

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO
DE FÍSICA GLEB WATAGHIN DEPARTAMENTO DE
ELETRÔNICA QUÂNTICA**

Tese de Doutorado

**Síntese e Caracterização de Sistemas Vítreos à Base
de Sulfeto de Gálio para Dispositivos Ópticos.**

Edgar Martinez Marmolejo

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “GlebWataghin”).

Campinas 06 de setembro de 2000

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M366s **Martínez Marmolejo, Edgar**
 Síntese e caracterização de sistemas vítreos à base de
 sulfeto de gálio para dispositivos ópticos / Edgar Martínez
 Marmolejo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2000.

Orientador: Luiz Carlos Barbosa.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Materiais óticos. 2. Vidros óticos. I. Barbosa, Luiz
 Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
 Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

A mis queridos padres:

**Roberto Martínez
Margarita Marmolejo**

Agradecimientos

Em primer lugar, un profundo agradecimiento al Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa, por su orientación segura, amistad, dedicación, y encima de todo por la comprensión nos momentos mas dificiles.

Al Dr Oswaldo Luiz Alves por las sugerencias y medidas de espectro infrarojo.

Al Dr Carlos Lenz Cesar, por las sugerencias en el desarrollo de este trabajo

Al Dr. Aline del LNLS Ramos por las medidas de EXAFS, XAFS y XANES

Al Dr. Laercio Gomes de IPEN por las medidas de tiempo de vida

A Simone, por su constante apoyo durante todo este tiempo.

Julio, por el constante apoyo técnico y amistad .

A los compañeros de trabalho: Monica, Ciro e Raul .

A los compañeros del grupo de la Física Aplicada: Glovis, Claudio, Sales, por la colaboración, y utilización de sus equipos de laboratorio.

Al personal del servicio de vidraria.

A la entidad CNPQ, por su auxilio financiero.

Agradecimiento especial para mi amigo Juan Davalos, por la amistad y apoyo.

Mi agradecimiento especial a mi esposa Iracema Nanini, por su comprensión, apoyo y carinho.

Sumario

1.	Capítulo 1 – Introdução	1
1.1	Fundamentos históricos dos sistemas vítreos calcogenetos	1
1.2	Vidros calcogenetos	1
1.3	Fundamentação histórica	1
1.4	Vidros calcogenetos à base de Sulfeto de Gálio	4
1.4.1	Introdução	4
1.4.2	Natureza dos sulfetos adicionados ao Ga_2S_3	5
1.4.3	Formação vítrea e diagrama de fase	7
1.4.4	Influência da temperatura de fusão	8
1.4.5	Influência da natureza dos elementos de terras raras na formação vítrea	9
1.4.6	Estrutura dos vidros sulfetos de terra rara – Ga	10
1.4.6.1	Ambiente do Gálio na estrutura vítrea	10
1.4.6.2	Estrutura	10
1.4.7	Espectroscopia Raman.....	10
1.4.8	Ambiente da terra rara	11
1.4.9	Propriedades Térmicas dos Vidros Sulfetos de Ga – Terra Rara	11
1.4.10	Estrutura dos vidros à Base de Sulfeto de Gálio	12
1.5	Vidros Calcogenetos Contendo Cloretos Metálicos	13
1.6	Estrutura do trissulfeto de Lantânio e Gálio Cristalino	19
1.7	Modelo estrutural Para Vidros Ga_2S_3 – La_2S_3	24
1.8	Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Lantânio (GLS)	27
1.9	Objetivos e organização do trabalho de tese	27
2	Capítulo 2 –Experimental	28
2.1	Introdução	28
2.2	Preparação das amostras	28
2.3	Dopagem das amostras	31
2.4	Fabricação de pre-formas	32
2.5	Fabricação de fibras	33
2.6	Técnicas de Caracterização	33
2.6.1	Caracterização Estrutural	33
2.6.1.1	Difração de raio – x	33
2.6.1.2	Espectroscopia de Absorção de raio – X	34
2.6.1.3	Espectroscopia infravermelho de Pó	35
2.6.1.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman	35
2.6.1.5	Densimetria	36
2.6.1.8	Índice de Refração Linear	36
2.7	Caracterização Térmica	36
2.7.1	Análise Térmica Diferencial	36

2.7.2	Dilatometria	36
2.7.3	Viscosidade	37
2.8	Caracterização Óptica	37
2.8.1	Espectroscopia Infravermelho de Lâmina	37
2.8.2	Espectroscopia de Transmissão e Absorção UV-Vis-IV	37
2.8.3	Fotoluminescência	37
2.8.4	Medida do Tempo de vida	38
2.8.5	Durabilidade Química	38
3.	Capítulo 3 – Desenvolvimento.....	40
3.1.	Consideração geral sobre o método de síntese	42
3.2.	Caracterização Estrutural	43
3.2.1	Difração de raio – X	43
3.2.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman	47
3.2.3	Espectroscopia Infravermelho de Pó	56
3.2.4	Aproximação Estrutural por Espectroscopia de Absorção de raio –X para o Sistema Vítreo GLSC	61
3.2.5	Densimetria	70
3.2.6	Índice de Refração	70
3.3	Caracterização Térmica	80
3.3.1	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	80
3.3.2	Dilatometria (TMA)	86
3.3.3	Viscosidade	92
3.4	Caracterização Óptica	96
3.4.1	Espectroscopia UV-Vis-IV	96
3.4.2	Espectroscopia de Absorção Óptica	99
3.4.3	Espectroscopia de Absorção de Terras Raras.....	107
3.4.3.1	Dopagem com íons de Er^{3+} codopado com íons de Yb^{3+} no vidro GLSC20	107
3.4.4	Espectroscopia de Emissão de Terras Raras	109
3.4.4.1	Dopagem com Er^{3+} e codopagem com Yb^{3+}	109
3.4.5	Medidas do tempo de vida	112
3.4.5.1	Tempo de vida do vidro GLSC20 dopado com íons de Er^{3+} e Yb^{3+}	113
3.4.5.2	Tempo de vida do vidro GNSC15 dopado com íons de Er^{3+}	115
3.4.6	Índice de Refração não Linear	119
3.5	Cristalização e Durabilidade Química	129
3.5.1	Cristalização do vidro $Ga_2S_3-La_2S_3$	129
3.5.2	Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio Lantaneo e Cloreto de Césio (GLSC)	131
3.5.3	Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Sódio (GNS)	134
3.5.4	Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Sódio e CsCl (GNSC15)	137
3.5.5	Cinética da cristalização de vidros do sistema $Ga_2S_3-La_2S_3-CsCl$	139
3.5.6	Estudos de Durabilidade Química	150
3.6	Fabricação de preformas e fibras	156
3.7	Considerações Finais	161

4	Capítulo 4 – Conclusões	162
4.1	Fabricação dos vidros	162
4.1.1	Síntese.....	162
4.1.2	Fabricação de preformas e fibras ópticas	162
4.1.3	Caracterização estrutural	162
4.1.4	Estabilidade Térmica	163
4.1.5	Caracterização óptica	163
4.1.6	Estudos de cristalização	164
4.1.7	Durabilidade química	164
4.1.8	Dopagem com íons de terras raras	164
4.1.9	Vidros para dispositivos ópticos não lineares	165
4.2	Perspectivas futuras	166
4.2.1	Fibras ópticas para amplificação óptica	166
4.2.2	Dopagem com íons de terras raras	166
4.2.3	Estudos de processos de relaxação cruzada	166
4.2.4	Fabricação de guias de onda planares e canais	166
5	Anexos	167
6	Referência	170

RESUMO

O presente trabalho de tese está relacionado com a fabricação e a caracterização de vidros calcogenetos das famílias do $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ e $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-CsCs}$. Foi desenvolvido um novo processo de síntese em atmosfera de enxofre que eliminou o velho problema de explosão que ocorre com as ampolas de quartzo pelo método a vácuo. Foram desenvolvidos diversos métodos de caracterização das propriedades mais importantes no campo da ciência dos vidros, notadamente espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho de pó e absorção de raio – x. Constatou-se pela absorção de raio-x, que a presença de CsCl na matriz vítrea aumentava a estabilidade térmica, mas a maior parte de CsCl situava-se na matriz de maneira não convencional, isto é, diferente do que a literatura apresenta, somente uma pequena quantidade de Cl, ligou-se ao Ga, o restante sempre se apresentou junto ao Cs. Este processo foi o que mais influenciou as diversas propriedades destes sistemas vítreos. A presença de CsCl na matriz vítrea não apresentou influência na frequência de corte Raman, que permaneceu como um vidro de baixa energia de fonons, propício como “host” para íons de terras raras. Foram desenvolvidos processos de dopagem com íons de terras raras como íons de Er^{3+} e íons Yb^{3+} . O sistema vítreo apresentou alta solubilidade a concentração destas terras raras, sem apresentar cristalização, fato este promissor para fabricação de dispositivos ópticos de pequenas dimensões como guias de onda planares para amplificação óptica na janela de 1500 nm. Finalmente, após estudos de suas propriedades, fabricou-se fibras ópticas por um novo método, também desenvolvido neste trabalho de tese que se denominou método de preforma capilar por sucção a vácuo.

Summary

This work of thesis is related with the fabrication and the characterization of chalcogenide glasses from Ga_2S_3 - La_2S_3 , Ga_2S_3 - La_2S_3 -CsCl, Ga_2S_3 - Na_2S e Ga_2S_3 – Na_2S -CsCs families. It was developed a new process of synthesis with sulphur atmosphere that eliminated the old problem of explosion, which occurs, with the ampoule of quartz by the vacuum method. It were developed several methods of characterization of the most important properties in the science field of glasses specially Raman Spectroscopy, power Infra-red Spectroscopy and X-ray absorption. It was certified by the Ray X absorption, that the presence of CsCl in the glass matrix increased the thermal stability, but the most part of CsCl take place in the matrix in a non conventional manner, It means, differently from what says the literature only a small quantity of Cl bonded to the Ga, the remaining quantity was presented with the Cs. This process was the one that most influenced the several properties of these vitreous systems. The presence of the CsCl in the vitreous matrix did not show any influence in the frequency of the cut-off Raman that kept as a glass of low energy of phonon, favorable as host for of rare-earth ions. It was developed doped processes with rare-earth ions, as ions of Er^{3+} and ions of Yb^{3+} . The glass system presented high solubility of the concentration of these rare-earth, without presenting crystallization, being this fact very promising for the fabrication of optical devices with small dimensions as planes waves guides for optical amplification in the window of 1500 nm. Finally, after studying its properties, it was produced optical fibers by a new method, also developed in this thesis, which was named method of capillary preform by vacuum suction.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Fundamentos Históricos dos Sistemas Vítreos Calcogenetos

Os compostos sulfetos pertencem à família dos materiais calcogenetos que essencialmente são compostos contendo Enxofre, Selenio ou Telúrio. Estes compostos têm recebido considerável interesse durante vários anos devido a sua habilidade em formar vidros com interesse de aplicação nos campos da óptica, como dispositivos elétricos e acústicos. Por sua vez, os materiais sulfetos de terras raras constituem uma categoria especial de calcogenetos, pois apresentam excelente estabilidade térmica, resistência e transmissão no infravermelho característico. Devido a este fato, os mesmos tornaram-se de grande interesse no campo dos dispositivos ópticos.

1.2 Vidros Calcogenetos

Vidros calcogenetos são vidros compostos cujos ânions pertencem ao grupo VI da tabela periódica, isto é, Enxofre, Selenio ou Telúrio. Nos sistemas vítreos, este termo é utilizado rotineiramente para diferenciar vidros sulfetos, selenetos ou teluretos dos vidros óxidos. A maioria dos calcogenetos forma vidros muito facilmente e vários sistemas formadores de vidro foram identificados contendo estes elementos e combinações de vários outros da tabela periódica.

1.3 Fundamentação Histórica

Apesar de serem conhecidos desde os tempos dos fenícios, há mais ou menos 2000 anos antes da era cristã e de serem utilizados no campo tecnológico, os conceitos relacionados com a estrutura e propriedades físico-químicas dos sistemas vítreos, somente na década dos anos trinta é que os mesmos realmente começaram a ser entendidos como tais. Com o advento, em 1932, dos critérios de Zachariassen¹, notadamente para o caso dos vidros óxidos e dos trabalhos de difração de raios-X de Warren² é que a ciência dos vidros começou a se desenvolver.

Entretanto, até 1932 somente havia conhecimento em termos científicos dos vidros óxidos, aonde o protagonista mais importante vinha a ser vidros à base de SiO_2 . Vidros diferentes desta base, como vidros fluoretos, vieram imediatamente a serem descobertos. Entretanto, ao estudarmos a tabela periódica, notamos que o oxigênio pertence à coluna VI e tem como "parentes" o S, o Se e o Te. A pergunta que se fez foi se deveria ser possível sintetizar vidros diferentes dos vidros óxidos, onde os constituintes básicos poderiam ser esses elementos. Esses vidros foram imediatamente sintetizados e denominados de vidros calcogenetos. Diversas famílias foram sintetizadas, onde se destacaram vidros de As_2S_3 , As_2Se_3 , etc e suas propriedades físico-químicas foram estudadas, constatando-se diferenças com a de seus congêneres, os vidros de óxido.

A tabela 1 abaixo ilustra uma lista de alguns sistemas vítreos calcogenetos e suas mais importantes aplicações tecnológicas. O nome calcogenetos refere-se, como vimos, aos elementos S, Se e Te. Estes elementos e muitas de suas combinações com outros elementos da tabela periódica formam uma vasta classe de vidros denominados vidros não-óxidos^{3, 4}. Diferente do oxigênio que é gasoso à temperatura de síntese, os calcogenetos são sólidos ou líquidos e, portanto, podem combinar com outros elementos formando vidros em uma ampla faixa de composição, enquanto que os vidros óxidos são essencialmente compostos de óxidos estequiométricos³.

Diferentes do oxigênio, que no estado líquido consiste de moléculas de O_2 que se cristaliza durante o resfriamento, S, Se e Te formam vidros elementares contendo anéis e cadeias desordenadas. As estruturas desta grande classe de vidros são baseadas em anéis, cadeias ou redes tridimensionais assim como combinações de tais agrupamentos estruturais. O conceito clássico de formadores vítreos e modificadores vítreos em vidros óxidos podem não ser simplesmente transferido para estes³, entretanto, certos elementos substitutos como o Tl, Ag, Cl e I podem ser considerados elementos despolimerizantes, ou elementos que quebram a rede ou o anel ou a cadeia⁴, apresentando alguma analogia com os modificadores de rede dos vidros óxidos. Como nos vidros óxidos, grandes áreas de separação de fase são observadas nestes sistemas vítreos.

Sistemas vítreos	Aplicações
I. Vidros eletrônicos	Circuitos chaveadores
As_2Te_3	
Si-Ge-As-Te (STAG)	
Ge-Sb-S-Te (ECD)	
$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{Sb}_2\text{S}_2$	
$(\text{SiAsTe})_{95}\text{P}_5$ (SPAT)	
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{15}\text{Te}_{35}$ (GAST)	
II. Vidros Ópticos	Materiais para fotocópias
Se, vidros selenetos	
In_2S_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$	Aplicações como Phosphor
As-S, Ge-S, Ge-P-S	Transmissão no infravermelho
Ge-Te, Ge-Sn-Te	Registro óptico
III. Vidros Fotônicos	
Ge-As-S	Aplicações eletro-ópticas
Ga-La	Amplificadores ópticos

Tabela 1.1 Listagem dos mais importantes sistemas vítreos calcogenetos e suas aplicações tecnológicas

Finalmente, fato de extrema importância que se relaciona com este trabalho de tese, em 1976 um grupo de pesquisadores franceses sob o comando de A. M. Loireau-Lozac'h^{5, 6,7} descobriu que Ga_2S_3 com La_2S_3 era facilmente sintetizado na forma vítrea em vácuo, de maneira extremamente simples, dando origem assim aos estudos e aplicações dos vidros à base de sulfeto de Gálio no campo da óptica e da tecnologia.

Posteriormente na década de 70, Resfeld et al.⁸ em Israel estudaram todos os processos de relaxação de portadores de íons de terras raras como o Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , etc nestas matrizes vítreas.

Posteriormente, P. C. Becher⁹ da Bell lab, mostrou que esses vidros eram ideais para apresentar altas eficiências quânticas de amplificação óptica devido ao fato de ser um sistema vítreo que apresentava baixa frequência de fônons. Com o advento da fabricação, com sucesso, de fibras ópticas monomodo de sílica

dopada com íons de terras raras, notadamente com íons de Er^{3+} , pela universidade de Southampton¹⁰, deu-se novamente, em início nos anos 90, tentativos de fabricação de fibras ópticas destes vidros à base de Ga_2S_3 dopados com íons Pr^{3+} e Dy^{3+} . Entretanto, para esses sistemas à base de Ga_2S_3 - La_2S_3 , a estabilidade térmica não permitiu o puxamento de fibras ópticas devido a grande susceptibilidade de ocorrência de cristalizações durante processo de puxamento de fibras¹¹. Para vencer tal obstáculo e fazendo uso de descobertas de pesquisadores russos¹², conseguiu-se realizar o puxamento de fibras ópticas, quando se adicionou ao vidro binário haletos alcalinos do tipo RCl , onde $\text{R} = \text{Na}$, Cs , Br ¹². No entanto, apesar da grande potencialidade, até a presente data, não se conseguiu produzir um amplificador que operasse com sucesso na janela de 1,3 μm com este sistema vítreo.

Esse sucesso até o presente momento somente foi alcançado pelo grupo de pesquisadores da Hoya do Japão¹³, onde se fez uso do sistema vítreo descoberto também por pesquisadores franceses da década dos anos 70¹⁴ à base de Ga_2S_3 - Na_2S com dopagens com íons de Pr^{3+} , alcançando a produção de fibras ópticas monomodo dopadas com esses íons com ganho de 30 dB em 1,3 μm , considerado o primeiro amplificador óptico comercial na janela de 1,3 μm à base de vidros calcogênicos com eficiência quântica de 56% de amplificação¹³. Este fato é considerado de grande importância, pois, até esta data, na janela de 1,3 μm somente amplificadores ópticos à fibra eram produzidos com vidros fluoretos que sempre apresentaram eficiência quântica em torno de 4-6%¹³.

1.4 Vidros calcogenetos à base de Sulfeto de Gálio

1.4.1 Introdução

O sulfeto de gálio Ga_2S_3 é um bom formador vítreo por excelência, especialmente quando o mesmo apresenta-se junto com vários sulfetos, como os sulfetos de terras raras trivalentes e oxissulfetos de terras raras. Durante as últimas três décadas, novos tipos de vidros de sulfetos foram apresentados na literatura. Convém, por outro lado, mencionar que o sulfeto de gálio puro não forma vidro quando o mesmo é sintetizado por métodos de resfriamentos rápidos como o método de "splashing cooling", sendo que, até o presente momento, foi produzido somente composto do tipo wurtzite desordenado.

Entretanto, quando o mesmo é adicionado em proporções convenientes com um segundo sulfeto, produz-se vidros. Assim, parece, em princípio, que um sulfeto de um segundo cátion é necessário para a formação vítrea.

1.4.2 Natureza dos sulfetos adicionados ao Ga_2S_3

Analisando a figura 1, podemos inferir que somente podem ser obtidos vidros com os elementos mostrados nas regiões hachuradas da tabela periódica. Estes vidros são divididos em três categorias.

