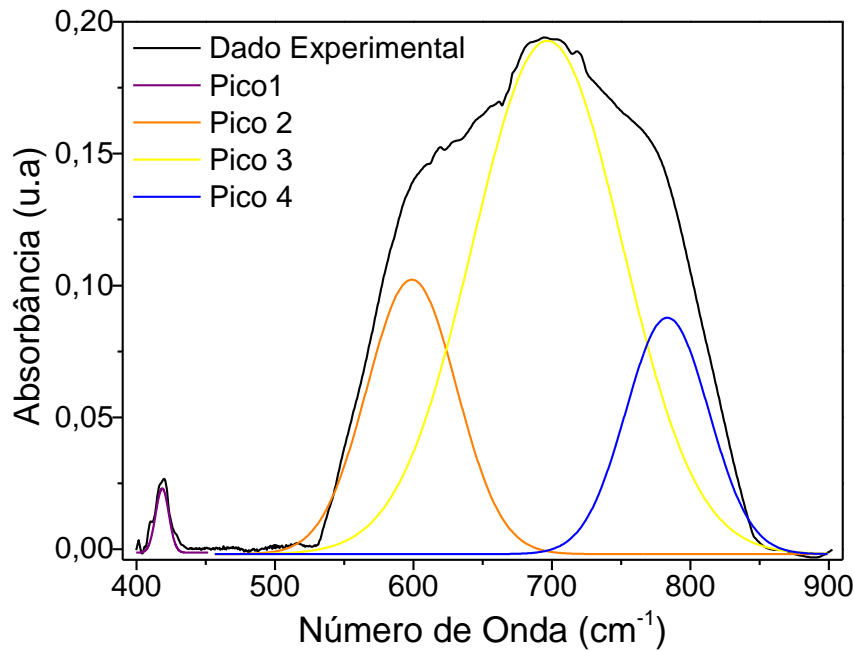
**Figura 8** - Espectro infravermelho das amostras preparadas



Fonte: Do autor.

A Figura 9 mostra o espectro de FTIR para a amostra vítrea LTGd5. Nota-se que o espectro apresenta as mesmas bandas na região de identificação digital dos vidros teluritos já atribuídas acima. Com o objetivo de analisar detalhadamente cada banda característica das ligações e unidades estruturais do vidro, nossas medidas foram ajustadas por uma função gaussiana, e a partir dos parâmetros de ajuste, posição central ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), largura ( $W_c$ ) e área integrada ( $A$ ) podemos explicar o que acontece com a estrutura das matrizes vítreas em função da concentração, Os dados obtidos a partir do ajuste gaussiano estão sumarizados na Tabela 3.

**Figura 9** - Picos de FTIR das amostras LTGd5



Fonte: Do autor.

Ao estudarmos a intensidade relativa entre as bandas centradas em 685 e 780 cm<sup>-1</sup> identificou-se que a razão  $I_{685}/I_{780}$  para as amostras da estequiometria LTGd diminui com a concentração de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3,92 (LTGd5) para 2,93 (LTGd10) sugerindo que existe uma diminuição de unidades TeO<sub>4</sub> frente a TeO<sub>3</sub> com o incremento de gadolínio nas amostras. Do mesmo modo, analisamos as razões entre  $W_c$  e  $A$  das bandas correspondentes e os resultados corroboram com o que foi observado para razão  $I_{685}/I_{780}$ . As posições  $X_c$  permaneceram praticamente inalteradas para todas as bandas. Portanto, nossos resultados sugerem que realmente o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está entrando no vidro Te-Li como um modificador de rede, o que provavelmente influenciará propriedades térmicas, ópticas e físicas destas composições vítreas.

**Tabela 2** - Dados obtidos para o ajuste gaussiano aplicado

Banda	Parâmetros de Ajuste	Amostras			
		TLGd5	LTGd5	LTGd10	TGdL5
1	$X_c$	415,11	418,57	419,35	417,1
	$I$	0,25	0,29	0,14	0,74
	$W$	11,27	9,43	6,47	9,25
	$A$	-	-	-	
2	$X_c$	599,3	598,82	599,90	605,30
	$I$	21,66	8,44	8,54	14,80
	$W$	73,91	76,22	67,92	72,3
	$A$	42,5	48,8	23,4	15,4
3	$X_c$	685,57	696,75	694,26	678,37
	$I$	68,02	26,27	51,27	10,33
	$W$	117,62	126,81	118,52	55,49
	$A$	129,7	138,2	124,9	10,9
4	$X_c$	777,70	783,35	783,7	750,52
	$I$	26,20	6,71	17,50	28,31
	$W$	83,05	70,42	87,16	100,65
	$A$	43,2	44,2	41,5	28,9

Fonte: Do autor.