	I A	II A	III B		IV B	V B	VI B	VII B	VIII		I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A
1																	
2		3 Li	4 Be														
3		11 Na	12 Mg														
4		20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	
5		38 Sr	39 Y		40 Zr							47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
6		56 Ba	57 La	58 → 71 Ce → Lu								80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi		
<div> <div>Lanthanides</div> <div> <div>58 Ce</div> <div>59 Pr</div> <div>60 Nd</div> <div>61 Pm</div> <div>62 Sm</div> <div>63 Eu</div> <div>64 Gd</div> <div>65 Tb</div> <div>66 Dy</div> <div>67 Ho</div> <div>68 Er</div> <div>69 Tm</div> <div>70 Yb</div> <div>71 Lu</div> </div> </div>																	

Figura 1.1 Elementos da tabela periódica cujos sulfetos formam vidros com o Ga_2S_3 .⁷

A primeira categoria compreende os elementos indicados com hachuriado vertical onde o metal do segundo sulfeto pertence a duas regiões da classificação periódica. A primeira região é formada pelo Na, Ca, Y, elementos de terras raras trivalentes (exceto o Eu) e o Eu bivalente. O monosulfeto do európio bivalente, EuS, forma vidro em duas distintas regiões de composição no

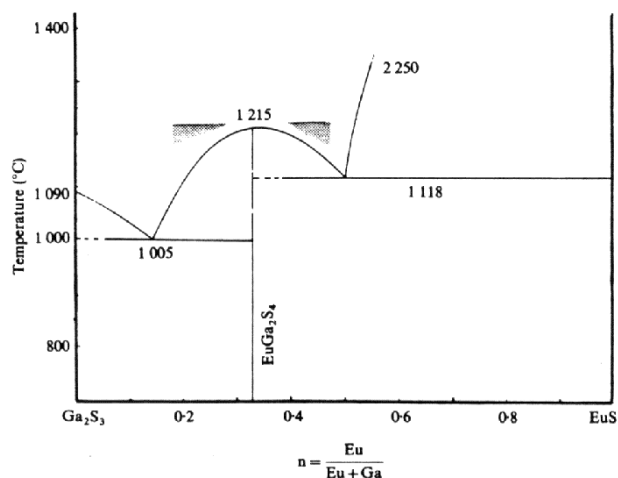


Figura 1.2. Formação vítrea relativa ao diagrama de fase no sistema Eu-Ga₂S₃⁷.

sistema Ga₂S₃-EuS, conforme ilustra a figura 1.2, regiões estas, nas vizinhanças do eutético.

Entre estas regiões situa-se o composto congruente EuGa₂S₄ cujo ponto de fusão é 1215 °C, maior do que as temperaturas de fusão utilizadas para a síntese dos vidros, isto é, 1100 – 1200 °C. Neste caso, uma maior região de formação vítrea não é obtida devido a maiores temperaturas da curva líquidos. O monossulfeto de európio é muito semelhante ao sulfeto de estrôncio, SrS, mas não foi possível formar vidros com este sulfeto, nem com BaS, devido provavelmente às temperaturas relativamente altas dos eutéticos, conforme ilustram os correspondentes diagramas de fase⁵⁶. A segunda região é formada pelos elementos pesados dos grupos IIA, IVA e VA em seus mais baixos estados de oxidação, isto é, +1 para o Tl, +2 para o Sn e o Pb e +3 para o Sb e Bi. A prata, Ag, deve ser adicionada a este grupo de elementos, mas apresenta um comportamento ligeiramente diferente⁷.

Qualquer que seja o sulfeto adicionado, as regiões de formação vítrea necessitam de uma quantidade relativamente grande de Ga₂S₃, como ilustra a figura 1.3. Nestas duas regiões da tabela periódica, todos os cátions apresentam tamanhos relativamente grandes e com exceção da prata, apresentam número de coordenação relativamente alto em seus sulfetos e assim o sulfeto de gálio é o único composto formador vítreo.

A segunda categoria compreende os elementos indicados com hachuriado horizontal na figura 1.1. Estes vidros, obtidos pela adição de Ga₂S₃ aos sulfetos de

Germanio ou arsênio, são muito diferentes dos descritos acima. Neste caso, os sulfetos de Germanio e arsênio são os formadores vítreos, sendo os principais constituintes dos vidros, enquanto que a proporção de sulfeto de gálio é muito pequena (em vidros de As) ou menos do que 50% em peso (em vidros de Ge).

A terceira categoria consiste de vidros do sistema ternário Ga-Te-S onde os átomos de Te com os átomos de S e Ga formam uma rede covalente semelhante.

Na figura 1.3 considere somente as duas primeiras categorias de vidro. O número de átomos de Ga relativo a todos os átomos metálicos é muito diferente nas duas categorias e dão uma distinção clara entre eles.

Pode-se também observar que os elementos de terras raras, especialmente o Lantânio, formam grandes domínios vítreos.

1.4.3 Formação Vítreia e Diagramas de Fase

Comparando-se as regiões de formação vítreia e os diagramas de fase no primeiro sistema, observa-se que são formados vidros na vizinhança da composição eutética, em uma região mais pobre em Ga_2S_3 , conforme ilustra a figura 1.3. Assim, a formação destes vidros não é exclusivamente determinada pelo “efeito eutético”, mas a composição química (e consequentemente a estrutura) apresenta uma importante influência. Esta observação é verdadeira para vidros formados com sulfetos de estanho, sulfeto de chumbo e assim por diante.

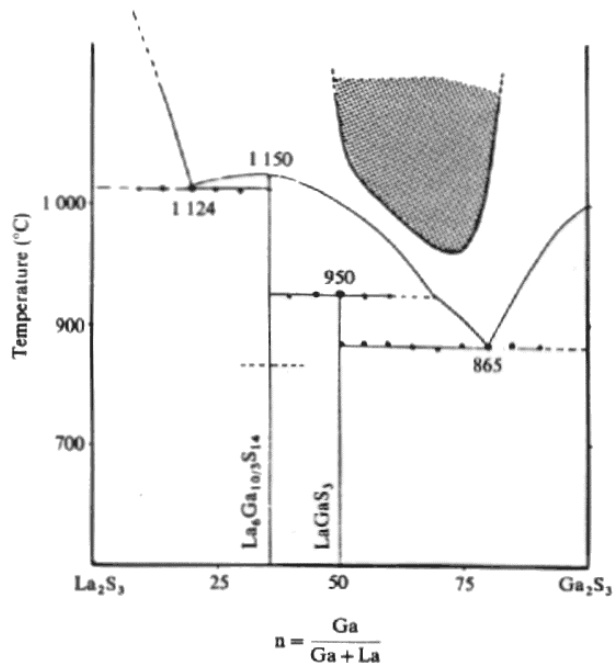


Figura 1.3 Formação vítrea relativa ao diagrama de fase do sistema La_2S_3 - Ga_2S_3 .⁷

1.4.4 Influência da Temperatura de Fusão

Os vidros de sulfeto de Lantânio e sulfeto de gálio são preparados pela fusão de misturas fundidas de seus constituintes e *quenching* da mesma. Por razões práticas (recipientes, volatilidade do Ga_2S_3) a temperatura superior de fusão situa-se em 1200 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que a temperatura inferior depende da curva líquida.

1.4.5 Influência da Natureza dos Elementos de Terras Raras na Formação Vítrea

Nem todos os elementos de terras raras formam vidros com sulfeto de

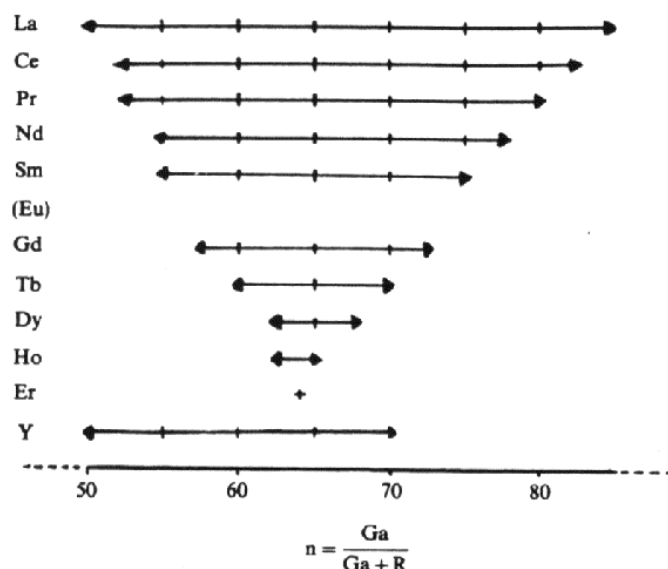


Figura 1.4 Influência da natureza dos elementos de terras raras na extensão das regiões vítreas nos sistemas vítreos R_2S_3 - Ga_2S_3 preparados em $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ⁷.

Gálio. No caso dos sulfetos de terras raras, conforme ilustra a figura 1.4, o último elemento de terra rara a formar vidro é o Er com temperatura de fusão ou *quenching* de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e o Gd com temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Isto não está relacionado com a temperatura líquida que varia muito pouco. O Eu não forma tais vidros porque o Eu trivalente não existe na forma de sulfetos termicamente estáveis⁷.

O La apresenta um domínio mais extenso de composição vítrea, quando se caminha em toda a extensão da família dos lantanídeos. O mesmo comportamento é observado para os oxissulfetos.

Em conclusão, esta variação na habilidade de formar vidros parece estar relacionada com aspectos estruturais; quanto maior for o raio do cátion de terra rara, maior é o número de coordenação e mais extensa será a região de formação vítrea. Este efeito é muito sensível com elementos de terras raras cujos raios iônicos decrescem rapidamente.

1.4.6 Estrutura dos Vidros Sulfetos de Terra Rara – Ga

1.4.6.1 Ambiente do Gálio na Estrutura Vítea

A primeira observação é realizar uma extrapolação da estrutura cristalina dos vidros com compostos cristalinos que têm a mesma composição. A segunda observação é realizar uma comparação direta do espectro Raman destes vidros com os compostos cristalinos mencionados acima.

1.4.6.2 Estrutura

A coordenação octaédrica do Ga, que é observada em óxidos, não está presente nos oxissulfetos e sulfetos. O sulfeto de gálio sempre apresenta a coordenação tetraédrica (GaX_4) e, quando a proporção de La for suficientemente alta, estes tetraedros são independentes. Três redes dimensionais de tetraedros foram observadas somente nos sulfetos quando a proporção de Ga for suficientemente grande (LaGaS_3 e Ga_2S_3).

Se supusermos que o arranjo do Ga for o mesmo nos vidros e nos correspondentes produtos cristalinos, estes vidros apresentam as seguintes características: a) Os átomos de Ga serão tetraedricamente coordenados com os átomos de S. b) O tetraedro GaX_4 forma três ou duas redes dimensionais. c) Tais redes de GaX_4 exibem principalmente ligações covalentes. d) Consequentemente grandes cátions com alto número de coordenação serão encontrados internamente aos buracos destas redes víteas⁷.

1.4.7 Espectroscopia Raman

Todos os compostos cristalinos contendo Ga e S apresentam uma forte banda situada em 233 cm^{-1} no espectro Raman e esta é a característica do espectro do Ga_2S_3 . É idêntica ao modo de estiramento do tetraedro GaS_4 . O espectro Raman destes vidros é o envelope do espectro dos correspondentes produtos cristalinos, exceto a forte banda mencionada acima que quase sempre é perdida. Esta ausência é também observada em todos os outros vidros formados pelo sulfeto de gálio com diferentes cátions e devem ser interpretados em termos de modificações estruturais de ordem de curto alcance em torno dos átomos de gálio.

1.4.8 Ambiente da Terra Rara

Quando se compara o espectro infravermelho de vários vidros com o espectro dos produtos cristalinos que contenham átomos de La, o La apresenta número de coordenação 7, 8 e 9.

O espectro de absorção característico de alguns elementos de terras raras (especialmente o Nd e o Pr) nestes vidros mostra um *red shift* significante de frequências das transições eletrônicas, o que se denomina de efeito nefelauxético. Deste efeito é evidente que a ligação nas unidades formadoras de vidro é mais covalente do que no estado cristalino. Também é observado que a ligação é mais covalente do que a ligação oxigenio-terra rara os correspondentes vidros silicatos e teluretos⁷.

1.4.9 Propriedades Térmicas dos Vidros Sulfetos de Ga-Terra Rara

As temperaturas de transição vítrea T_g de cada uma das espécies dos vidros mencionados acima apresentam valores quase constantes, mostrando um pequeno decréscimo quando o conteúdo de enxofre aumenta. T_g é cerca de 620°C para o sistema $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$. O efeito do conteúdo do sulfeto de gálio é relativamente pequeno com o decréscimo de T_g quando a concentração de Ga_2S_3 aumenta⁷.

A cristalização do vidro é complexa, com o seguinte comportamento durante análises de DTA. Nos vidros $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$, observa-se um duplo pico exotérmico com a formação de uma fase intermediária no primeiro pico a qual parece ser instável e desaparece no segundo pico. Em contraste com o sistema precedente, as temperaturas dos picos aumentam com o conteúdo de Ga_2S_3 . Nos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, não foi possível detectar qualquer efeito exotérmico; este fato está relacionado com a formação destes vidros com taxas de aquecimento relativamente lentas.

Parece que todos estes vidros apresentam uma boa estabilidade térmica, com temperaturas de transição vítreas relativamente altas e também altas temperaturas de cristalização.

1.4.10 Estrutura dos Vidros a Base de Sulfeto de Gálio

Levando em conta o cristal de Ga_2S_3 , é possível inferir que dois dos átomos de enxofre estão ligados a três átomos de Gálio. Estes dois átomos de enxofre encaixam em duas ligações covalentes e uma ligação dativa com três átomos de Gálio vizinhos¹⁷. O terceiro átomo de enxofre liga-se a dois átomos de gálio, que por isso é um átomo de ligação não usual em redes vítreas. Tal ambiente de átomos de enxofre, onde a maioria dos mesmos apresenta número de coordenação maior do que dois, não é usualmente conhecido existir no estado vítreo para vidros sulfetos. E, necessariamente, não é experimentalmente possível obter vidro de Ga_2S_3 puro¹⁷.

Para preparar amostras vítreas é necessário adicionar um segundo sulfeto, como por exemplo, o La_2S_3 . Durante este estágio, uma ligação dativa do tipo $\text{S} \rightarrow \text{Ga}$ é quebrada e um ânion S^{2-} é quebrado pelo sulfeto modificador. Este ânion liga o átomo de gálio de tal modo que seu ambiente tetraédrico é mantido⁷.

Assim, o átomo de enxofre tri-coordenado torna-se a ponte di-coordenada usual. Em consequência destas modificações, aparece uma cavidade negativa como sítio de recepção para os cátions de La^{3+} . Quando se aumenta o conteúdo de La_2S_3 o número de tais cavidades também aumenta, mas sua geometria média permanece fixa¹⁷. As ligações $\text{La} - \text{S}$ apresentam, assim, um caráter essencialmente iônico.

O modelo apresentado resulta em duas sub-redes inter penetrantes: uma rede covalente de tetraedros de GaS_4 e outra intercalada pelos canais de $\text{La} - \text{S}$ essencialmente iônicos¹⁷.

1.5 Vidros Calcogenetos Contendo Cloretos Metálicos

Os vidros calcogenetos possuem um grande número de propriedades que os tornaram suficientemente interessantes não somente para o desenvolvimento de conceitos do estado vítreo, como também para aplicações práticas de grande importância tecnológica. Dentre estas diversas propriedades podemos destacar:

a)Esses vidros apresentam alta condutividade iônica (até $0,06 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),
b)Baixas perdas ópticas na forma de fibras ópticas no comprimento de onda da radiação do laser de CO_2 da ordem de 9 dB/km e a possibilidade de utilizar estes vidros como eletrodos seletivos.

Em uma revisão bibliográfica muito solicitada, Gan Fuxi descreveu vários sistemas formadores de vidros calcogênicos¹⁵. Entretanto, o mesmo não menciona formadores como o gálio nos sistemas descritos por este autor. A possibilidade de se introduzir consideráveis quantidades de cloreto de sódio em vidros calcogênicos contendo gálio foi relatado pela primeira vez por Tver'yanovich em 1986^{11,12}. Este autor encontrou que se podia introduzir grandes quantidades de cloreto de prata e cloreto de tálio, sem que o sistema vítreo cristalizasse. Descobriu-se que estes vidros exibiam uma boa condutividade iônica os quais podiam ser empregados como membranas em eletrodos seletivos de íons.

Os haletos com cátions carregados de maneira múltipla também podem ser introduzidos na composição do vidro formado por calcogenetos de gálio e Germanio. Tver'yanovich^{11, 12} mencionou que devido a grande habilidade dos íons de gálio, poderia existir na rede vítrea ânion complexo da forma $(\text{GaS}_3/2\text{Cl})^{-1}$. Sua hipótese foi corroborada através de espectroscopia de emissão de raios-X do gálio e do Germanio no sistema vítreo $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaF}$. A formação de ânions complexos poderia afetar diferentes propriedades dos vidros, especificamente a habilidade de formação vítrea dos fundidos.

A figura 1.5 ilustra as regiões de formação vítrea para estes sistemas vítreos contendo cloreto de lítio, cloreto de potássio e cloreto de sódio. As bordas das regiões de formação vítrea no sistema com cloreto de rubídio caem entre aquelas com cloretos de potássio e cloreto de sódio. É interessante observar que as bordas de concentração de todas as regiões de formação vítrea são similares quanto à forma e estas são estendidas na região de formação vítrea do quase binário sistema vítreos $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ em direção a composição $\text{MGaS}_{3/2}\text{Cl}$ onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag} \text{ e } \text{Tl}$.

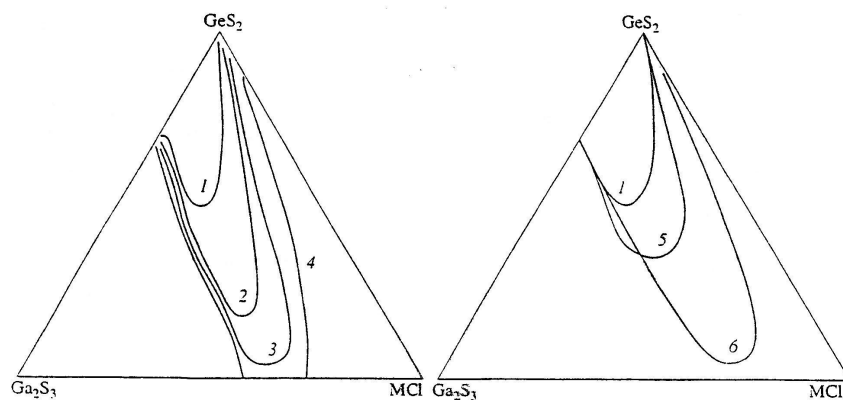
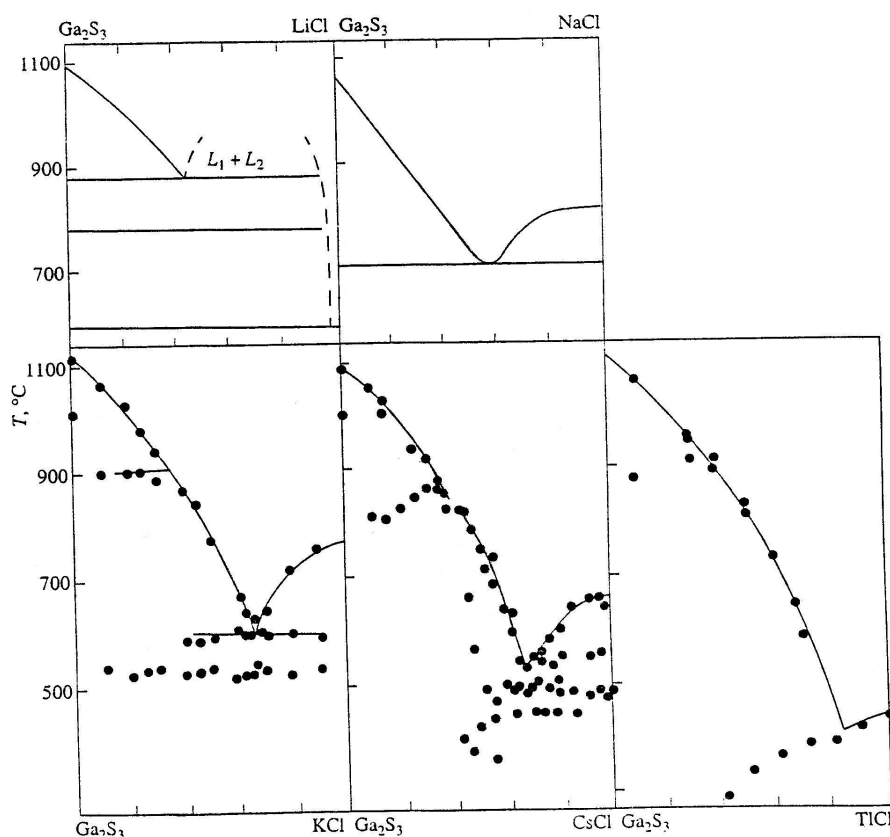


Figura 1.5 – Regiões de formação vítrea nos sistemas GeS_2 - Ga_2S_3 - MCl : M = (1) Li, (2) Na, (3) K, (4) Cs, (5) Ag e (6) Tl^{12}

A interação entre os componentes no sistema vítreo $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaCl}$ exibe natureza eutética. No sistema quase binário $\text{GeS}_2\text{-NaCl}$, a interação eutética é complicada pela região de separação de fase que abrange uma parte do triângulo de concentração. De acordo com análise feita por DTA, nos sistemas formados pelo sulfeto de gálio e cloretos de lítio, célio e tálio, a interação entre os componentes é de mesma natureza, no sentido que a forma **Figura 1.6** –



Diagramas de fase encontrados de análises de DTA para os sistemas $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}$ ¹².

da curva líquida corresponde ao sistema eutético, conforme ilustra a figura 1.6. Isto indica a ausência de compostos intermediários congruentemente fundidos. De acordo com análises de difratometria de raios-X, as fases intermediárias cristalinas, que são congruentemente fundidas, são reveladas nos sistemas $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ e $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-TlCl}$.¹²

A similaridade de ambas as formas das bordas de concentração para as regiões de formação vítreas e a natureza da interação entre os componentes em

todos os sistemas com cloretos de lítio, sódio, potássio, rubídio, célio e cloreto de tálio sugerem a generalidade do mecanismo de formação vítreo.

Notou-se que, no sistema contendo cloreto de sódio, as regiões de formação vítreas foram estendidas ao longo do eutético formadas pelos campos de cristalização inicial de sulfetos de gálio e Germanio em direção ao eutético ternário e foi contornada pelo campo da precipitação inicial do cloreto de sódio. Pode-se então supor que a formação vítrea nestes sistemas é determinada pelo “congelamento” dos cloretos de baixo ponto de fusão em uma matriz vítrea com relativamente alto ponto de fusão devido à interação eutética dos componentes. Um decréscimo no ponto de fusão dos cloretos leva à redução do campo de cristalização inicial destes cloretos e, assim, a um aumento do conteúdo máximo de cloretos nos vidros.¹²

Existe outra explicação pela qual estes sistemas fundidos dentro destas considerações podem se transformar no estado vítreo. Os ânions complexos $(\text{GaS}_{3/2}\text{Cl})^-$ sugerem que o gálio deveria estar na coordenação tetraédrica. Realmente, ao se comparar o espectro Raman do GeS_2 , onde o tetraedro $\text{GeS}_{4/2}$ é a principal unidade estrutural, com aqueles dos vidros $0,67\text{GeS}_2-0,33\text{GaS}_{3/2}$ e $\text{RbGaS}_{3/2}\text{Cl}$, nota-se que nestes dois casos o espectro vibracional é também determinado pelo tetraedro com parâmetros muito próximos. Neste fundido, o Ga_2Cl_6 tetraedricamente coordenado pelos dímeros de gálio são as unidades estruturais mais importantes.¹²

Encontrou-se que no sistema vítreo do sistema sulfeto de germânio-sulfeto de gálio a coordenação tetraédrica do gálio e do Germanio produzem também alto grau de conectividade da rede vítrea, que mascara a formação vítrea. A introdução do cloreto na composição vítrea retém a coordenação tetraédrica do gálio, mas decresce o grau de conectividade da rede vítrea, conforme ilustra 5 da figura 1.7. Por outro lado, a formação do ânion complexo favorece a formação vítrea.¹²

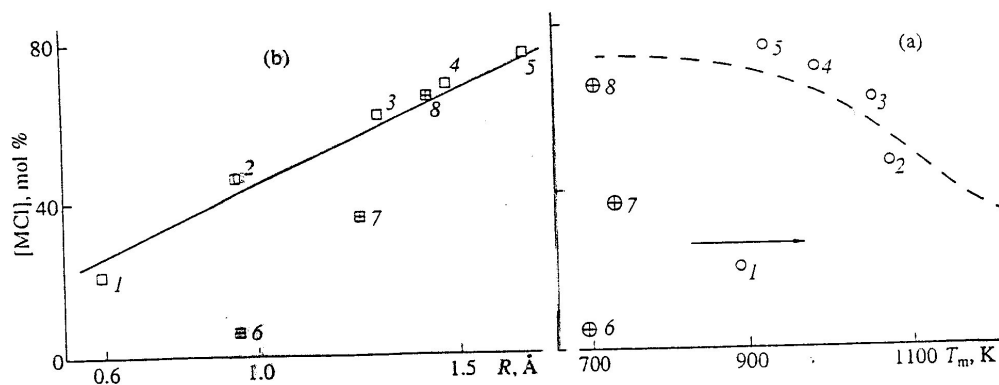


Figura 1.7 - Dependência do máximo conteúdo de cloreto nos vidros de GeS₂-Ga₂S₃-MCl. Em (a) temos o ponto de fusão dos cloretos e em (b) os raios dos cátions. Designações: (1) LiCl; (2) NaCl; (3) KCl; (4) RbCl; (5) CsCl; (6) CuCl; (7) AgCl e (8) TlCl¹².

A insuficiente estabilidade dos ânions complexos no fundido a temperaturas quando a rede vítrea é formada pode apresentar problemas. É conhecido que a estabilidade dos ânions complexos depende diretamente da polarizabilidade dos cátions, ou inversamente, da intensidade de campo deste cátion. Por isto, diferentemente, a estabilidade dos ânions complexos aumentaria com o aumento do raio do cátion. A existência de estruturas complexas estáveis contendo 67mol% de MCl resultaria no decréscimo do campo da cristalização do cloreto e no aumento da concentração máxima de cloretos nestes vidros.¹²

Pode-se elucidar quais destes dois mecanismos governam a extensão das regiões de formação vítrea nestes sistemas vítreos. Levando em conta que todas as regiões de formação vítrea são estendidas em direção a composição enriquecida com os cloretos (MgaS_{3/2}Cl), a concentração limite do cloreto no vidro dada pela relação $G = x/(1-x)$, onde x é a fração molar do cloreto, pode servir como uma medida da extensão das regiões de formação vítrea neste caso específico.¹²

Supondo que conteúdo limite de cloreto no vidro é determinado pelo ponto de fusão T_m do cloreto e do raio R do cátion envolvido neste cloreto, mantendo somente os termos lineares na expansão da dependência funcional de G (energia livre) em T_m e R , pode-se escrever:

$$G = a + bT_m + cR.$$

Para que os coeficientes b e c sejam subseqüentemente comparados em ordem de magnitude, as unidades para T_m e R foram escolhidas como 10^3 K e Å, respectivamente. Assim, os valores numéricos destas quantidades foram da mesma ordem. Para minimizar o desvio quadrático médio dos valores calculados de G dos dados experimentais para o caso de cloretos metálicos alcalinos, realizou-se variações dos coeficientes a , b e c para os seguintes valores: $a = 4 \times 10^{-3}$, $b = 4 \times 10^{-3} (10^3 \text{ K})^{-1}$, e $c = 0,83 \text{ Å}^{-1}$. Isto significa que o valor de G é governado pelo raio do cátion alcalino.¹²

Por outro lado, a variação da temperatura de fusão do cloreto sobre uma grande faixa afeta somente um pouco a concentração limite do cloreto no vidro. Isto confirma indiretamente a formação de ânions complexos $(\text{GaS}_{3/2}\text{Cl})^-$ e seu efeito positivo na habilidade de formação vítrea. A figura 1.7(a) ilustra a dependência de $G(R)$ para os metais alcalinos. Os pontos experimentais para os sistemas contendo cloretos de cobre, prata e tálio também estão ilustrados nesta figura. O ponto para o último cloreto encaixa-se na dependência de $G(R)$ para os cloretos alcalinos metálicos. Os sistemas contendo cloreto de prata e especialmente cloreto de cobre, não seguem a regularidade geral. A possibilidade de que estes cloretos participem nas reações de troca com um enxofre não deverá ser esquecida.¹²

O principal significado da comparação das correlações $G-R$ e $G-T_m$ são como seguem: Diferente da primeira correlação, a última correlação apresenta um grau maior de concordância para os possíveis caracteres da interação entre os compostos fundidos, mais do que as propriedades específicas destas substâncias. As peculiaridades da interação entre os compostos fundidos podem também ser levadas em conta em termos da segunda dependência pelo uso de dados de DTA. Como é conhecida, a consideração da influência da temperatura de fusão dos componentes na posição da concentração do eutético fundida é verdadeira dentro dos limites da aproximação da solução ideal. A separação de fase é uma das manifestações mais importantes das peculiaridades da interação entre os componentes que provocam a diversificação da aproximação da solução ideal. No sistema quase-binário $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ a região de separação de fase se estende de 50 mol% até o virtualmente cloreto de lítio puro.¹²

Portanto, o cloreto de lítio é a fase inicialmente cristalizada para pelo menos uma das duas fases líquidas coexistentes. Neste sentido, o campo da precipitação

inicial do cloreto de lítio é consideravelmente mais amplo do que o esperado da razão entre a temperatura dos componentes no sistema. Analogamente, a posição do eutético próximo de 50 mol% (borda da região de separação de fase) é realizada em termos da aproximação da solução ideal quando os pontos de fusão dos componentes são próximos. Se deslocarmos a coordenada da temperatura do ponto correspondente ao LiCl, na figura 1.7(b), em direção à direita, em coincidência com o ponto de fusão do sulfeto de gálio, o diagrama torna-se regular e toma a forma da linha tracejada. O surgimento da região de separação de fase é governado pela baixa afinidade dos componentes pela instabilidade do sal complexo $\text{LiGaS}_{3/2}\text{Cl}$ devido ao pequeno raio iônico do lítio¹².

Assim, o conceito da formação de ânions complexos e seu benefício na habilidade de formação vítrea de fundidos poderia ser utilizada para explicar as regularidades de formação vítrea dos sistemas em consideração. Parece que um aumento no grau de covalência para ligações metálicas dos agentes complexos devido à formação dos mesmos é também favorável para a formação vítrea. Seria interessante encontrar um sistema que fosse totalmente haleto, mas próximo da composição dos compostos estudados, onde o papel da habilidade de formação de complexos dos íons Ga^{3+} na formação de rede vítrea seria mais evidente.¹²

1.6 Estrutura do Trissulfeto de Lantânio e Gálio Cristalino

O trissulfeto de lantânio e gálio, LaGaS_3 cristalino, forma-se facilmente quando aquecemos o La_2S_3 e o Ga_2S_3 em proporções estequiométricas à temperatura de 1153 K. Entretanto, as dimensões dos monocristais de LaGaS_3 obtidos nestas condições são insuficientes quando temos por objetivo o estudo cristalográfico de fases que surgem na mesma temperatura¹⁶.

A preparação de monocristais de LaGaS_3 é realizada a partir do vidro que é produzido pelo recozimento do mesmo. O La_2S_3 é obtido pela união direta dos elementos enxofre e Ga_2S_3 pela ação de uma corrente de H_2S sobre o óxido de GaOOH em condições em que se elimina todo o oxigênio. A manipulação é realizada em atmosfera de nitrogênio seco. A tabela 1.2 abaixo mostra os resultados de difratometria de raios-X realizada por M. Juline-Pouzol¹⁶ onde se pode observar as distâncias interatômicas (Å) e parâmetros de rede.

La(1)-S(6)	2,93 (1)	La(1)-S(9)	3,06 (1)
La(1)-S(1)	2,95(1)	La(1)-S(3)	3,23(1)
La(1)-S(6)	2,982(9)	La(1)-S(5)	3,31(2)
La(1)-S(9)	3,04(1)	La(1)-S(8)	3,39(2)
La(1)-S(4)	3,05(2)		
La(2)-S(7)	2,88(1)	La(2)-S(7)	2,99(1)
La(2)-S(4)	2,93(2)	La(2)-S(8)	3,05(1)
La(2)-S(5)	2,94(1)	La(2)-S(5)	3,14(1)
La(2)-S(3)	2,97(2)	La(2)-S(2)	3,48(2)
La(3)-S(6)	2,82(1)	La(3)-S(7)	3,00(2)
La(3)-S(1)	2,869(9)	La(3)-S(1)	3,07(2)
La(3)-S(9)	2,91(1)	La(3)-S(2)	3,14(2)
La(3)-S(4)	2,95(1)	La(3)-S(5)	3,46(1)
Ga(1)-S(1)	2,24(2)	Ga(1)-S(3)	2,30(1)
Ga(1)-S(8)	2,2665(8)	Ga(1)-S(2)	2,30(1)
Ga(2)-S(6)	2,25(2)	Ga(2)-S(8)	2,31(1)
Ga(2)-S(4)	2,261(8)	Ga(2)-S(3)	2,318(8)
Ga(3)-S(9)	2,25(2)	Ga(3)-S(7)	2,28(1)
Ga(3)-S(2)	2,255(7)	Ga(3)-S(5)	2,294(8)

Tabela 1.2 Parâmetros de rede e distâncias interatômicas do sulfeto de gálio cristalino (A) com os números de incerteza entre parênteses em %.

De seus estudos, os autores acima, concluíram que os átomos de gálio apresentam coordenação quatro com os átomos de enxofre. Os tetraedros de enxofre que se ligam aos átomos de gálio Ga(1) e Ga(2) formam cadeias em zig-zag paralelas à direção b tendo em comum átomos de enxofre S(3) e S(8). Os tetraedros de enxofre dispostos em torno dos átomos de gálio Ga(3) fixam-se lateralmente sobre as cadeias por intermédio do átomo de enxofre S(2). Estes tetraedros estão alternativamente situados abaixo e acima das cadeias, conforme ilustram as figuras 1. 8 e 1.9 abaixo.

Os átomos de lantânio La(1) encontram-se em um ambiente de nove átomos de enxofre. Os átomos de lantânio L(2) e La(3) apresentam número de coordenação com os átomos de enxofre igual a oito¹⁶.

Os poliedros dos átomos de lantânio La(1) encontram-se paralelos ao plano bc, conforme ilustra a figura 1.8; isto é, semelhante aos poliedros de átomos de

lantânio La(2) conforme ilustra a figura 1.9. Estas duas são ligadas pelos poliedros do lantânio La(3) e os tetraedros do gálio, conforme ilustra a figura 1.10. Todos estes poliedros de lantânio são agrupados de tal modo que tem em comum uma aresta e apresentam um centro simétrico onde cada poliedro individual é simétrico ao outro: aresta 6-6 pelo La(1), aresta 5-5 pelo La(2), aresta 1-1 pelo La(3A), conforme indicam as figuras 1.8, 1.9 e 1.10.

As imagens parciais da estrutura que pertencem a estas ligações levam a pensar em uma disposição na forma de folhas, mas na realidade a arquitetura é compacta. Os átomos de lantânio estão no centro do poliedro de coordenação, de tal modo que, todos os vizinhos compartilham em comum uma face, uma aresta e um lado. Os quatro átomos de La(3) mostrados de forma hachuriado nas figuras 1.8 e 1.9 são os exemplos típicos destas ligações: compartilham a face 1-4-9, as arestas 5-6, 6-9 e o lado 1 com quatro poliedros formados pelos átomos de La(1) vizinhos e o compartilhamento das arestas 1-2, 2-5, 7-9 e o lado 4 com quatro tetraedros de gálio vizinhos⁶.