Nossos resultados vão de encontro ao estudo Rada et al. (2008), que investigou o espectro infravermelho de vidros boro-teluretos com íons de gadolínio introduzidos na matriz, mostrando que conforme o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$  os átomos de boro mudam de  $BO_4$  para  $BO_3$  e os átomos de telúrio mudam de  $TeO_4$ , para  $TeO_3$ . Também foi constatado que



a matriz vítrea se torna mais compacta. Para Saddeek et al. (2009), a adição de gadolínio em matrizes vítreas ternárias compostas por  $Gd_2O_3$ - $TeO_2$ - $V_2O_5$  alterou significativamente as bandas características dessa matriz, fazendo com que as bandas características relacionadas aos componentes  $V_2O_5$  e  $TeO_2$  diminuam com o aumento da concentração de gadolínio. Do mesmo modo, Dehelean et al., 2013 fizeram um trabalho em que as propriedades magnéticas e estruturais de vidros gadolínio-teluretos foram estudadas, e esses vidros foram preparados pelo método sol-gel, onde foram utilizados etóxido de telúrio e nitrato de gadolínio, e dos dados de FTIR obtidos, concluiu-se que a adição de gadolínio na matriz, culminava em um aumento na formação de  $TeO_4$  e  $TeO_3$ .

### 6.3 Medidas de Densidade

As densidades, para as amostras vítreas, foram calculadas pelo o Princípio de Arquimedes, utilizando uma balança analítica de alta precisão e água destilada para submergir as amostras. Durante o processo, as amostras foram pesadas 10 vezes dentro d'água e 10 vezes fora, em diferentes posições, afim de se obter uma média das massas das amostras. Para o cálculo da densidade foi utilizada a seguinte relação:

$$\rho = \left[ \frac{m_a}{m_a - m_l} \right] \cdot \rho_l$$

Onde  $m_a$  e  $m_l$  são as massas das amostras fora d'água e dentro d'água, respectivamente, e  $\rho_l$  a densidade do líquido onde as amostras foram submergidas. As medidas de densidade obtidas podem ser vistas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Medidas de densidades ( $\rho$ ) obtidas para as amostras LTGd5, LTGd10, TLGd5 e TGdL5

Amostras	LTGd5	LTGd10	TLGd5	TGdL5
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,12 ± 0,02	5,28 ± 0,03	5,29 ± 0,02	4,98 ± 0,06

Fonte: Do autor.

Observando a Tabela 3 podemos perceber que com o aumento da concentração nas amostras LTGd, tem-se uma alteração nos valores de densidade obtidos, isso pode se dar pelo

fato da massa molar do  $Gd_2O_3$  ser maior do que a dos outros componentes da rede vítrea, como relatado por He et al. (2020), em seu trabalho sobre vidros germano-teluretos dopados com  $Gd_2O_3$ . Para as amostras TLGd,e TGdL é possível comparar com valores de densidade já obtidos na literatura, onde que, para vidros TL puros o valor para a densidade é  $\sim 5,05 \text{ g/cm}^3$  (CAPANEMA et al., 2011).