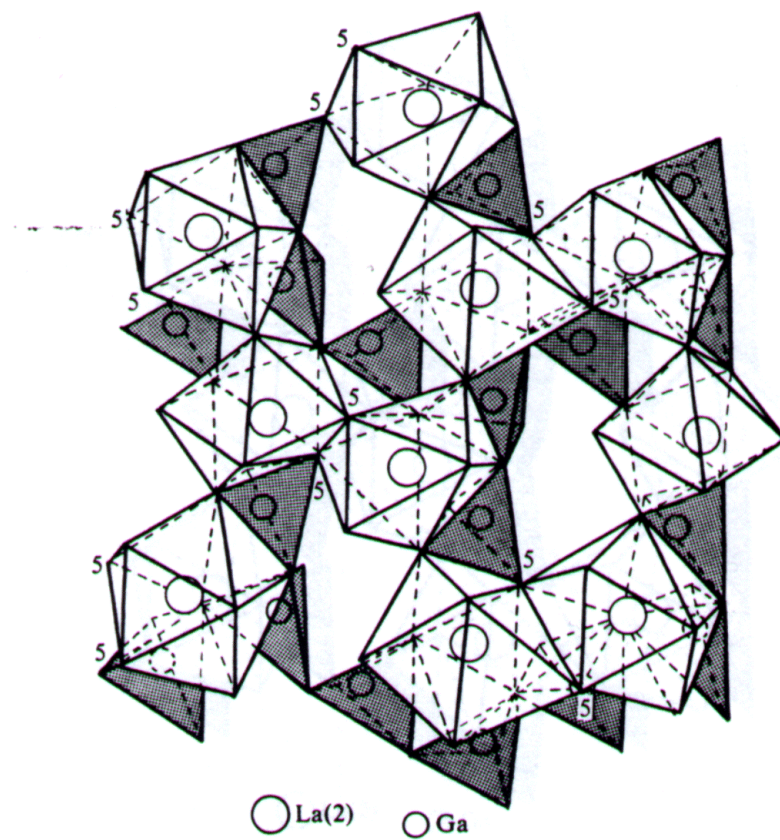


Figura 1.8 Estrutura da rede dos poliedros La(2)S_8 , e dos tetraedros GaS_4 ¹⁶

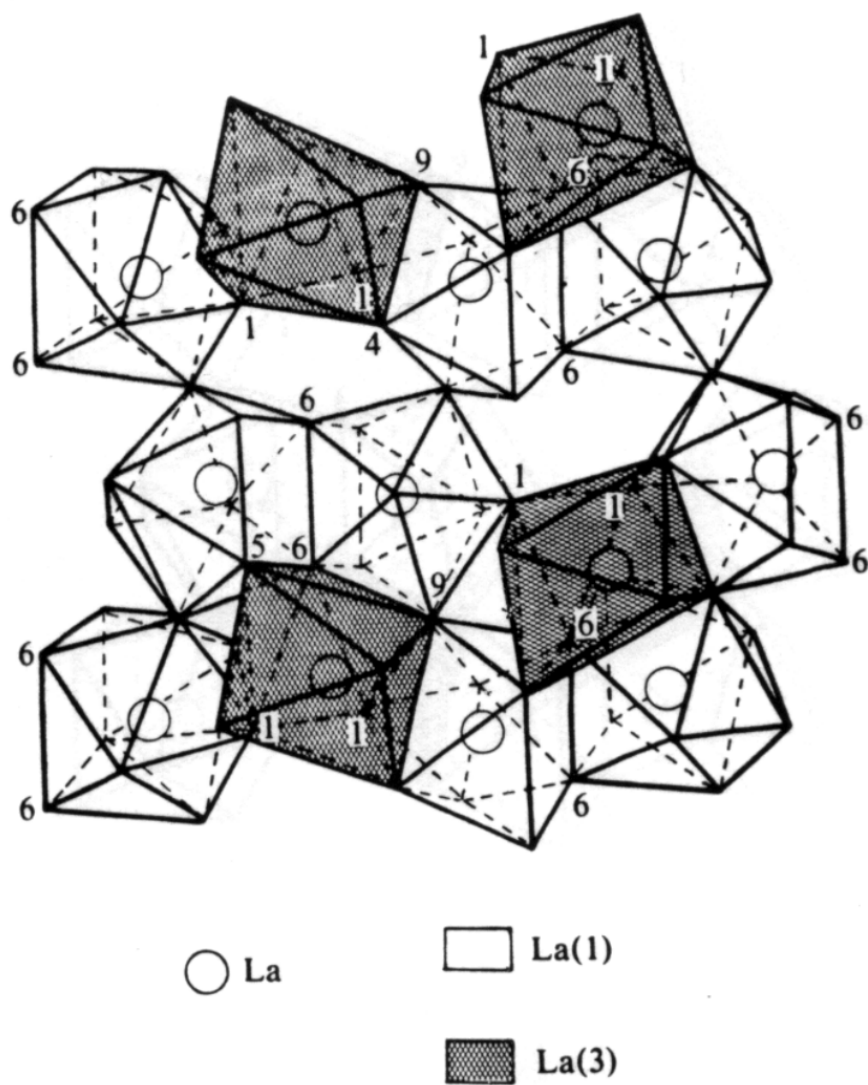


Figura 1.9 Estrutura da rede dos poliedros La(3)S_8 e os tetraedros GaS_4 ¹⁶

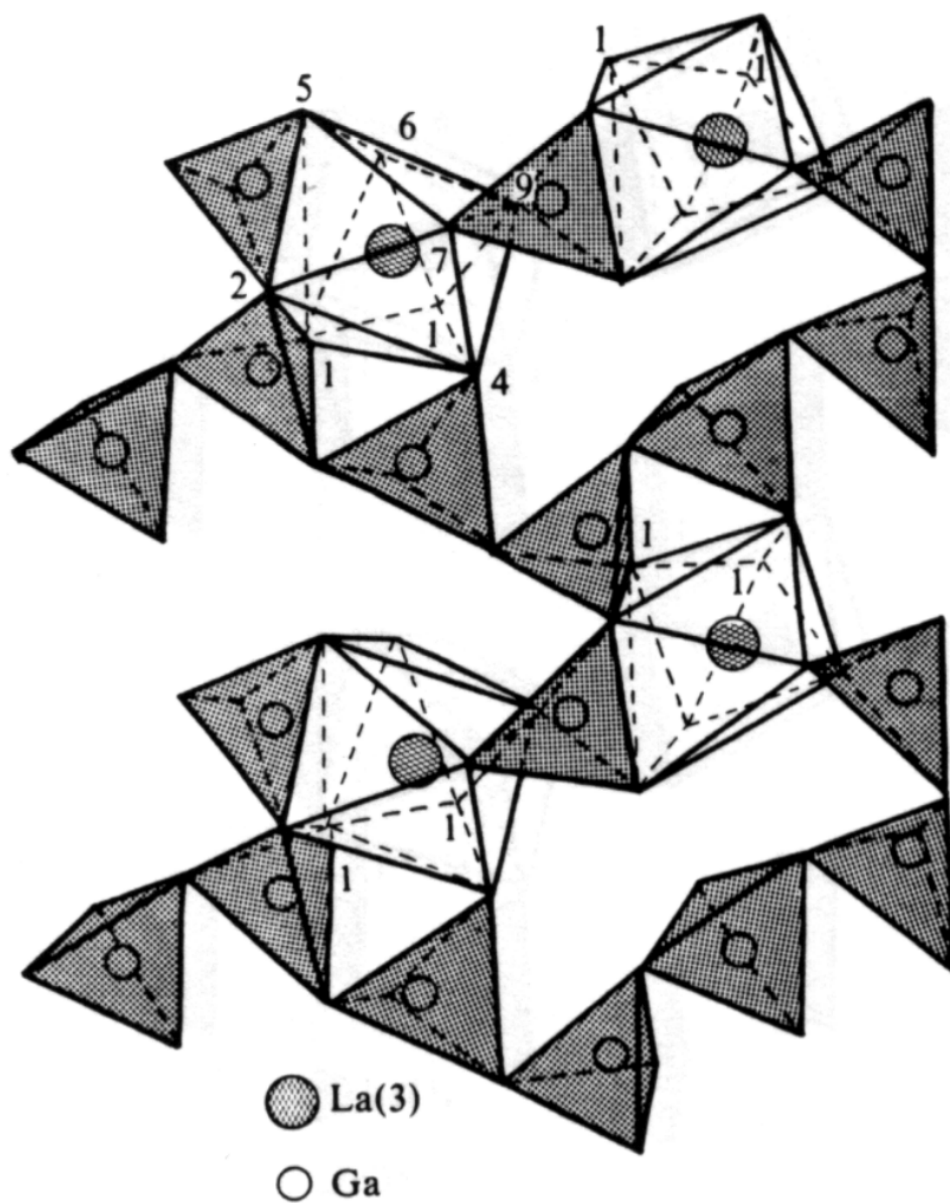


Figura 1.10 Estrutura da rede dos poliedros $\text{La}(1)\text{S}_9$ e os tetraedros GaS_4 ¹⁶

1.7 Modelo Estrutural Para Vidros Ga_2S_3 - La_2S_3

Com o conhecimento da estrutura cristalina dos sulfetos de gálio e sulfeto de lantânio, pesquisadores franceses, sob o comando de Benazeth et al¹⁷ fazendo

uso de técnicas EXAFS, realizaram, pela primeira vez, um estudo sistemático sobre o modelo estrutural de vidros do sistema $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$.

Segundo seus estudos, levando em conta a analogia com compostos semelhantes cristalinos, os ânions de enxofre S^{2-} introduzidos pelo modificador sulfeto (isto é, La_2S_3) são todos fixos na rede covalente das unidades formadoras e seus resultados confirmam a hipótese feita por eles de que as unidades tetraedrais de Ga_2S_3 encontradas na forma cristalina dos compostos iniciais são mantidas na rede vítrea¹⁷.

Considerando o cristal de Ga_2S_3 , nota-se que dois dos três átomos de enxofre são ligados a três átomos de gálio, conforme ilustra a figura 1.11. Por outro lado, estes adquirem duas ligações covalentes e uma ligação dativa com os três átomos de gálio circunvizinhos. Tal ambiente de átomos de enxofre, onde a maioria apresenta coordenação maior do que dois, não é muito familiar nos estados vítreos para sulfetos¹⁷.

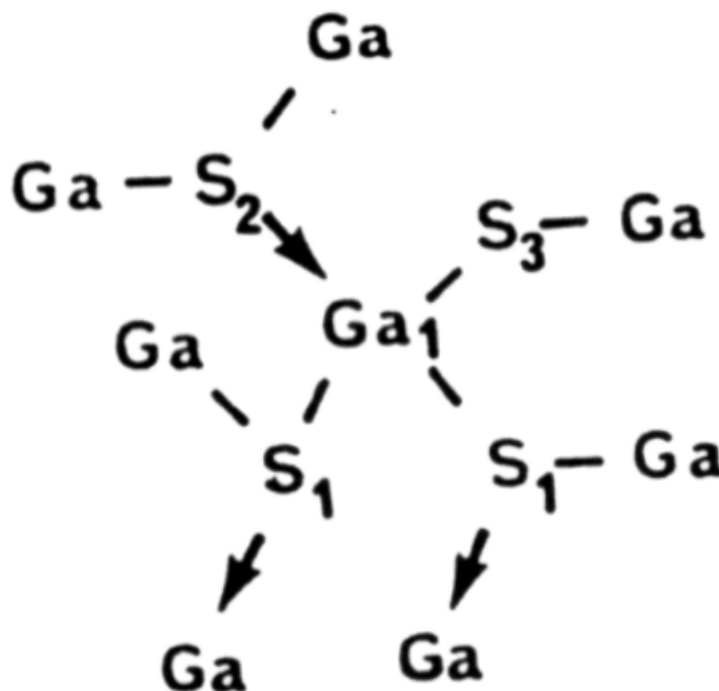
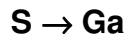


Figura 1.11 - Estrutura cristalina do sulfeto de gálio utilizada por Benazeth et al¹⁶, para realizar estudos sobre a estrutura dos vidros $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ ¹⁷.

Sabe-se que não é possível experimentalmente obter vidro de Ga_2S_3 puro. É necessário adicionar um segundo sulfeto, como por exemplo La_2S_3 . Durante este estágio, uma ligação dativa do tipo



é quebrada e um ânion de S^{2-} é induzido a se formar pelo sulfeto formador. Este ânion liga os átomos de gálio de tal modo que seu ambiente tetraédral é mantido. Assim, o átomo de enxofre tri-coordenado torna-se di-coordenado, conforme ilustra a figura 1.12.

Este processo implica uma variação da coordenação média dos átomos de enxofre e em consequência destas modificações surge uma cavidade negativa que será um sítio de recepção para os cátions La^{3+} .

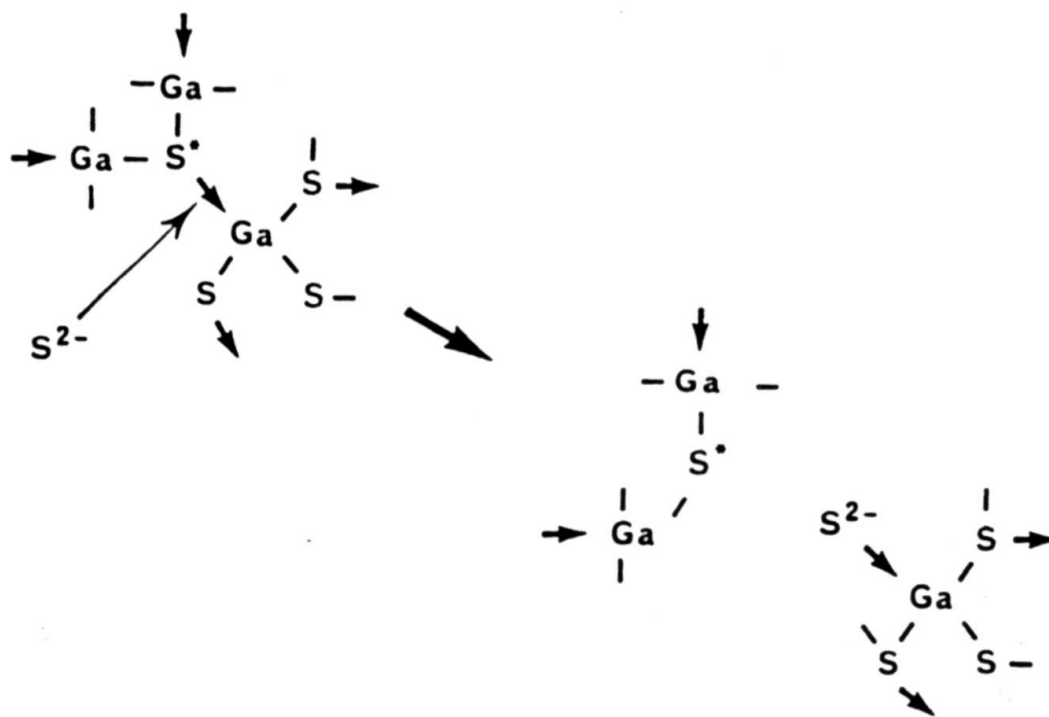


Figura 1.12 - A formação de cavidades iônicas pela adição de La_2S_3 ao Ga_2S_3 para a formação do vidro $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$.¹⁷

Quando aumenta-se o conteúdo de La_2S_3 o número de tais cavidades aumenta, mas sua geometria média, permanece fixa, sendo, portanto, locais preferencias para estes cátions. Assim, as ligações La-S apresentam um caráter essencialmente iônico¹⁷.

O modelo apresentado por estes pesquisadores é o resultado de duas sub-redes interpenetrantes intercaladas: uma rede covalente de tetraedros de GaS_4 intercalada pelos canais essencialmente iônicos de La-S. A organização relativa destas duas sub-redes implica em ordem de médio alcance¹⁷.

1.8 Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Lantânio (GLS)

Loireau-Lozac'h et al⁶ estabelecem que possivelmente quatro fases podem ser obtidas pelo tratamento térmico de cristalização em vidros GLS: $\alpha\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{La}_{3.33}\text{Ga}_6\text{S}_{14}$, LaGaS_3 e $\text{La}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$. Por outro lado, Morgan S. P⁷ somente conseguiu detectar com sucesso a fase $\alpha\text{Ga}_2\text{S}_3$, onde, após cuidadoso estudo por microscopia eletrônica de transmissão, conseguiram detectar uma fase desconhecida que, posteriormente, foi identificada como $\text{La}_{3.33}\text{Ga}_6\text{S}_{14}$.

1.9 Objetivos e organização do trabalho de tese

Em vista de todos estes conhecimentos prévios sobre os vidros Ga_2S_3 - La_2S_3 , o presente trabalho de tese está organizado da seguinte forma: o capítulo 1 precedente é apresentado com objetivos de somente situar o leitor tanto historicamente quanto o estado da arte em vidros calcogenetos à base de sulfeto de gálio. O capítulo 2 nos dá a descrição sobre a síntese e sobre as diferentes ferramentas analíticas utilizadas neste trabalho de tese. O capítulo 3 relaciona-se com os resultados e as discussões relativas ao tema da tese e o capítulo 4 nos dá as diversas conclusões obtidas do mesmo, com recomendações futuras.

Capítulo 2 - Experimental

2.1 Introdução

A parte experimental deste trabalho de tese consiste na fabricação das amostras na forma “bulk” numa atmosfera dinâmica controlada de enxofre, com objetivos de aumentar a estabilidade térmica, aumentar a transmissão na região de operação na terceira janela das comunicações ópticas, ou seja na região de 1500 nm, o mais importante para esta janela é a dopagem nos sistemas vítreos com íons de terras raras como Er_2S_3 e Yb_2S_3 , após a verificação da composição do sistema vítreo que apresentava melhor estabilidade térmica, fabricação de preformas e fibras ópticas das amostras dopadas. Neste capítulo apresentaremos o método utilizado na fabricação, as composições preparadas e as técnicas de caracterização utilizadas.

2.2 Preparação das amostras

Neste trabalho de tese foi desenvolvido e posto em funcionamento um novo método de preparação de vidros calcogenetos, diferente do antigo método de fusão em ampola selada de quartzo que sempre apresentava perigo, sobretudo os relacionados com a explosão da mesma, durante o processo de síntese. Para os sistemas estudados neste trabalho, isto é, o GLSC e GNSC, as matérias primas precursoras dos vidros na forma de pó, com granulometria específica segundo o fornecedor (precursores ilustrados na tabela 2.2 e composição especificada na tabela 2.1), foram: colocadas em cadinhos de alta pureza de carbono vítreo (Le carbone-Lorraine – França), para a fabricação do sistema vítreo GLSC e GLS ou em cadinho de sílica para a fabricação do sistema vítreo GNSCe GNS. A seguir foram introduzidas com a ajuda de um bastão de sílica dentro de um tubo de sílica de alta pureza (tubos para puxamento de fibra óptica - Heraeus) que atravessa o interior dos fornos **a** e **b** (figura 2.1). O forno **a** funciona como fonte de atmosfera de S, e o forno **b** é

utilizado para fusão do material. A figura 2.1 ilustra o perfil de temperatura dos dois fornos. 9 gramas de enxofre foram depositadas na barquinha de sílica e colocadas no interior do forno a, e o material a ser fundido foi colocado em cadinho de carbono vítreo na posição onde atinge a temperatura de fusão no forno b. Introduzimos um baixo fluxo de argônio (ver figura 2.1) arrastando o vapor de enxofre para o interior da câmara de fusão, para assim evitar perdas de enxofre durante o processo de fusão. Após a fusão, o sistema foi empurrado com a ajuda de uma bastão de sílica até a posição P, sofrendo processo de “quenching” pelo resfriamento rápido até a temperatura ambiente. O vidro, após o processamento, foi facilmente removido do cadinho e levado a uma mufla previamente aquecida a 400 °C por 48 horas para reduzir tensões (recozimento), e então, no interior da mufla, resfriado até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as amostras foram polidas. Os vidros foram preparados tanto no formato de lâminas como no de pó (com granulometria de 64 µm) de acordo com as necessidades das caracterizações.

Na tabela 2.1, apresentamos as matérias primas precursoras, suas proveniências e a pureza utilizada na fabricação dos vidros.

Na tabela 2.2 apresentamos as composições utilizadas, sendo que procurou-se sempre manter um dos constituintes fixos e variando os outros dois.

Precursor	Fabricante	Pureza
Ga_2S_3	Alfa Aesar	99.99 %
La_2S_3	Cerac	99.9 %
Na_2S	Cerac	99.9 %
CsCl	Cerac	99.9 %
S	Aldrich	99.998 %
Er_2S_3	Cerac	99.9 %
Yb_2S_3	Cerac	99.9 %

Tabela 2.1 Precursores utilizados na fabricação das amostras

Amostra	Ga_2S_3 (mol%)	La_2S_3 (mol%)	Na_2S (mol%)	CsCl (mol%)
GLS	70	30	0	0
GLSC10	70	20	0	10
GLSC20	60	20	0	20
GLSC30	50	20	0	30
GLSC40	40	20	0	40
GNS	66	0	34	0
GNSC10	65	0	25	10
GNSC15	60	0	25	15
GNSC18	57	0	25	18
GNSC20	55	0	25	20

Tabela 2 .2 Composições dos sistemas sistemas vítreos GLSC e GNSC

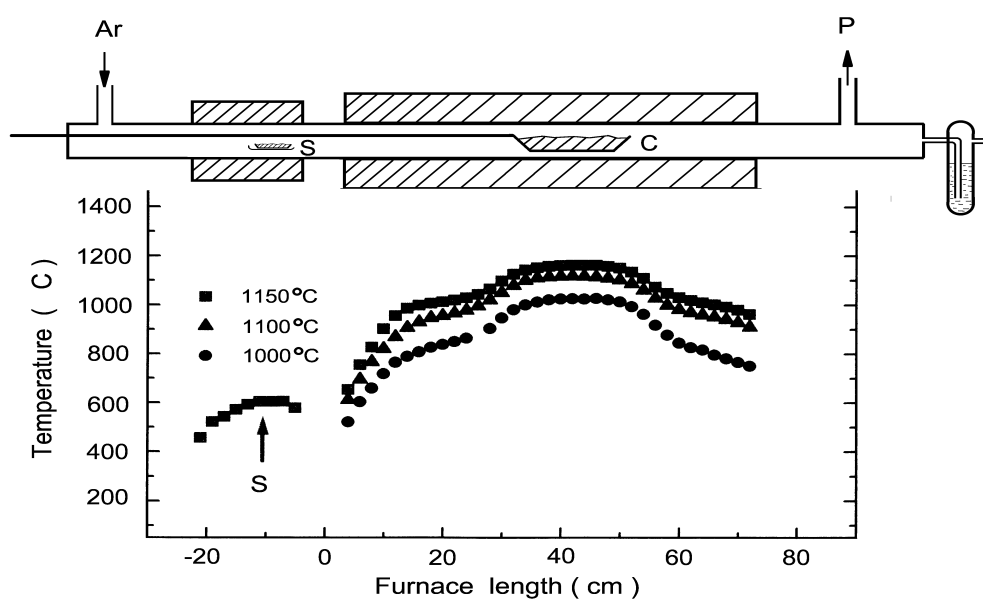


Figura 2.1 Montagem experimental e perfil dos dois fornos **a** e **b** para a fabricação das amostras vítreas. **C** é um cadinho de sílica ou carbono vítreo, onde aloja-se a matéria prima a ser fundida, **S** é um cadinho de sílica com enxofre e **P** é por onde realiza-se a fabricação da preforma pelo método de sucção-vácuo

2.3 Dopagem das amostras

Para a dopagem das amostras, quantidades variáveis de sulfeto de Érbio, e Itérbio foram adicionadas antes da fusão, às matérias primas na forma de pó.

Para o sistema GLSC, a quantidade de sulfeto de Érbio variou de 1000 a 10000 ppm em peso. Na co-dopagem com sulfeto de Itérbio, a quantidade deste elemento ficou fixa em 4000 ppm em peso. Para o sistema GNSC, a quantidade de sulfeto de Érbio variou de 1000 a 10000 ppm em peso, sem haver cristalização.

Após a mistura da terra rara, as matérias primas mostradas na tabela 2.1 com as composições ilustradas na tabela 2.2, sofreram o processo normal de fusão e resfriamento (quenching), não sendo necessário alterar a temperatura ou o tempo de fusão.

2.4 Fabricação de pre-formas

Fez-se uso do método de sucção a vácuo em preforma capilar vítrea. O método reside no fato de existir uma razoável diferença de viscosidade entre o vidro da casca e o vidro do núcleo em uma temperatura apropriada, com o vidro do núcleo apresentando menor temperatura de softening T_g do que o da casca. Esta diferença sendo tal que o vidro do núcleo apresente viscosidade relativamente baixa (podendo estar na fase líquida) nesta determinada temperatura, enquanto que o vidro da casca esteja no estado relativamente rígido a mesma temperatura. Para fabricar a preforma por este método, basta então termos um vidro que será a casca da fibra e outro vidro que será o núcleo da fibra. A viscosidade deve ser menor e o índice de refração do vidro do núcleo maior do que o vidro da casca. Caso o vidro da casca seja um vidro na forma tubular, com um capilar de diâmetro menor do que 1 mm de diâmetro em seu núcleo, e se através de uma bomba de vácuo, realizarmos um processo de sucção, conseguiremos alojar o vidro do núcleo no estado fundido dentro do tubo capilar. Isto é, realizaremos processo de fabricação a temperaturas na faixa de fusão do

vidro do núcleo e na temperatura em que o vidro da casca esteja na faixa de temperatura onde a sua viscosidade esteja em torno de $10^{5.5}$ poise. O problema da diferença de expansão térmica entre o vidro do núcleo e o vidro da casca que poderia produzir tensões que poderiam levar a trincas e quebra da fibra, é suplantado pelo fato de, que, sendo o diâmetro do capilar muito fino, menor do que 1 mm (ideal em torno de 300 μm), elimina este sério problema. Fizemos a sucção do vidro GLSC, ainda em estado líquido, através de um tubo capilar da Corning 7740 que apresentava um coeficiente de expansão térmica com $\alpha = 32 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, com temperatura de amolecimento $T_d = 820 \text{ } ^\circ\text{C}$, ponto de recozimento: $565 \text{ } ^\circ\text{C}$ e índice de refração $n_d = 1.474$, com um capilar interno de 1mm de diâmetro. O tubo capilar foi posicionado na vertical dentro do cadinho e a sucção foi feita na outra extremidade do tubo a uma pressão de 60 TORR. A seguir, o tubo com o vidro no interior do capilar foi levado a uma mufla para eliminar as tensões internas. Este método é mostrado na figura 2.2.

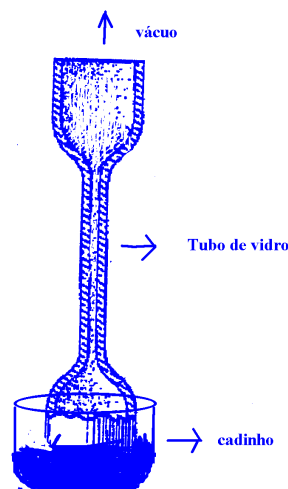


Figura 2.2 Método de sucção a vácuo do vidro para fabricação da pre-forma.

2.5 Fabricação de fibras

Para a fabricação de fibras ópticas, as condições necessárias e suficientes são: na temperatura onde a viscosidade alcance valor de $10^{5.5}$, não deve ocorrer presença de nenhum pico de cristalização nos termogramas obtidos por análise térmica diferencial. Se isto ocorrer, deve-se realizar o puxamento de fibras em temperaturas acima da temperatura de cristalização. Para isto, o método de fabricação de pre-formas descrito acima, é de capital importância. Por esta razão, a isto neste trabalho de tese desenvolvemos um método de produção de fibras.

Este método consistiu em puxar a fibra, a partir do tubo com capilar utilizado na fabricação da pre-forma. Depois de resfriado, o conjunto do tubo com capilar preenchido com o vidro GLSC ou GNSC foi levado a uma torre de puxamento, onde este sofreu processo de puxamento de fibra óptica, utilizando-se a temperatura de 800 °C e velocidade de 2.5 m/min. Com isso obtivemos uma fibra com casca de vidro Corning 7740 e núcleo vidro GLSC ou GNSC.

2.6 Técnicas de Caracterização

Após o processo de fusão, vazamento e resfriamento das amostras, estas foram cortadas, polidas ou moídas, de acordo com a caracterização que seria feita. À seguir apresentamos os equipamentos e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho de tese.

2.6.1 Caracterização Estrutural

2.6.1.1 Difração de raios-X

Para a difração de raios-X utilizamos um Difratorômetro marca Shimadzu, modelo 3XC-DA, de 30 kV e 20 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) e com velocidade de varredura de 2°/min. As amostras foram cortadas e lingotes de

aproximadamente 1.0 cm x 0.5 cm x 0.5 cm foram moídos em almofariz de ágata e, em seguida, peneirados através de uma peneira de 53 μm de granulação.

2.6.1.2 Espectroscopia de Absorção de raio-X

Os experimentos de XAS (EXAFS e XANES) foram executados no anel do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brazil)¹. Este anel é uma máquina de terceira geração operando em 1.37 GeV com um anel de corrente de 130 mA². Os dados XAS foram coletados no sistema vítreo GLSC e em compostos como padrões (CsCl e vidro o GLS) com um monocromador de Si(111) na borda-K de gálio (10367 eV) e na borda-K de Cl (2822 eV)

As medidas na borda-K de Cl foram realizadas em conversão de elétrons. A contaminação harmônica desde o monocromador é desprezível na energia das medidas³. O raio incidente foi monitorado por uma câmara cheia com ions de hélio. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre um filme condutor em fita adesiva, resultando que a espessura da amostra foi da ordem de 10 μm . A resolução do instrumento devido à largura intrínseca da reflexão do Si (111) e a divergência do raio usando um pre- monocromador com uma fenda vertical de 1 mm, foram 0.38 eV e 0.24 eV, respectivamente. Devido a isto, a resolução total nesta borda foi de 0.8 eV, principalmente limitado pela largura do nível de (0.64 eV)⁴. O espectro XANES foi coletado na faixa de 2800 até 2900 eV com um passo de energia de 0.3 eV entre 2810 até 2840 e 0.64 eV fora deste intervalo. O tempo coletado foi de 4s por ponto e coleção múltipla (até 10 espectros coletados) foi necessário para obter uma satisfatória relação sinal ruído.

Na borda-K do gálio, os dados de EXAFS foram coletados no modo de transição nas amostras GLS, GLSC20 e GLSC40. As amostras em pó homogêneo (15 mg/cm²) foram obtidas pela filtração sobre uma membrana de celulose. O espectro XANES foi coletado na faixa de 10300 até 10500 eV com passo de energia de 0.8 eV. A resolução completa foi de 3.2 eV. O tempo coletado foi de 4s por ponto. O espectro EXAFS foi coletado na faixa de energia desde 10290 até 11450 eV com um passo de energia de 2 eV e tempo de contagem de 2s por

ponto. A temperatura das amostras foi controlada com um circuito fechado e as medidas foram feitas em 300, 150, 80, 20 e 9 K. Os dados analisados foram feitos sobre uma média de 4 espectros de cada amostra em cada temperatura.

Os espectros EXAFS foram analisados usando o procedimento padrão de redução de dados⁵, usando o código WINXAS⁶ a extração do sinal EXAFS $\chi(k)$ (parte oscilatório do coeficiente de absorção) e também a transformada de Fourier (FT) $\chi(k)$. A transformada de Fourier nos dá uma função de distribuição radial, modificado pelo deslocamento da fase e absorção dos átomos. A contribuição de cada camada de coordenação é então transformada novamente no espaço K. Os parâmetros de estrutura do vidro GLS são obtidos pelo ajuste dos mínimos quadrados usando funções de fase e amplitude teóricas⁷.

2.6.1.3 Espectroscopia Infravermelha de Pó

Para a espectroscopia infravermelha de pó, um lingote de cada amostra de aproximadamente 0.3 cm x 1.5 cm x 0.3 cm, foi moído em almofariz de ágata e peneirado através de uma peneira de 53 μm de granulação, até obtermos 2.0 gramas de pó de vidro. À seguir, a amostra em pó foi triturada novamente, junto com KBr em almofariz de ágata e colocada no pastilhador na proporção de 1 mg de pó de vidro para cada 100 mg de KBr. O aparelho utilizado nas medidas foi um espectrofotômetro FT-Rawon Borner Spectrometer, laser Nd-YAG, a temperatura ambiente, na faixa de 600 a 200 cm^{-1} . As medidas apresentaram erros de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

2.6.1.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para a espectroscopia de espalhamento Raman, foi utilizado um pedaço não uniforme de cada amostra com tamanho 0.5 cm x 0.5 cm. As medidas foram feitas utilizando-se o método de back scattering, bombeando-se com laser de Ar na linha 514.5 nm, com erros de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

2.6.1.5 Densimetria

Para as medidas de densidade, foram utilizadas amostras de formato não uniforme e massa mínima de 1.0 g, e um Multivolume Picnometer 1305 Sample Data Sheet com arraste de gás Hélio, à temperatura ambiente. Com este método conseguimos precisão dentro de erros de 10%.

2.6.1.6 Índice de Refração Linear

O índice de refração foi medido na região de 630nm até 1750 nm, através de um elipsometro óptico Rudolf Null (model 436) e, como fonte de luz se usou lâmpada de tungstênio com potência de 150 w, com uma precisão de ± 0.001 . Fez-se uso de vários filtros de interferência para selecionar o comprimento de onda adequado.

2.7. Caracterização Térmica

2.7.1 Análise Térmica Diferencial

Para a caracterização pela Análise Térmica diferencial (DTA), utilizamos pedaços de cada amostra, variando-se de 10 a 30 mg, em cadinhos especiais para DTA de alumina de ultra alta pureza da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com erros de $\pm 0,1$.

2.7.2 Dilatometria

Para as medidas dilatométricas foi usado o Thermomechanical Analyser (TMA50) marca Shimadzu, a taxa de 10 °C/min em amostras cilíndricas com diâmetros de 2.5 mm e altura de 2.0 mm., com erros de $\pm 0,1$.

2.7.3 Viscosidade

Para a análise da viscosidade, utilizamos amostras cortadas em formato cilíndrico com 5mm de diâmetro cada. Tais cilindros foram colocados entre duas placas de alumina de formato circular com 6mm de diâmetro, num aparelho termomecânico TMA50 da Shimadzu, que apresentou erros nas medidas em torno de 10 %.

2.8 Caracterização Óptica

2.8.1 Espectroscopia Infravermelho de Lâmina

Para a espectroscopia infravermelho de lâmina foram utilizadas amostras de 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados. O espectrofotômetro utilizado foi o JASCO IR, na faixa de 4000 a 1000 cm^{-1} , à temperatura ambiente, com erros de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

2.8.2 Espectroscopia de Transmissão e Absorção UV-Vis-IV

Para a espectroscopia de transmissão UV-Vis-IV foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer $\lambda 9$, na faixa de 300 a 3200 nm, à temperatura ambiente e amostras de tamanho 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm polidas em ambos os lados. Os espectros de absorção foram tirados das amostras dopadas com Érbio, Disprosium e Itérbio do dois sistemas, para isso utilizamos o espectrofotômetro acima, na faixa de 250 a 2500 nm, à temperatura ambiente, e amostras de tamanho 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados.

2.8.3 Fotoluminescência

Para as medidas de luminescência foram utilizadas amostras dopadas com formato irregular e superfície polida, bombeadas com laser de Ar em $\lambda = 514 \text{ nm}$

com potência de 10 mW , detetor multicanal óptico InGaAs 512 elementos, resfriado a -30°C, com 0.5 Seg. de integração. Espectrógrafo de 30 cm, 514 com grade de 600 linhas/mm, e “blaze” = 1.6 μ m.

2.8.4 Medida do Tempo de vida

Para as medidas do tempo de vida, amostras no formato de lâminas de 1,0 x 1,5 x 0,1 cm sofreram processo de polimento em ambos os lados e nas duas faces perpendiculares entre si. Estas medidas foram efetuadas utilizando-se o laser de bombeamento pulsado com largura de pulso de 5ns à uma taxa de 10 Hz no comprimento de onda de 532 nm, com energias entre 5 e 18 mJ, dependendo da intensidade do sinal luminescente. A luminescência do Érbio foi medida com filtro de banda passante de 1500 nm com 10 nm de largura e coeficiente de extinção de 10^{-5} fora da banda, desde VUV até FAR IR. Utilizou-se um detector de InSb refrigerado a 77 K com preamplificador de corrente rápido com tempo de resposta de 1 microsegundo. A medida foi realizada a 90 graus da direção da excitação. O sinal foi detectado num osciloscópio digital interfaceado por um PC com placa GPIB. As medidas apresentaram erros de 10%.

2.8.5 Durabilidade Química

Foram preparadas amostras dos vidros na forma de discos com diâmetros de 5 mm e espessuras de 1 mm e foram colocadas em tubos de ensaio de teflon em soluções aquosas de 1 N de HCl (pH = 1, meio ácido), 1 N de NaOH (pH = 13, meio básico) e em água bidestilada (pH = 5, meio neutro), cujo controle foi efetuado por meio de fitas de papel de pH. Após determinado tempo, as mesmas foram retiradas da solução, lavadas em água bidestilada, secadas em mufla a 100 °C e seus pesos foram monitorados para verificar a perda de peso além da redução de sua área. Os dados foram levados em gráficos de perda de peso/ área.tempo versus tempo, onde puderam ser comparados. Estas medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Foram realizadas ainda, estas mesmas

medidas em diversas amostras expostas ao meio ambiente, da cidade de Campinas, durante alguns meses, as medidas apresentaram 5 % de erro.

Capítulo 3 – Desenvolvimento

Neste capítulo, conforme os objetivos deste trabalho de tese, são apresentados e analisados os resultados obtidos da fabricação e caracterização dos vidros GLS, GLSC, GNS e GNSC, na seguinte seqüência:

3.1 Consideração geral sobre o método de síntese

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração por Raios-X

3.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

3.2.3 Espectroscopia Infravermelho de Pó

3.2.4 Aproximação Estrutural por Espectroscopia de Absorção de Raio-X

3.2.5 Densimetria

3.2.6 Índice de Refração Linear

3.3 Caracterização Térmica

3.3.1 Análise térmica Diferencial

3.3.2 Dilatometria

3.3.3 Viscosidade

3.4 Caracterização Óptica

3.4.1 Espectroscopia UV-Vis-IV

3.4.2 Espectroscopia de Absorção

3.4.3 Espectroscopia de Absorção de Terras Raras

3.4.4 Espectroscopia de Emissão de Terras Raras

3.4.5 Medida de Tempo de Vida

3.4.6 Índice de Refração Não Linear

3.5 Cristalização e Durabilidade Química

3.5.1 Cristalização do Vidro Ga_2S_3 - La_2S_3

3.5.2 Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio Lantânio e Cloreto de Césio (GLSC)

3.5.3 Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Sódio e CsCl (GNSC15)

3.5.4 Cinética de cristalização de vidros do sistema Ga_2S_3 - La_2S_3 -CsCl

3.5.5 Estudos de Durabilidade Química

3.6 Fabricação de Preformas e Fibras Ópticas

3.7 Referências Bibliográficas

Capítulo 3 – Desenvolvimento

3.1 Consideração geral sobre o método de síntese

O método de fabricação dos vidros pela fusão em atmosfera dinâmica de enxofre mostrou ser mais eficiente do que o antigo método de fusão em ampolas seladas de quartzo, onde evitou-se finalmente o velho problema do perigo de explosões das ampolas. Os vidros produzidos a nível de difratometria de raio-X, que dependiam da concentração dos constituintes, não apresentavam cristalização, nem bolhas e possuíam grande homogeneidade macroscópica. Dependendo dos constituintes da matriz vítrea, estes vidros apresentavam cores amareladas com transparência.

Na figura 3.1 e 3.2 mostramos os vidros: GLSC20 dopado com 10000 ppm em peso de Er_2S_3 e GLS dopado com 3000 ppm em peso de Er_2S_3 respectivamente.



Figura 3.1 Amostra do vidro GLSC20 dopado com 3000 ppm em peso de Er_2S_3

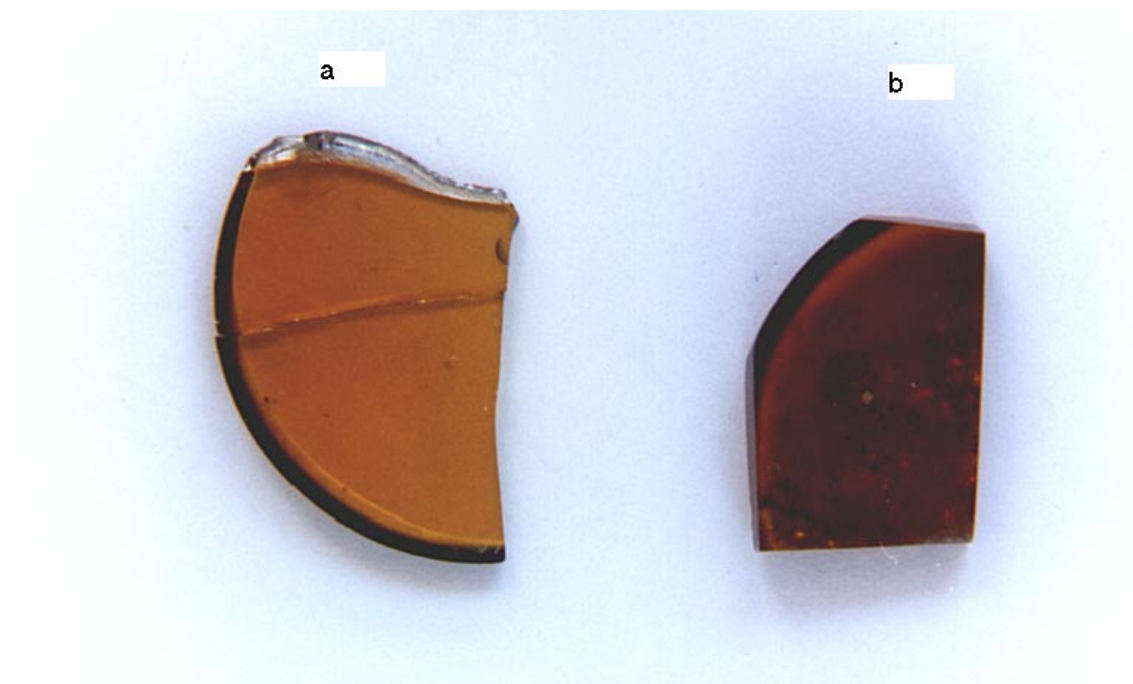


Figura 3.2 Amostra do vidro GLSC20 dopado com 10000 ppm em peso de Er_2S_3 ,
a) vidro polido b) vidro sem polimento

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração por Raios-X

Como a característica de um sistema vítreo é não apresentar ordem à curta distância, como os cristais, não são esperados picos nos difratogramas, que indicariam a presença de fases cristalinas, mas halos característicos da presença de uma fase amorfa.

Sistema GLSC

Como podemos ver na figura 3.3, o sistema GLSC não chegou a apresentar picos de cristalização para as composições utilizadas. Com o aumento de CsCl, o sistema apresenta dois halos em $2\theta = 25^\circ$ e em $2\theta = 10^\circ$ característicos da presença de fase vítrea. Até o presente momento não sabemos a causa do halo em $2\theta = 10^\circ$, alguns autores acreditam que materiais vítreos com ligações altamente covalentes sempre apresentam tal halo. Por outro lado, se tivermos pó com granulometria muito fina, também este efeito pode aparecer.