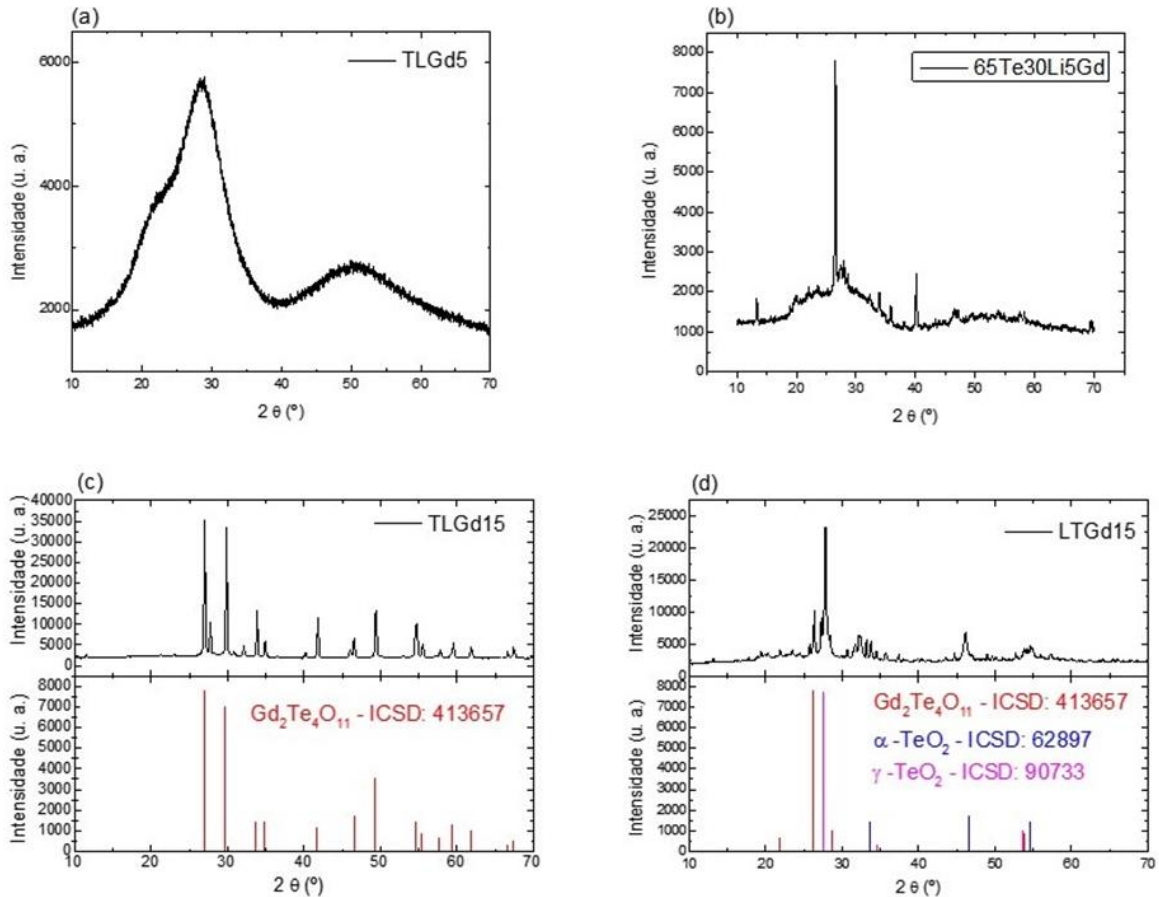
## 6.4 Difração de Raios-X

Medidas de difratometria de raios-x (DRX) pelo método do pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex, na qual utilizamos a linha de radiação  $CuK\alpha$  com  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , e intervalo de medidas de  $2\Theta$  entre  $10$  e  $70^\circ$ . A identificação das fases cristalinas foi realizada através da Base de Estruturas Cristalinas BDEC, banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) de difração.

A Figura 10 exibe os resultados de DRX de amostras como preparadas, na qual a Figura 10 (a) nos permite identificar para amostra TLGd5 o difratograma de um material amorfo, devido as bandas largas e de baixa intensidade quando comparado a resultados de materiais cristalinos. Este resultado concorda para todas as amostras indicadas como vítreas no diagrama de domínio vítreo (DDV). A Figura 10 (b) exibe o DRX da amostra 65Te30Li5Gd que identifica o padrão de uma amostra vitrocerâmica, uma vez que possui bandas largas de baixa intensidade, bem como, picos intensos de fases cristalinas incrustadas no material. Para as Figuras. 10 (c) e (d), identifica-se o padrão de amostras completamente cristalizadas, especificamente para as amostras TLGd15 e LTGd15, na qual no processo de preparo já havíamos identificado pela experiência visual que tratavam-se de amostras cristalizadas devido a opacidade e coloração características deste material. Para estas amostras foi possível identificar que as principais fases cristalinas formadas foram as fases,  $Gd_2Te_4O_{11}$  (ICSD: 413657) para a amostra TLGd15, e  $Gd_2Te_4O_{11}$  (ICSD: 413657),  $\alpha\text{-TeO}_2$  (ICSD: 62897),  $\gamma\text{-TeO}_2$  (ICSD: 90733) para a amostra

LTGd15, fases estas muito comuns em vidros teluritos. Os resultados de DRX reforçam a classificação informada no DDV.

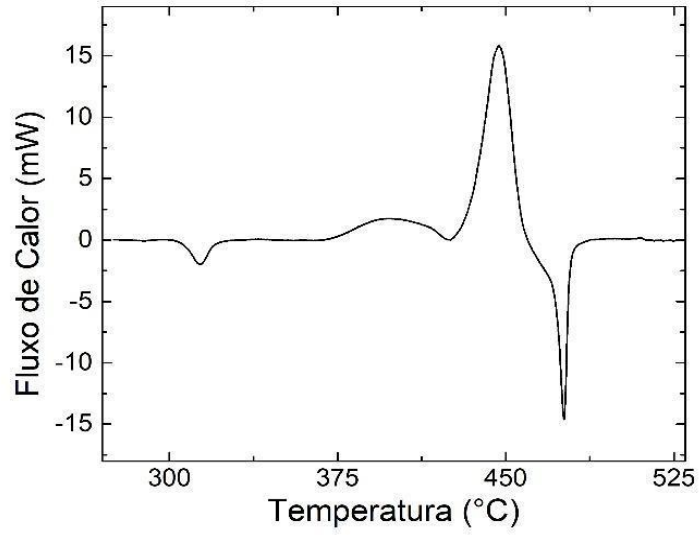
**Figura 10** - Gráficos de DRX para as amostras preparadas.



## 6.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

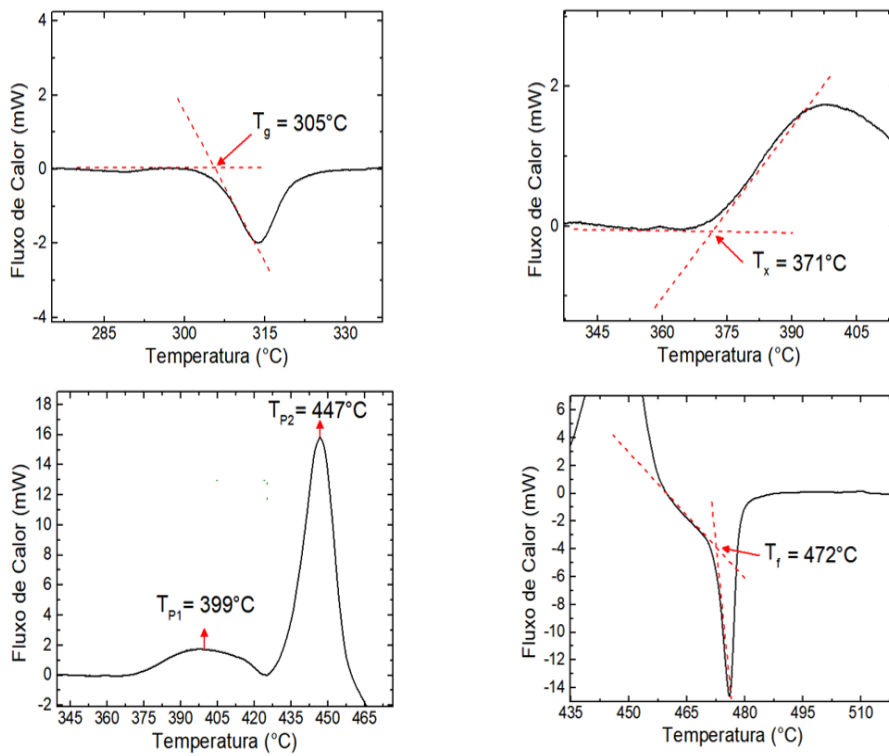
A análise das propriedades térmicas das amostras vítreas obtidas, foi utilizada a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), para cada amostra foram separados pedaços com massas de aproximadamente 10 mg, sujeitas a uma temperatura de 150 a 600° C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo N<sub>2</sub> de 100 ml/min, em equipamento Netzsch Sta 449f3. Para a determinação das temperaturas características das amostras vítreas, utilizou-se o gráfico de cada amostra, levando em consideração suas curvas e retas adjacentes a elas (IDALGO, 2005). A Figura 11 mostra os picos das temperaturas características para a amostra LTGd5 e a Figura 12 apresenta como determinar essas temperaturas, como exemplo.

**Figura 11** - Gráfico para o DSC da amostra LTGd5



Fonte: Do autor.

**Figura 12** - Temperaturas características para a amostra LTGd5



Fonte: Do autor.

Com as curvas de DSC é possível determinar parâmetros importantes como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e estabilidade térmica ( $\Delta T$ ). O valor de  $\Delta T$  é obtido calculando a diferença entre  $T_g$  e  $T_x$ .

**Tabela 4** - Valores de temperaturas características para obtidos para as amostras vítreas LTGd5, LTGd10 e TLGd5

	<b>LTGd5</b>	<b>LTGd10</b>	<b>TLGd5</b>	<b>TL*</b>
<b>T<sub>g</sub></b>	305°C ± 1	347°C ± 1	311°C ± 1	268
<b>T<sub>x</sub></b>	371°C ± 1	422°C ± 1	376°C ± 1	348
<b>ΔT</b>	66°C ± 2	75°C ± 2	65°C ± 2	84

\*Dado retirado de (W. A. Capanema, 2011).

Olhando para as temperaturas características de LTGd5 e LTGd10, podemos observar um aumento significativo dessas propriedades quando adicionados 5 mol% de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa diferença pode estar ligada ao fato de o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ter uma temperatura de fusão (2.420 °C) mais alta que o TeO<sub>2</sub> (733 °C) e o Li<sub>2</sub>O (1,438 °C), como relatado por Kasprzyk e Środa (2018) em seu trabalho envolvendo vidros aluminosilicatos com gadolínio como modificador de rede. Vidros a base de PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com baixa concentração de gadolínio (≤0.2%) também apresentam um aumento em suas temperaturas características (CHANDRA SHEKHAR REDDY et al., 2016).

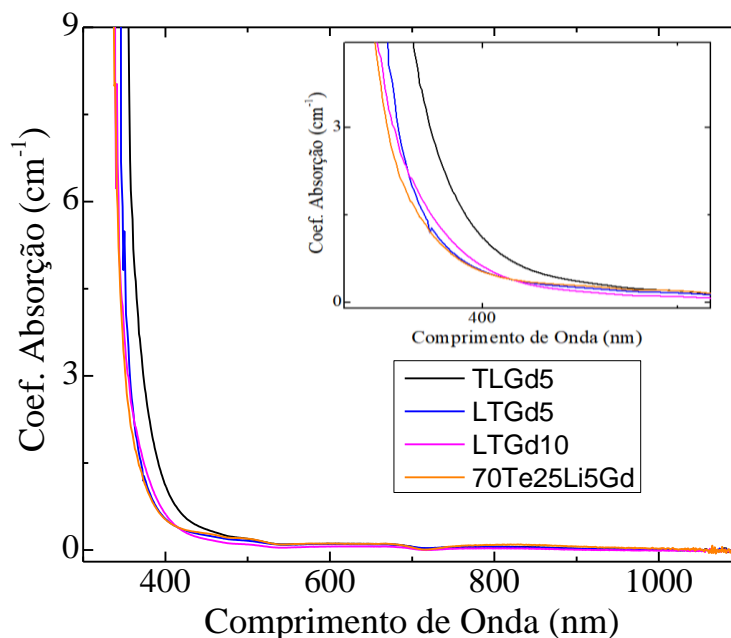
HE et al. (2020), estudou os efeitos do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em vidros germânio-teluretos, sobre as propriedades térmicas, foi constatado que com o aumento da concentração de gadolínio, as temperaturas características também aumentavam, obtendo assim, valores  $\Delta T$  de até 94,03°C, o que indica maior estabilidade térmica do vidro. LUO et al (2014), fez uma trabalho em que foram sintetizados vidros de matrizes Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com altas concentrações de gadolínio (27,5 mol% ≤ x ≤ 37,5 mol%) e mostrou que, para essa matriz, o aumento da concentração de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também faz com que se obtenham maiores valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T$ , comparados as propriedades térmicas de vidros germanatos, telluretos e fosfatos.