Sistema GNSC

Para o sistema GNSC observamos que para concentrações até 15 mol% de CsCl, obtivemos a presença do halo em $2\theta = 30^\circ$, característico da presença de fase vítrea. Para concentrações acima de 15 mol% de CsCl, as curvas exibem dois picos agudos, um em $2\theta = 32^\circ$ e o outro em $2\theta = 46^\circ$, os quais evidenciam a ocorrência da cristalização do sistema vítreo para estas concentrações, conforme vemos na figura 3.4.

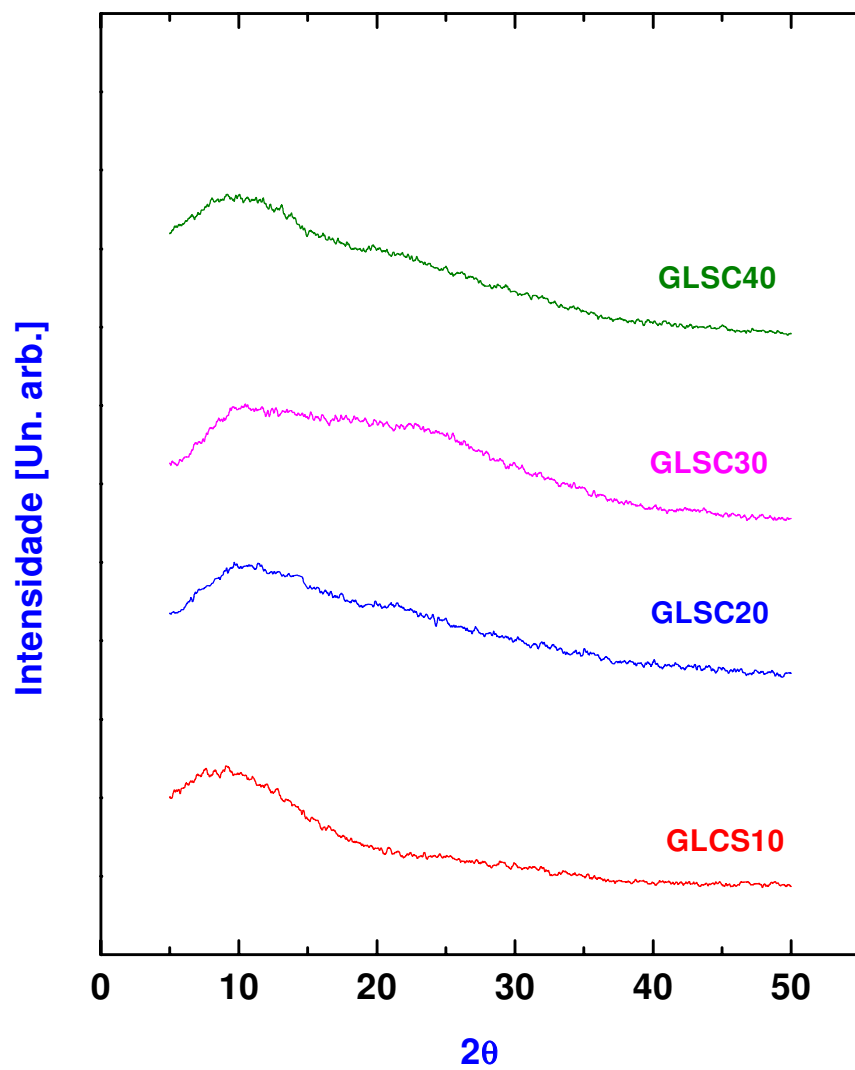


Figura 3.3 Difratometria de raios-X do sistema vítreo GLSC aumentando a concentração de CsCl (mol%).

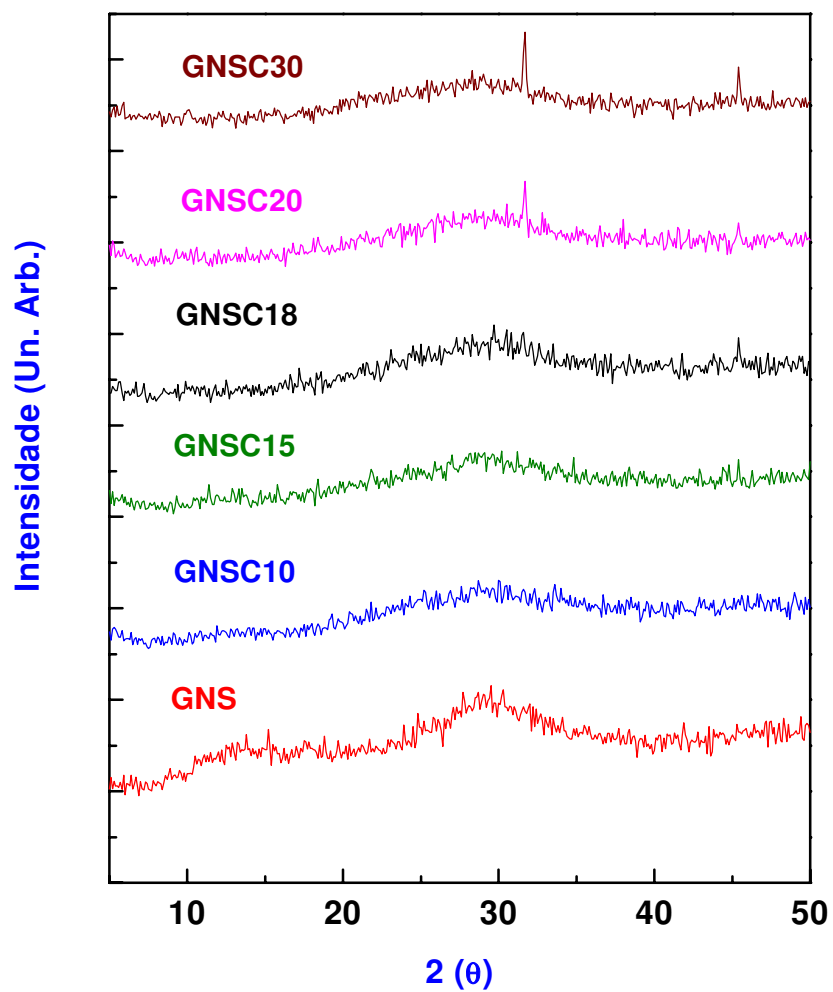


Figura 3.4 Difratométrias de raios-X do sistema vítreo GNSC aumentando a concentração de CsCl (mol %)

3.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

O Espalhamento Raman dos vidros GNSC e GLSC são ilustrados nas figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. Na tabela 3.1 ilustramos a designação e frequências das correspondentes bandas. O espectro Raman do vidro GNS apresenta dois tipos de modos: modo vibracional externo, cuja frequência é menor que 200 cm^{-1} e o modo vibracional interno cujas frequências estão situadas entre 200 e 500 cm^{-1} . Entre as vibrações externas podemos distinguir uma banda situada em 92 cm^{-1} que é atribuída ao modo translacional (T) do tetraedro Ga_4S , e a banda situada em 176 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação de tipo A_1 do tetraedro Ga_4S ($\delta - \text{Ga}_4\text{S}$). Em altas frequências observamos 4 bandas que estão relacionadas aos modos internos do tetraedro Ga_4S : (i) um ombro situado em 243 cm^{-1} (ii) banda situada em 269 cm^{-1} que é atribuída à vibração de ligação entre dois tetraedros compartilhados pela borda, i.e., a vibração dos átomos de S entre dois tetraedros conectados pela borda implica um pequeno deslocamento dos átomos do Ga, (iii) a banda intensa situada em 322 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento "*stretching*" do tetraedro Ga_4S compartilhado pela borda²; (iv) um ombro situado em 388 cm^{-1} atribuída aos modos de estiramento "*stretching*" de tetraedros compartilhados pela borda¹; e (v) banda situada em torno do pico 485 cm^{-1} pode ser interpretada usando o modelo da força central descrito por Sem and Thorpe².

O modelo molecular pode ser substituído pelo modelo de força central quando o ângulo de *bonding* θ entre Ga-S-Ga é igual ou menor que o ângulo crítico θ_c de 108° . Segundo Barnier¹, esta banda é o resultado da vibração de dois tetraedros Ga_4S conectados pelo átomo comum de S. Além disso, para altos conteúdos de átomos de Ga, os tetraedros são conectados pelas bordas, enquanto que, para baixos conteúdos de Ga (por exemplo 65%), ocorrem quebras das ligações S-S, então neste novo arranjo predominam os tetraedros GaS_4 compartilhados pelos vértices¹.

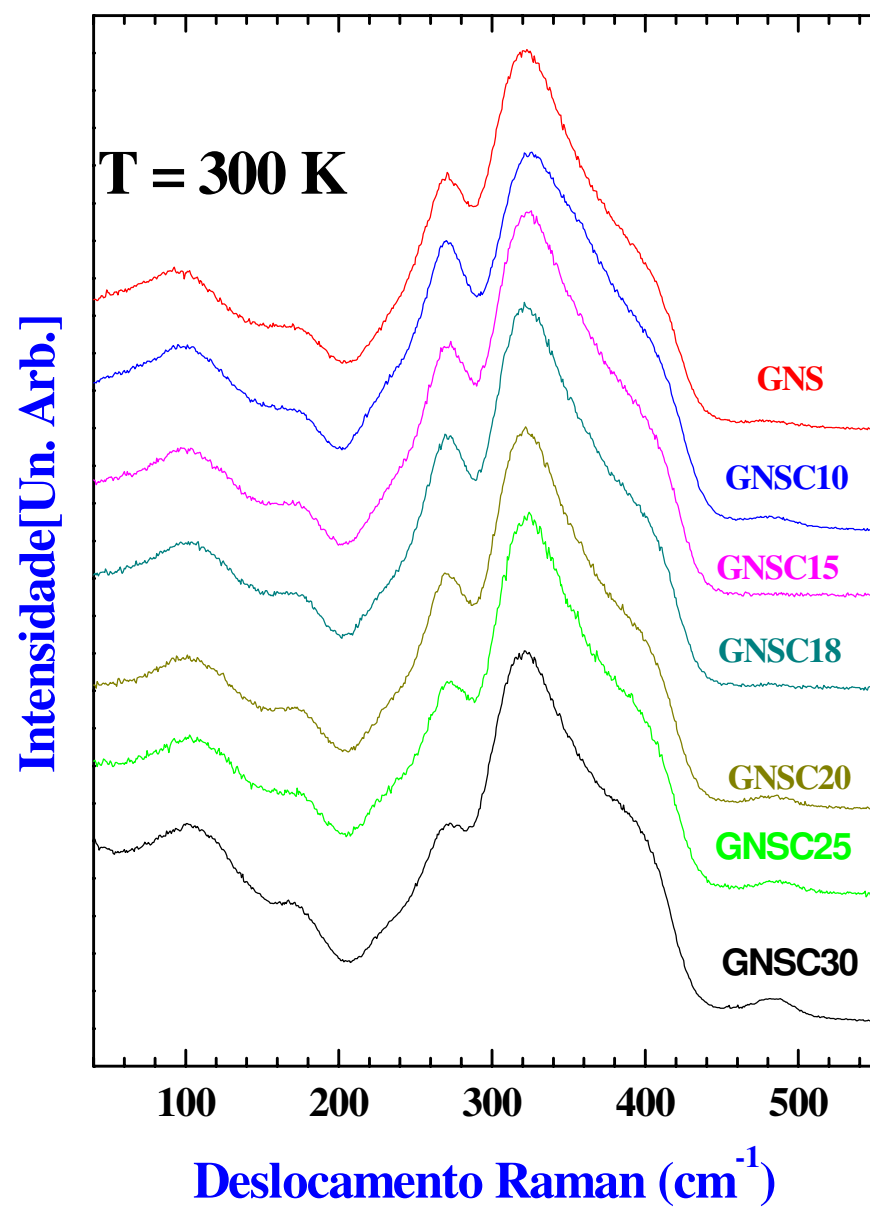


Fig. 3.5. Espectro de espalhamento Raman do sistema vítreo GNSC

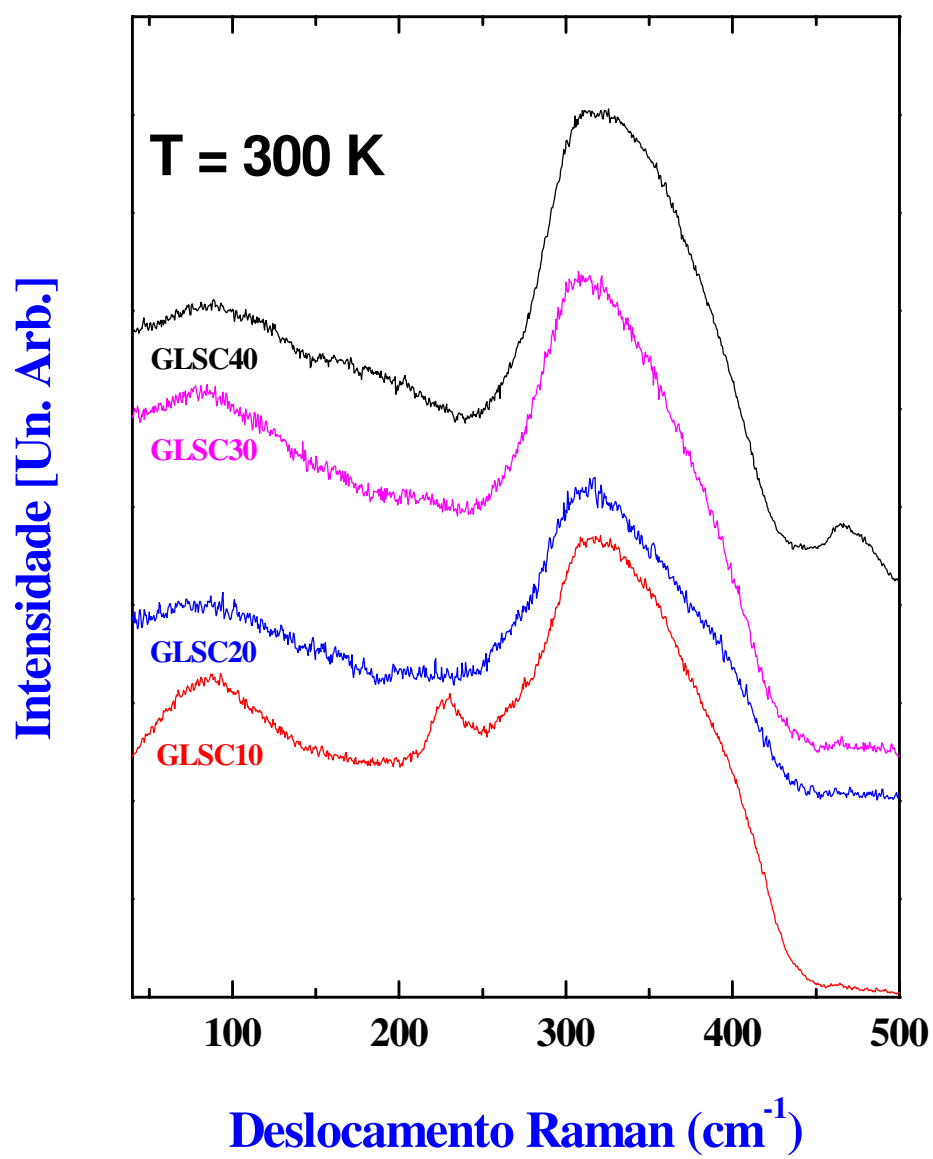


FIG. 3.6. Espectro de espalhamento Raman do sistema vítreo GLSC

Da figura 3.5 observamos que os espectros de Espalhamento Raman do sistema vítreo GNSC junto com vidro GNS, não mostram mudanças significativas com a adição de CsCl ao vidro GNS. Para ilustrar a qualidade do espectro deconvoluido, a Fig 3.7 mostra as funções gauseanas resultado da deconvolução e fitagem para as amostras com concentração 10 mol%.

Como observamos, a forma geral do espectro Raman não mostra uma mudança significativa quando adicionamos CsCl na estrutura vítrea. Para observar este fato com melhor visualização, cada espectro foi deconvoluido fazendo uso de sete funções Gaussianas.

Considerando esta deconvolução e a intensidade relativa integrada de cada banda montamos o gráfico da figura 3.8, que nos mostra esta intensidade em função da concentração de CsCl. Fazendo esta deconvolução, observamos que as intensidades relativas das bandas mostram algumas variações com a concentração de CsCl. Algumas bandas apresentam máximos ou mínimos em torno da concentração de 15 mol% de CsCl. Por exemplo, a banda mais intensa (banda V - modo stretching dos tetraedros de GaS_4) apresentam um máximo em 15 mol % de CsCl. Este comportamento poderia ser uma indicação de que para concentrações até 15 mol % de CsCl, os íons Cl quebram os tetraedros de GaS_4 formando Cl terminais, enquanto que para maiores concentrações o Cl entra na rede formando ligações Ga-Cl-Ga ligando os tetraedros conforme nos informa³.

O espectro de espalhamento Raman do sistema vítreo GLSC está ilustrado na Fig. 3.6, a designação e freqüência das correspondentes bandas são reportadas na tabela 3.1. Da mesma maneira que o sistema acima, não observamos diferenças fundamentais entre os espectros das diversas amostras. Podemos observar 4 bandas Raman em torno de 81, 229, 323 e 474 cm^{-1} . A primeira banda é característica de amostra no estado vítreo e recebe o nome de pico boson, A banda em torno de 229 cm^{-1} é característica dos modos de estiramento de tetraedros de GaS_4 . A banda em torno de 323 cm^{-1} é atribuída ao modo *breathing*⁴ de tetraedros compartilhados pela borda. A última banda em torno de 474 cm^{-1} pode ser atribuída ao resultado da vibração de dois tetraedros conectados pelo átomo comum de S.

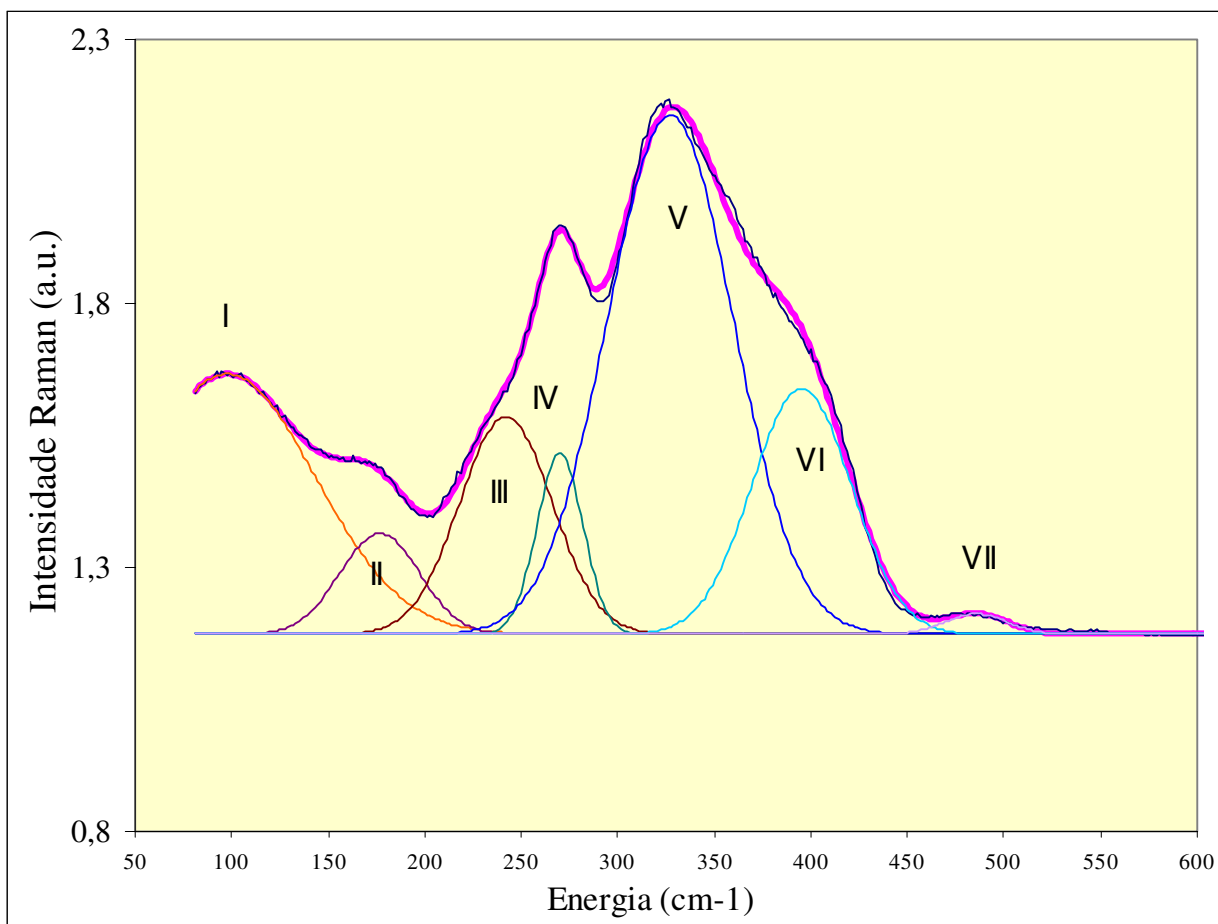


Fig. 3.7. Espectro de espalhamento Raman do vidro GNSC 10 (linha fina sólida). As linhas tracejadas finas mostram sete funções gaussianas resultantes da deconvolução do espectro e a linha cheia a fitagem "fitting".

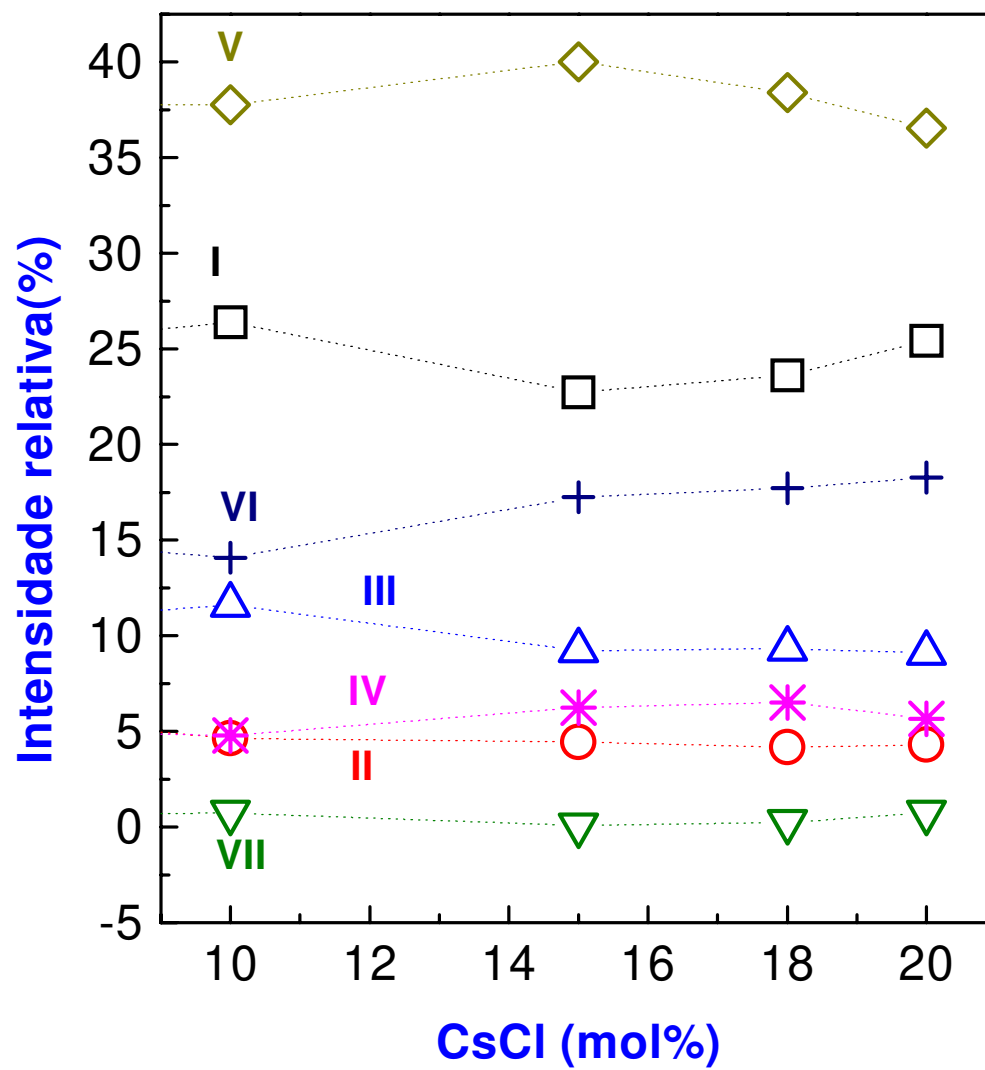


FIG.3.8. Intensidade relativa de cada banda (desde I ate VII) no espectro Raman em função do conteúdo de CsCl, para o sistema vítreo GNSC

Como podemos observar, semelhante ao sistema anterior, a forma geral do espectro Raman não mostra uma mudança significativa quando adicionamos CsCl na estrutura vítrea. Para observar este fato com melhor visualização, também realizamos a deconvolução de cada espectro fazendo uso de sete funções Gaussianas. Para ilustrar a qualidade do espectro deconvoluido, a figura 3.9 mostra as funções gauseanas resultado da deconvolução e fitagem para a amostra com concentração de 30 mol% de CsCl.

Considerando esta deconvolução e a intensidade relativa integrada de cada banda, montamos o gráfico da figura 3.10, que nos mostra esta intensidade em função da concentração de CsCl. Fazendo esta deconvolução, observamos que as intensidades relativas das bandas mostram algumas variações com a concentração de CsCl. Algumas bandas apresentam máximos ou mínimos em torno da concentração de 20 mol% de CsCl. Por exemplo, a banda mais intensa (banda V - modo stretching dos tetraedros de GaS_4) apresentam um máximo em 20 mol % de CsCl. Este comportamento poderia ser uma indicação de que para concentrações até 20 mol % de CsCl, os íons Cl quebram os tetraedros de GaS_4 formando Cl terminais, enquanto que para maiores concentrações o Cl entra na rede formando ligações Ga-Cl-Ga ligando os tetraedros³.

Entretanto, fica difícil com somente análises de espectroscopia Raman procurar revelar a estrutura real das ligações entre os íons de Ga, La, S e Cl na rede vítrea. Necessitamos realizar correlações com outros métodos de análise, por exemplo a espectroscopia infravermelho de pó.

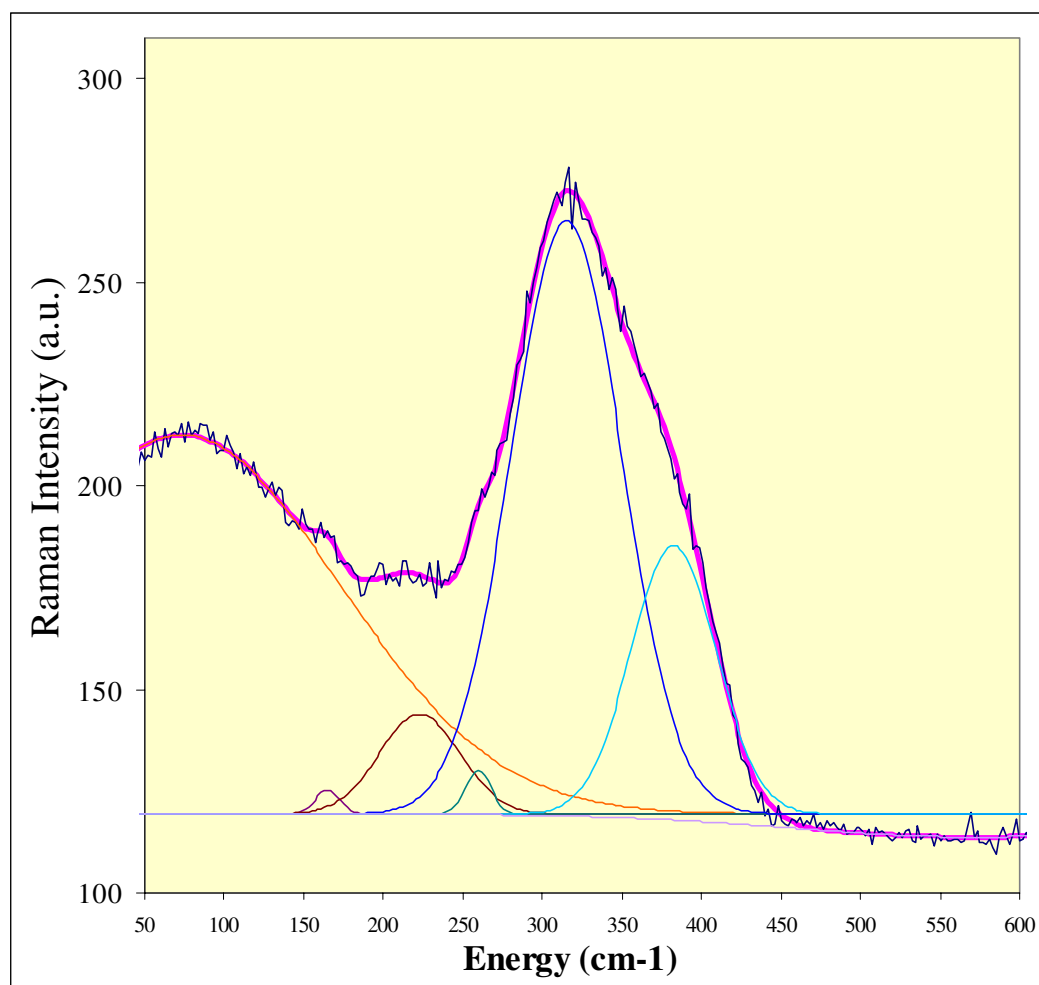


Fig. 3.9 Espectro de espalhamento Raman do vidro GLSC 30 (linha fina solidada). As linhas tracejadas mostram sete funções gaussianas resultantes da deconvolução do espectro e a linha cheia a fitagem "fitting".

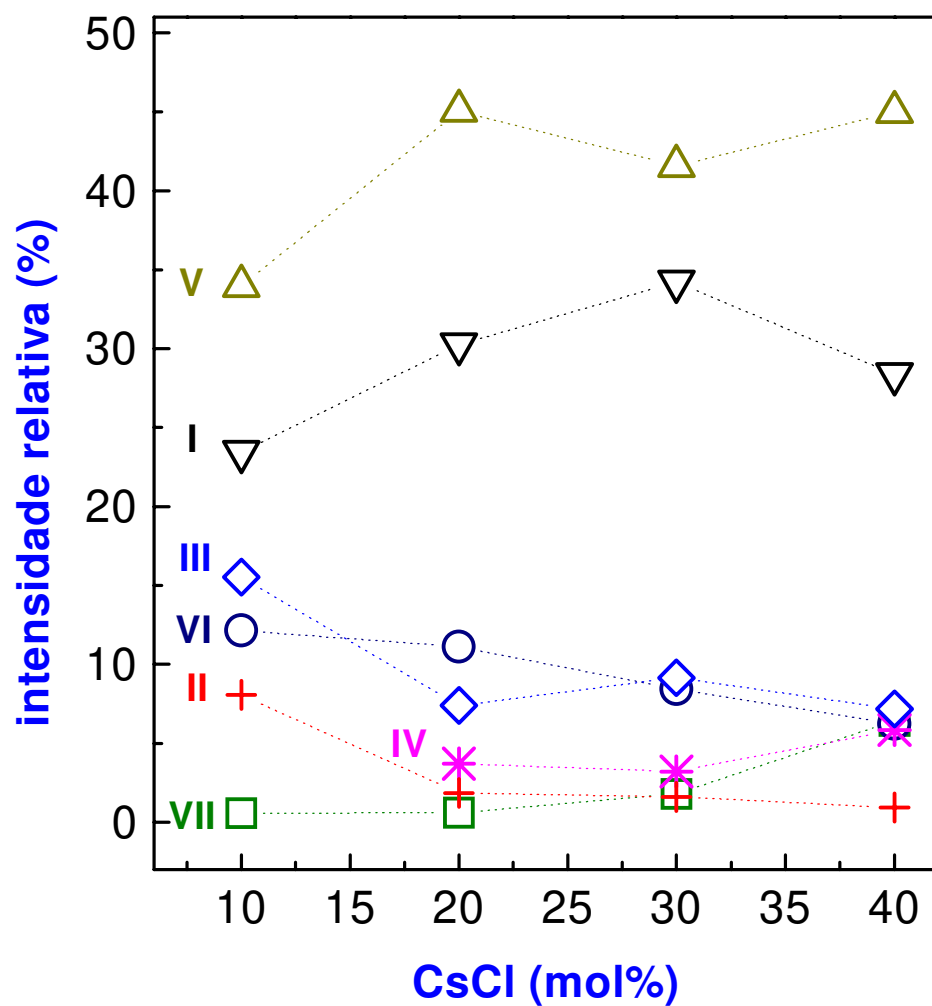


FIG.3.10. Intensidade relativa de cada banda (desde I ate VII) no espectro Raman em função do conteúdo de CsCl, para o sistema vítreo GLSC

GLSC ^a	GNSC ^a	GNS ^a	GNS(0.65) ^b	GNS(0.70) ^b	Ga ₂ Cl (fundido) ^c
81	99	92			96 vs ν_{12} rocking
					107 sh ν_7 wagging
			168 s	160	167 s ν_4 deformation
167	177	176		177	
			189 s		
			216 w	227 s	228 w ν_{15} symmetric twisting
229			231 w vs(GaS ₄)		
	240	243			
	269	269	264 m	269s ν (GaS ₄)	268v $\nu_9 \cdot 2=246$ rocking
323	323	322	320 vs (GaS ₄)	320 vs (GaS ₄)	321 ms ν_3 ring in-plane bend
			342 vs (GaS ₄)		342 ms ν_2 ring breathing
			360 s		
392	387	388	378 s	391 s	
			400 s	400 s	412 vs ν_1 symmetric stretching
474			469 m		464 m ν_{11} antisymmetric stretching
	485	485		480v (Ga-S-Ga)	

Tabela 3.1 Freqüências (em cm⁻¹) e intensidades das bandas do espectro Raman, vs=muito forte, m=medio, w=fraco, s=ombro. a). nosso vidros, b) referencia (1) c) referencia (4)

3.2.3 Espectroscopia Infravermelho de Pó

Diferentemente da espectroscopia Raman, a espectroscopia Infravermelho de pó foi capaz de revelar a presença de bandas assinaladas com vibrações Ga-Cl, indicativo de que os modos de vibração desta espécie são ativos, conforme podemos observar nas figuras 3.11 e 3.12 que ilustram os espectros infravermelho de pó para os sistemas vítreos GLSC e GNSC, respectivamente. Observamos as absorções na região de 200 - 400 cm⁻¹. As bandas situadas em 356, 347, 349 e 343 cm⁻¹ nos vidros GLS, GLSC40, GNS e GNSC15 respectivamente, correspondem as vibrações das ligações ν(Ga-S). As bandas situadas em 317 e 320 cm⁻¹ nos vidros GLSC40 e GNSC15 respectivamente corresponde as vibrações das ligações ν(Ga-Cl).

Estes resultados estão baseados na utilização da fórmula conhecida que relaciona as frequências de vibração, a intensidade da força de ligação e a massa reduzida entre o Ga e o Cl, Ga e o S e o La e S, isto é^{5,6,7,8}:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

onde ν é a frequência de vibração do correspondente modo ativo de vibração, k é a força restauradora constante elástica e μ é a massa reduzida, dada pela expressão:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.2)$$

e m₁ e m₂ são as massas dos respectivos íons que se apresentam na ligação, isto é o Ga e o Cl, Ga e S e La e S, respectivamente.

k pode ser encontrado da seguinte expressão:

$$k = 5.28 \times N \left(\frac{\chi_1 \chi_2}{d^2} \right)^{3/4} + 30 Nm^{-1} \quad (3.3)$$

onde χ_1 e χ_2 são as eletronegatividades dadas em eV dos íons que participam da ligação, d é a distância entre os íons que participam da ligação dada em nm, N é a ordem da ligação que no caso de ligações covalentes entre orbitais sp^3 é igual a 1.

Ligação	Massa reduzida (10^{-26} kg U $^{-1}$)	Comprimento da ligação (nm)	Força (Nm $^{-1}$)	Número de onda experimental (cm $^{-1}$)	Número de onda teórico (cm $^{-1}$)	Comprimento de onda (μ m)
Ga - Cl	3.92	2.02	202	320 ± 2	375	26.25
Ga - S	3.66	2.227	183	356 ± 2	360	26.67
La - S	4.34	2.292	129	263 ± 2	250	34.60

Tabela 3.2 Comparação da posição das bandas infravermelho teóricas com as experimentais.

Observando a tabela 3.2 notamos que os valores teóricos de $\bar{\nu}$ e os valores experimentais concordam razoavelmente.

A avaliação precisa destas frequências em sistemas vítreos torna-se extremamente difícil devido a perturbações provocadas pela influência de vários outros constituintes da estrutura vítrea, entretanto, pela primeira vez, segundo nossos estudos, conseguiu-se detectar estas bandas e, pelos nossos cálculos, realmente representam as vibrações dos modos ativos das ligações Ga-Cl.

A banda situada em 263 cm^{-1} nos vidros GLS e GLSC40 respectivamente correspondem as vibrações das ligações $\nu(\text{La-S})$

Como observamos, o espectro infravermelho nos dá a informação da presença da ligação Cl-Ga quando acrescentamos CsCl aos sistemas vítreos GLS e GNS, entretanto, ainda não podemos dizer nada sobre as características quantitativas de quanto destas ligações estão presentes. Necessitamos de outra ferramenta analítica que nos possa dar esta informação. Uma ferramenta analítica que realiza análise de curto alcance e que pode nos dar esta contribuição, vem a ser a Espectroscopia de Absorção de Raio-X por luz síncrotron.