A amostra TLGd5, apresenta valores de  $T_g$  e  $T_x$  mais altos comparados a vidros teluritos puros, segundo a literatura, em torno de ~264°C e ~348°C, respectivamente. Já para  $\Delta T$ , o valor é mais baixo, quando comparado a vidros TL (CAPANEMA et al., 2011).

## 6.6 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para todas as amostras vítreas são apresentados na Figura 13, na qual aplicamos a Lei de Beer-Lambert para determinar o coeficiente de absorção para todo intervalo de comprimento de onda medido. Os resultados revelam a transparência dos vidros teluretos na região espectral, e indicam que o corte da transparência é deslocado suavemente para menores comprimentos de onda com a diminuição da quantidade de  $\text{TeO}_2$  na composição. Este deslocamento pode estar associado a diminuição da quantidade de oxigênios não-ligantes na estrutura das amostras devido a inserção do modificador de rede  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Estes resultados concordam com os apresentados por F. A. Santos et. al. (2017), que atribuíram o deslocamento da banda de corte ao aumento do modificador de rede, aos oxigênios não-ligantes e as propriedades de basicidade óptica e polarizabilidade eletrônica.

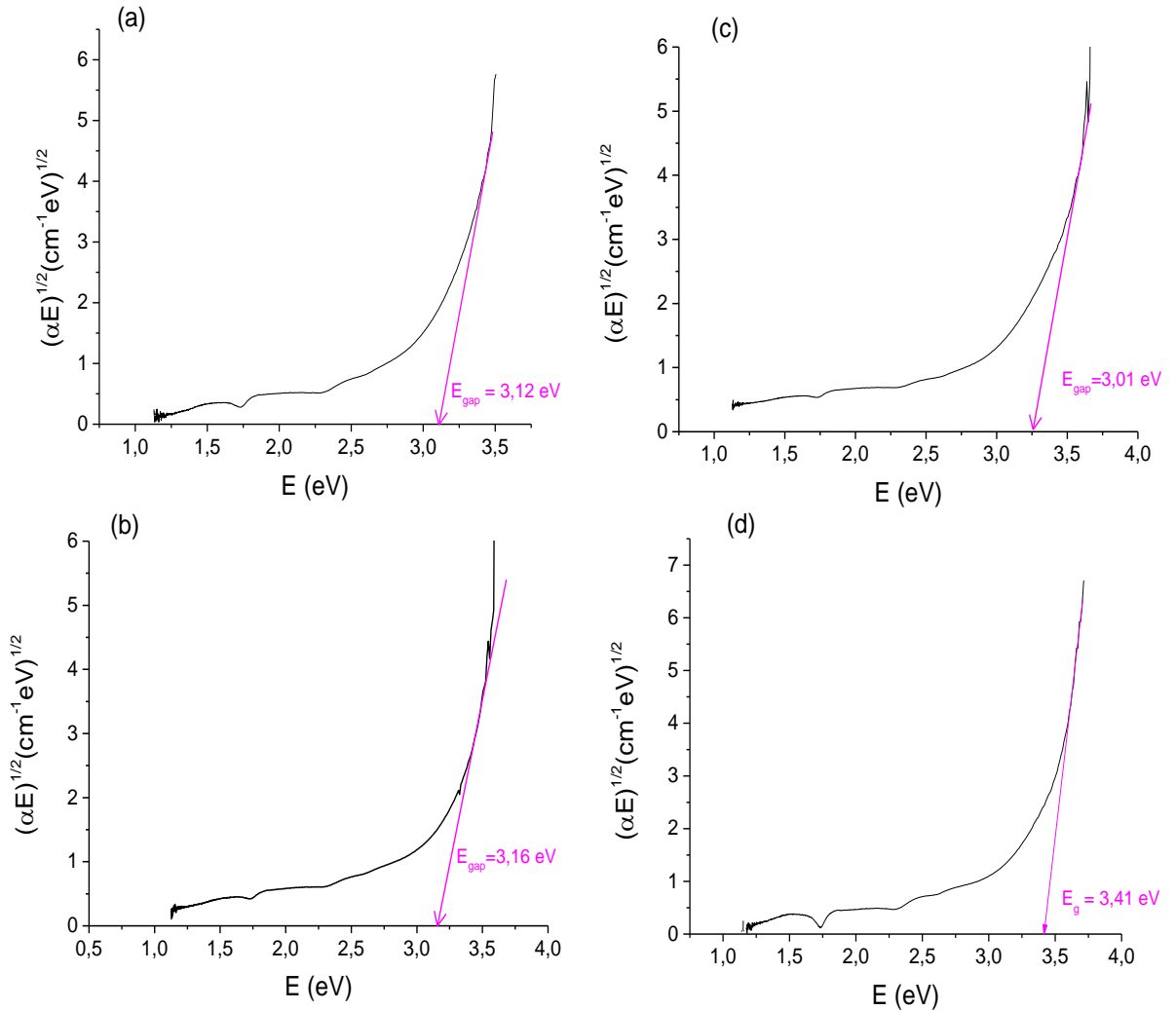
**Figura 13 – Coeficiente de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) vs. Comprimento de Onda (nm).**



Fonte: Do autor.

A partir dos espectros de coeficiente de absorção aplicamos o método de Tauc para calcular a energia de banda de *gap* (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966), conforme mostra a Figura 14.

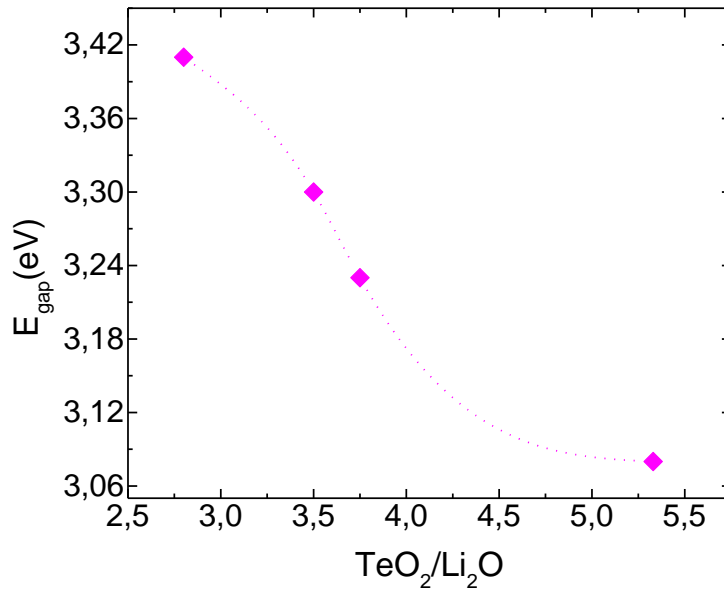
**Figura 14** - Espectro  $(\alpha E)^{1/2}$  vs. Energia de fóton (E). para as amostras (a) TLGd5, (b) LTGd5, (c) LTGd10, e (d) (TGdL5)70Te25Li5Gd.



Fonte: Do autor.

Para as amostras LTGd5 e LTGd10, é possível observar que ocorreu uma diminuição de  $E_{gap}$  conforme o aumento da concentração de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso pode ocorrer devido a diminuição de oxigênios não ligantes na estrutura do vidro. Conforme o aumento da energia de gap e a diminuição do comprimento de corte, a uma tendência na diminuição de oxigênios não ligantes (CAPANEMA, 2007).

**Figura 15** – Energia de Gap (eV) vs. Proporção TeO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O.



A Figura 15, apresenta a relação entre a energia de gap e a proporção TeO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O para as amostras vítreas, a amostra TLGd5, que tem uma proporção de 5,33 TeO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O apresenta uma energia de gap menor (3,08 eV), quando comparada a vidros TL puros (3,43 eV), seguindo as informações exposta anteriormente, conclui-se que ocorre um aumento de oxigênios não ligantes na estrutura do vidro (SANTOS et al., 2017). Já para as amostras LTGd5, LTGd10 e TGdL5, temos valores que podem sugerir uma tendência de aumento da energia de gap, conforme a diminuição da proporção TeO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O. O surgimento de oxigênios não ligantes também ocorre em vidros aluminosilicatos, conforme o aumento da concentração de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, efeito relato no trabalho de Kasprzyk e Środa (2018). O mesmo comportamento foi observado em vidros de matriz CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com 5, 10 e 15 mol% de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HONGTONG et al., 2018). Chandra Shekhar Reddy et al. (2016), perceberam o mesmo comportamento ao sintetizar vidros PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com pequenas porcentagens de gadolínio (0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0).

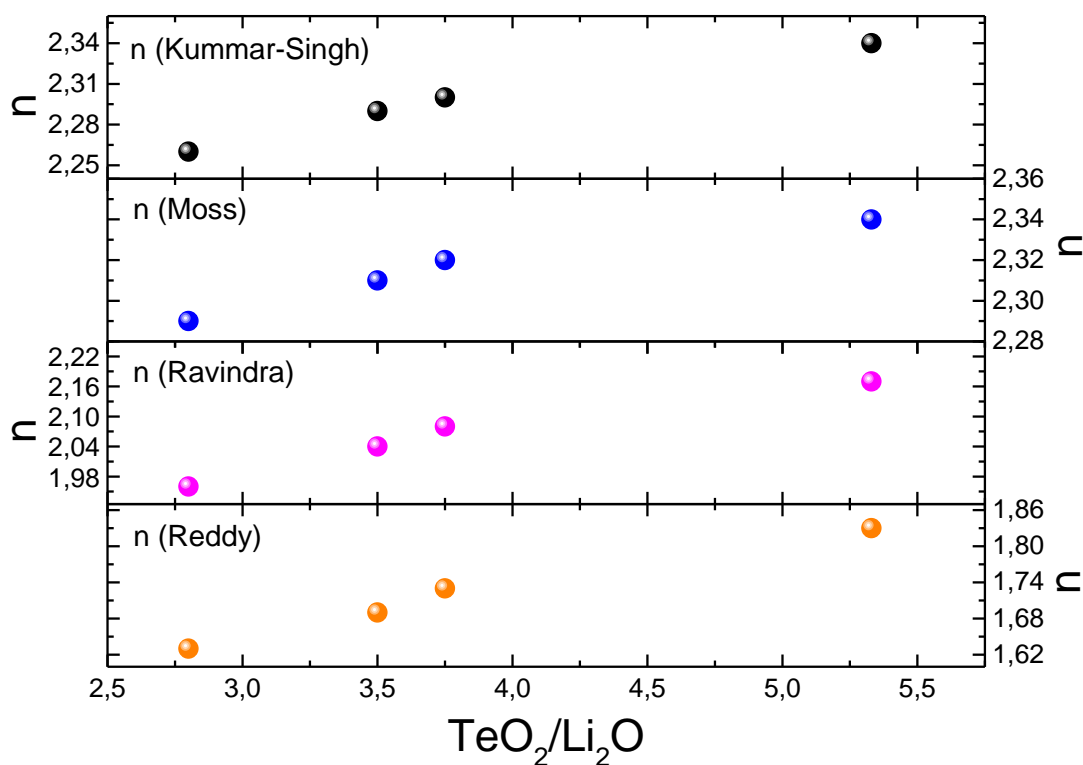
## 6.7 Cálculo Teórico Índice de Refração

A Figura 16 exhibe o índice de refração ( $n$ ), calculado através de diferentes métodos, em função da razão TeO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O. A tendência de crescimento dos valores de  $n$  podem estar associado à quantidade de unidades estruturais TeO<sub>4</sub> nas amostras com maior quantidade de dióxido de



telúrio. Vale ressaltar que, uma maior quantidade de  $\text{TeO}_4$  sugere também um incremento de íons  $\text{Te}^{4+}$  na matriz vítrea, e provavelmente uma nuvem eletrônica mais distorcida pelo campo excitante, ou seja, maior polarizabilidade eletrônica (F. A. Santos et. al. 2017). Os valores calculados de  $n$  concordam em magnitude com aqueles apresentados por El-Mallawany (1992), que apresenta em seu trabalho as propriedades ópticas de diversos vidros compostos por  $\text{TeO}_2$  com vários tipos de modificadores, para 21 tipos diferentes de vidros teluretos, os valores de índice de refração variam entre 1,790 ( $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{-KF}$ ) e 2,37 ( $\text{TeO}_2$  na forma cristalina). No mesmo sentido, Wang et al. (2009), mostrou que para vidros teluritos compostos por  $(95\text{-X})\text{TeO}_2 - 5\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{XBi}_2\text{O}_3$  ( $X= 5, 10$  e  $15$  mol%) e  $(90\text{-X})\text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{XBi}_2\text{O}_3$  ( $X= 5, 10$  e  $15$  mol%), os valores de  $n$  são próximos dos obtidos nesse trabalho, entre 1,7943 e 2,1927.

**Figura 16** – Índice de refração ( $n$ ) vs. Proporção  $\text{TeO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ .



Fonte: Do autor.

**Tabela 5** - Valores de Índice de Refração, utilizando as relações de Kummar-Singh, Moss, Ravindra e Reddy

	$E_{gap}$ (eV)	Kummar-Singh	Moss	Ravindra	Reddy
LTGd5	3,23	2,3071	2,3288	2,0814	1,7396
LTGd10	3,3	2,2912	2,3163	2,038	1,6988
TLGd5	3,08	2,3428	2,3566	2,1744	1,8332
TGdL5	3,41	2,2672	2,2974	1,9698	1,6382

Fonte: Do autor.

He et al. (2020) relatou que em vidros germano-teluretos, o acréscimo de  $Gd_2O_3$  faz com que haja um aumento nos valores de densidade e índice de refração, como já dito anteriormente, devido a massa molar do gadolínio ser maior em comparação com os outros componentes da rede vítrea, o que também ocorre quando comparamos as massas molares de  $TeO_2$  e  $Li_2O$ .

Reddy et al. (2016), também faz um discussão semelhante, quanto a vidros compostos por  $(30)PbO - (25)Sb_2O_3 - (45 - X)B_2O_3 - XGd_2O_3$ , onde a concentração de gadolínio, varia de 0 a 1, foi observado que o índice de refração aumenta conforme o acréscimo de  $Gd_2O_3$  como dopante na composição da rede vítrea.

Em vidros oxifluoreto de fosfato de cálcio dopados com gadolínio, como retratado por Hongtong et al. (2016), foram relatados valores de índice de refração entre 1,55 e 1,56, conforme o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$ , mas o acréscimo do valor do índice de refração não se mostrou uma tendência, como nos trabalhos citados anteriormente.

Quando comparamos com vidros TL puros, que apresentam índice de refração de aproximadamente 1,985, as amostras preparadas têm um acréscimo significativo para Kummar-Singh, Moss e Ravindra, entre 1,9698 e 2,3566. Para a relação de Reddy, é possível observar um leve decréscimo no valor de  $n$ , entre 1,6988 e 1,8332.

Como mencionado anteriormente, as relações apresentadas podem se mostrar eficazes para certos materiais e outros não, para termos certeza acerca do valor real do índice de refração das

amostras preparadas, seria preciso comparar com o índice de refração experimental de cada uma delas.

## 7 Considerações Finais

A síntese de vidros teluretos com óxido de gadolínio nos permite investigar as propriedades de uma nova composição vítrea. Com os resultados de FTIR obtidos, podemos concluir que, conforme a adição de óxido de gadolínio em matrizes vítreas Te-Li, temos mudanças nas bandas características desses tipos de vidros, que podem ser explicadas pela entrada de  $Gd_2O_3$  como um modificar de rede da matriz vítrea. Os dados DSC, nos mostraram que a adição de gadolínio na matriz estudada, faz com que as temperaturas características sofram mudanças consideráveis, o que corrobora com alguns trabalhos pesquisados na literatura até o momento. A adição de gadolínio, quando comparados a vidros teluretos puros, faz com que os valores de densidade aumentem. Dos dados obtidos pelo espectro UV-Vis, podemos olhar para o comportamento da energia de gap, que aumenta conforme a diminuição da proporção de  $TeO_2/LiO_2$ . O cálculo teórico dos índices de refração nos permitiram comparar os valores obtidos com valores encontrados na literatura e se mostraram condizentes com já estipulados, dependendo da relação utilizada.

## 8 Referências Bibliográficas

ALVES, O. L.; DE FÁTIMA GIMENEZ, I.; MAZALI, I. O. A arte de fazer vidro. **Química Nov. Na Esc.** Edição Esp, p. 13-24, 2001.

AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. p. 37, nov. 2000

CAPANEMA, W. A.; YUKIMITU, K; MORAES, J.C.S; SANTOS, F.A; FIGUEIREDO, M.S. et al. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical Materials**, v. 33, n. 11, p. 1569–1572, set. 2011.

CAPANEMA, W. A. Um estudo do Efeito da Composição dos Vidros Teluretos Sobre os Índices de Refração Linear e Não Linear. ago. 2007.

DEHELEAN, A.; RADA, S.; POPA, A.; CULEA, E. Structural and magnetic investigations on gadolinium–tellurite vitreous systems prepared by sol–gel method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 203–208, mar. 2013.

EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, 72(5), 1774–1777, 1992.

GASIOROWSKI, A.; SZAJERSKI, P. Particles size increase assisted enhancement of thermoluminescence emission in gadolinium and dysprosium oxide doped phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 839, p. 155479, out. 2020.

HE, B.; YANG, K.; CHENG, L.; HUA, F.; ZHANG, J.; XU, S. Effect of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on luminescence properties of RE ions in germanium-tellurite glasses. **Journal of Luminescence**, v. 220, p. 116977, abr. 2020.

HONGTONG, W.; KAEWJAENG, S.; KOTHAN, S.; MEEJITPAISAN, P.; CHEEWASUKHANONT, W.; LIMKITJAROENPORN, P.; KAEWKHAO, J. Development of gadolinium doped calcium phosphate oxyfluoride glasses for X-ray shielding materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 6, p. 14063–14068, 2018.

IDALGO, E. Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos. p. 129, 2009.

IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; REYNOSO, V. C. S.; CARVALHO, C. L. **Materials Science and Engineering A**, 434 (2006) 13-18.

KASPRZYK, M.; ŚRODA, M. Influence of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on thermal and spectroscopic properties of aluminosilicate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1161, p. 536–543, jun. 2018.

KUMAR, V.; SINGH, J. K. Model for calculating the refractive index of different materials. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, vol. 48, p. 571-574, 23 abr. 2010.

LUO, H.; HU, X.; LIU, W.; ZHANG, Y.; LU, A.; HAO, X. Compositional dependence of properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with high Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 389, p. 86–92, abr. 2014.

NALIN, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MANZANI, D.; GONÇALVES, R. R.; POIRIER, G.; CASSANGES, F. C.; MATOS, C. J. S.; MENDONÇA, C. R.; BONI, L.; MISOGUTI, L.;

MALTA, O.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, S.; MESSADDEQ, Y. Glassy Materials and Light: Part 1. **Química Nova**, fev. 2016.

NEOV, S; KOZHUKHAROV, V; GERASIMOVA, I; KREZHOV, K; SIDZHIMOV, B. J. **Phys. C: Sol. State Phys.** 12, 2475-2485, 1979.

OLIVEIRA, R. C. Síntese e Caracterização dos Vidros Teluretos do Sistema  $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ . 2005.

RADA, S.; CUELA, E.; BOSCA, M.; CUELA, M.; PASCUTA, P.; NEUMANN, M. Effect of The Introduction of Gadolinium Ions in Boro-tellurite Glasses. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. p. 4, 2008.

RAVINDRA, N M; GANAPATHY, Preethi; CHOI, Jinsoo. Energy gap–refractive index relations in semiconductors – An overview. **ScienceDirect**, [s. l.], 12 jun. 2006.

SADDEEK, Y. B.; YAHIA, I. S; DOBROWOLSKI, W.; KILANSKI, L.; ROM, N.; ARCISZEWSKA, M. Infrared, Raman Spectroscopy and AC Magnetic Susceptibility of  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  glasses. **Optoelectronics and Advanced Materials-rapid Communications**. p. 7, 2009.

SANTOS, F. A.; FIGUEIREDO, M. S.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; YUKIMITU, K; MORAES, J. C. S. Influence of lattice modifier on the nonlinear refractive index of tellurite glass. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15201–15204, dez. 2017.

SIDEL, S. M. Síntese e Caracterização dos Vidros Teluretos do Sistema  $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ . **Aleph**. 2006.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

WANG, Y., DAI, S., CHEN, F., XU, T., & NIE, Q. Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system. **Materials Chemistry and Physics**, 113(1), 407–411, 2009.

YUKIMITU, K.; OLIVEIRA, R. C.; ARAÚJO, E. B.; MORAES, J. C. S.; AVANCI, L. H. DSC Studies On Crystallization Mechanisms of Tellurite Glasses. **Thermochimica Acta**, v. 426, p. 157–161, 2005.