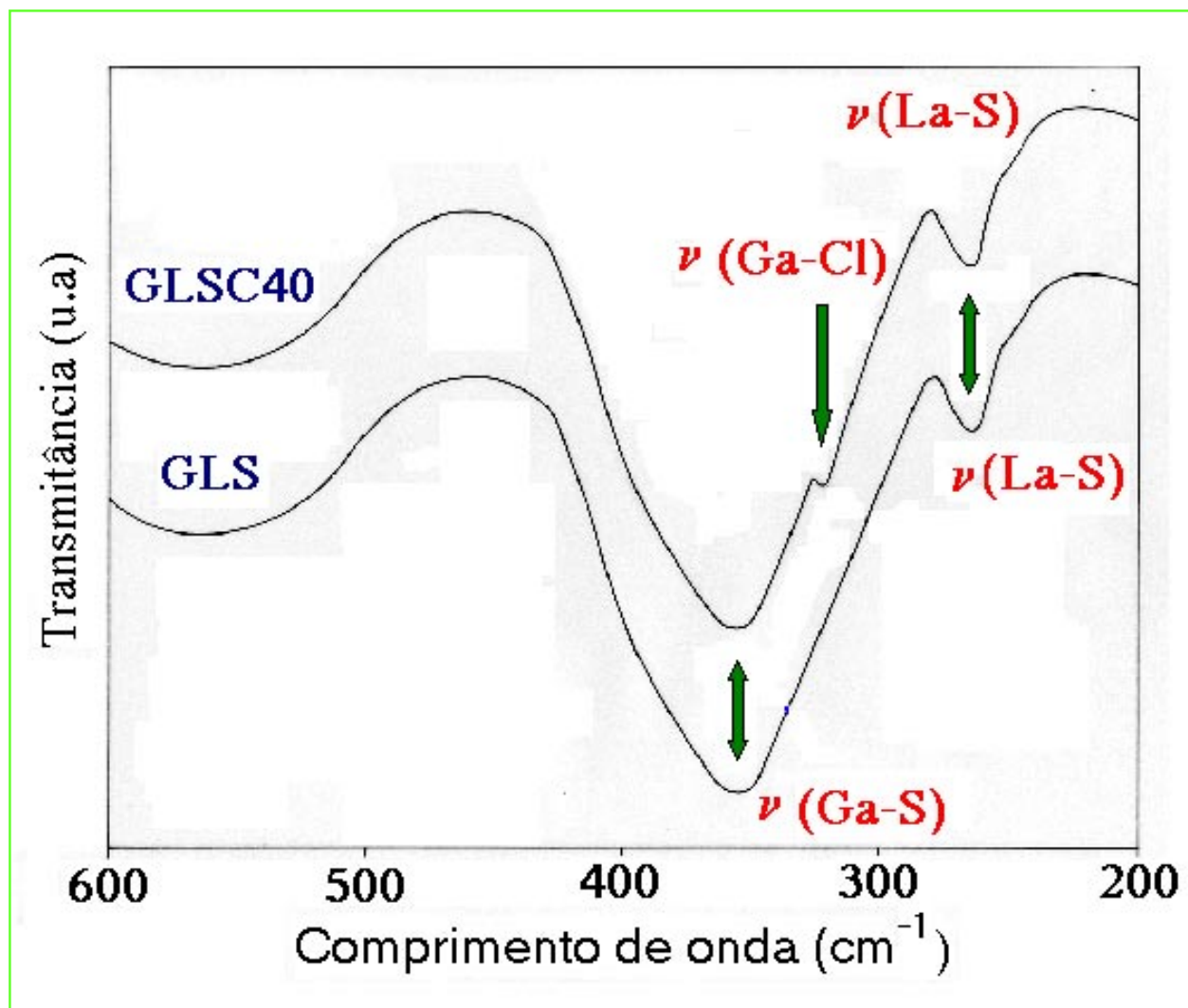


Fig. 3.11 Espectro infravermelho de pó para amostras dos vidros GLSC40 e GLS

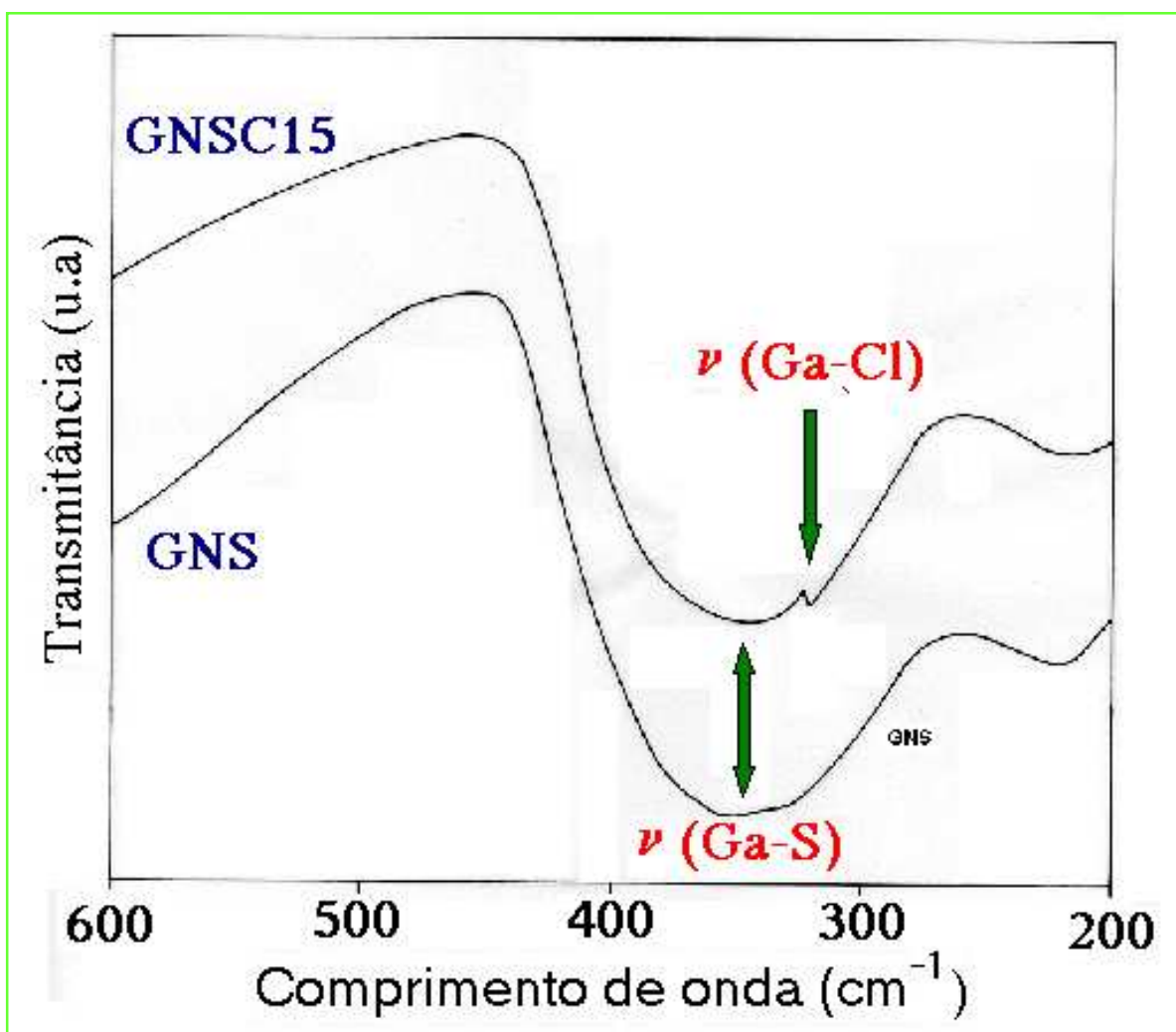


Fig. 3.12 Espectro infravermelho de pó para amostras dos vidros GNSC 15 e GNS

3.2.4 Aproximação Estrutural por Espectroscopia de Absorção de Raio-X Para o Sistema Vítreo GLSC

A Espectroscopia de absorção de Raio-X (XAS), é uma técnica que nos dá informações quantitativas sobre o meio ambiente de um elemento químico em uma determinada matriz^{9,10}. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para estudar a modificação da estrutura local dos átomos de Ga nos sistemas vítreos GLSC, conforme variamos a concentração de CsCl. O propósito de usar esta técnica foi investigar a existência da presença das ligações de Ga-Cl e da possível alteração na ligação dos poliedros de GaS_4 entre os vidros GLS e GLSC. Como o número atômico do Cl e S são próximos, a amplitude do retoespalhamento e a fase são muito próximas^{11,12}. Espera-se produzir uma pequena modificação no sinal de EXAFS na borda de gálio, quando ocorrer a substituição de um átomo de Cl por outro átomo de S. Foi necessário fazer uso de medidas em baixas temperaturas para obter resultados conclusivos na borda de gálio. Além disso, foram realizadas medidas na borda do cloro nos sistemas vítreos GLSC para avaliar se ocorre ou não a formação das ligações de Ga-Cl.

Em primeira observação notamos que o espectro XAS (EXAFS e XANES) das amostras GLS e GLSC na borda de gálio são similares, conforme ilustram as fig. 3.13 e fig. 3.14. Realizamos comparações em diferentes temperaturas entre 300 K e 9 K das medidas na borda de gálio conforme ilustra a fig. 3.15. Pode-se observar que não existem diferenças relevantes entre os sinais EXAFS nestas diferentes temperaturas, indicando que nos vidros GLSC não ocorrem mudanças estruturais como esperaríamos (quando ocorrem transição de fase ou cristalização) com a diminuição de temperatura. Isto permite realizar a aproximação estrutural exata sobre estes vidros em nível local ou em curto alcance.

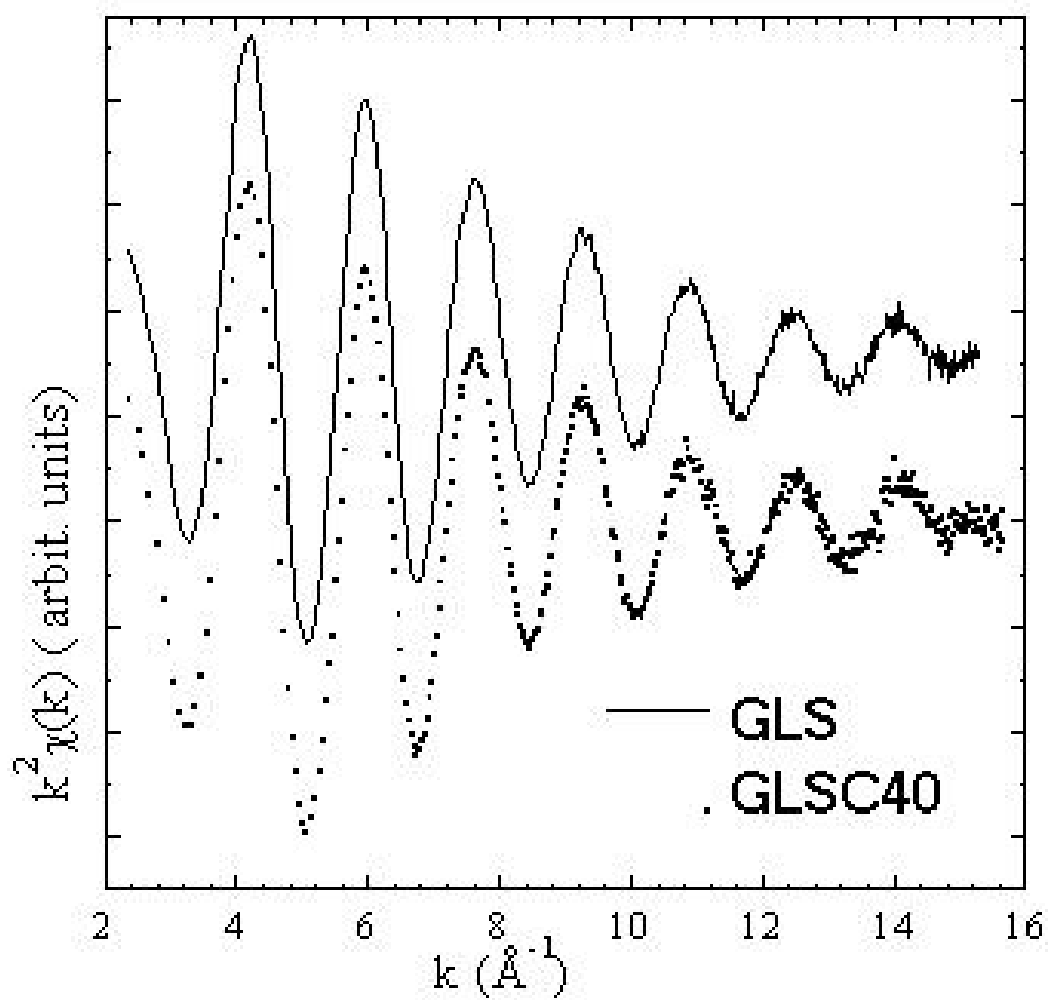


Fig.3.13. Sinal EXAFS na borda do gálio do vidro GLS e o vidro GLSC40 correspondente a transformada de Fourier

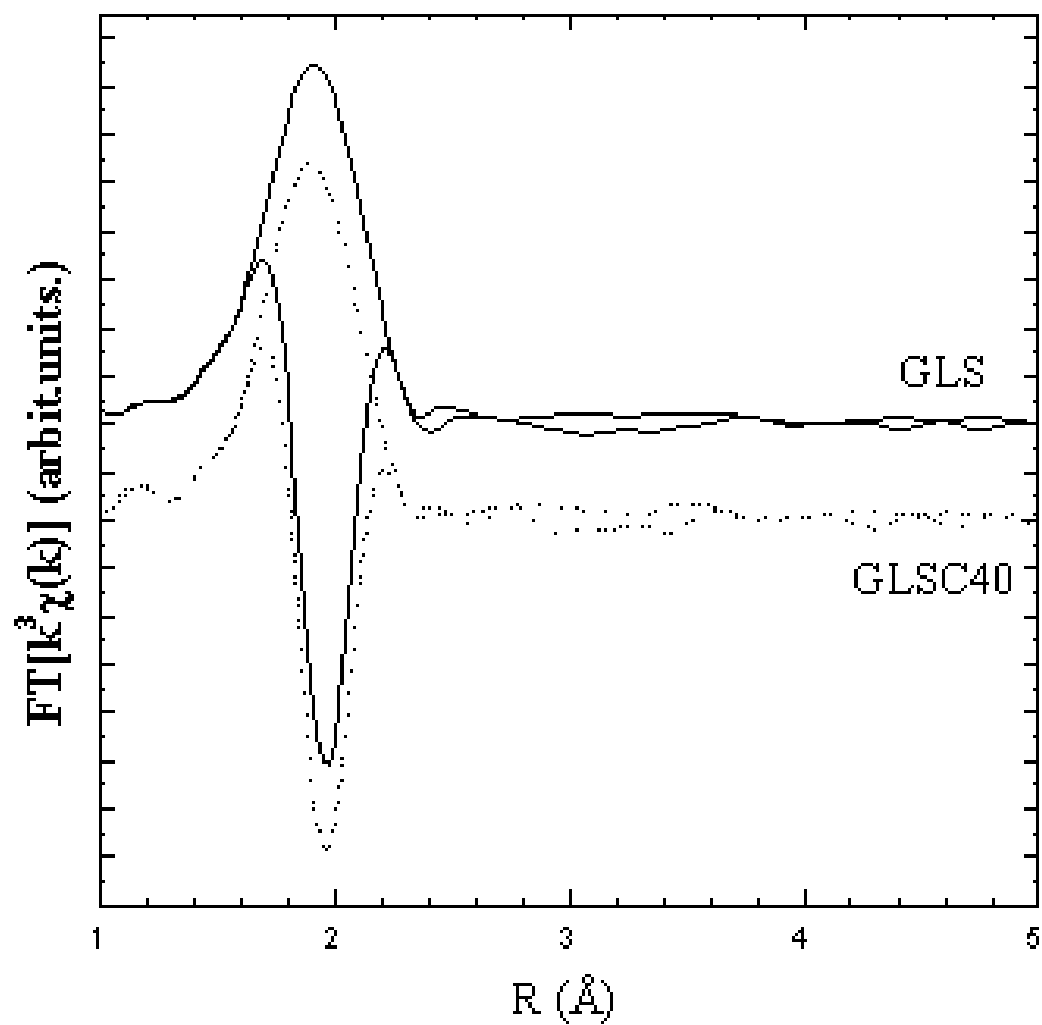


Fig. 3.14. Sinal EXAFS na borda do gálio em vidros GLS E GLSC40 correspondente a transformada de Fourier, levando em conta somente a contribuição da primeira camada de coordenação.

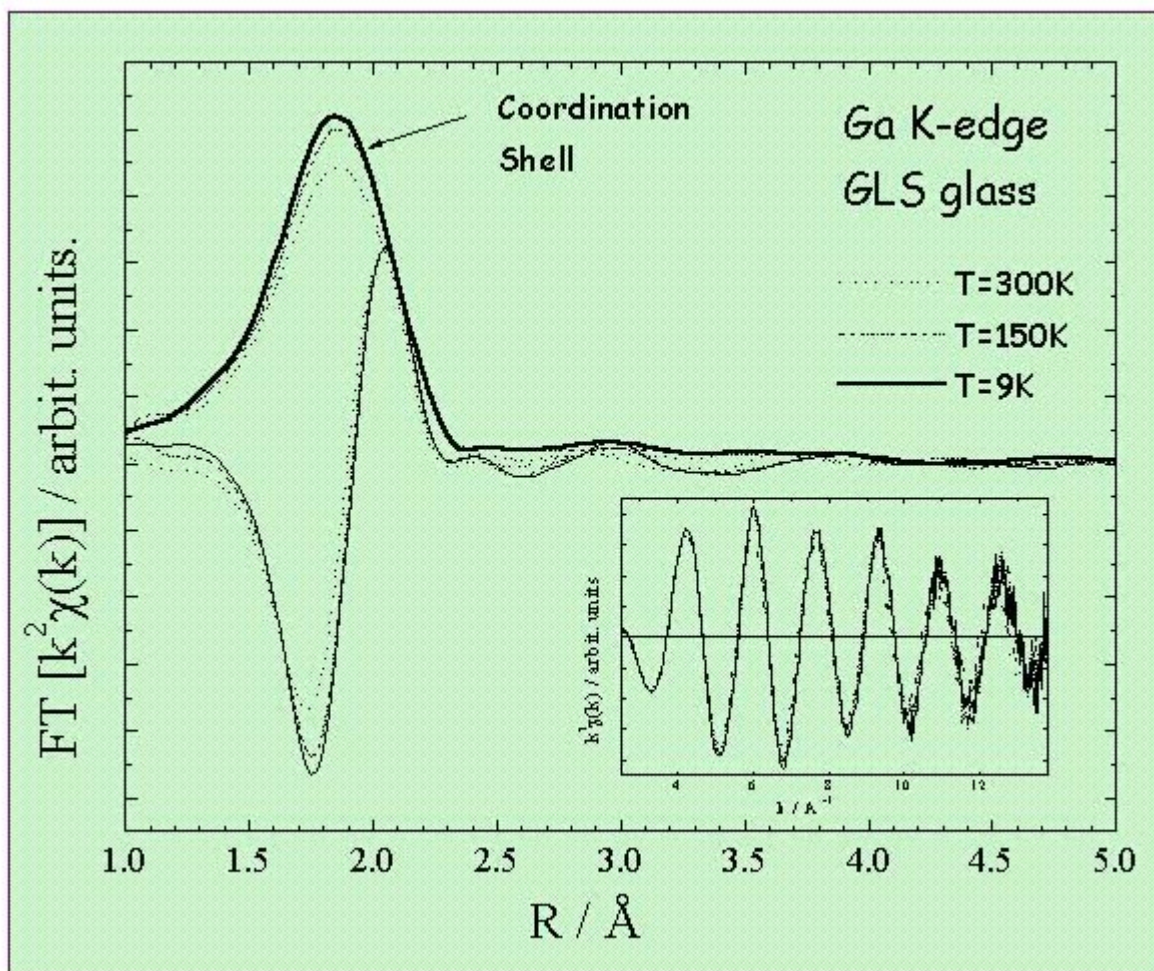


Fig. 3.15. Transformada de Fourier do sinal EXAFS, para o vidro GLS nas temperaturas de 300K, 150K e 9K. A figura inserida: corresponde a parte k^3 do sinal EXAFS.

Observamos também que para a temperatura de 9K, o sinal EXAFS na borda de gálio é quase limitado pela contribuição da primeira camada de coordenação. O sinal desta camada foi fitado usando a amplitude teórica e o deslocamento de fase. Com isto, observou-se que o número de coordenação é da ordem de 4 com um fator de amplitude de redução $S_0^2 = 1$. Os resultados dos ajustes do sinal EXAFS para a primeira coordenação esférica são idênticos para todas as amostras GLSC em 9 K: 4 átomos de enxofre a uma distância de $2.26 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (tabela 3.3), com uma limitada desordem estrutural ($\sigma^2 = 0.07 \text{ \AA}^2$). Pode ser observado na temperatura ambiente que não existe contribuição dos vizinhos mais distantes da primeira camada de coordenação.

	N	R (Å)	$\sigma(\text{Å})$	ΔE_0 (eV)	X^2
GLS	4.0 ± 0.2	2.260 ± 0.03	0.06 ± 0.02	2.9 ± 0.6	4.
GLSC20	4.1 ± 0.3	2.262 ± 0.03	0.07 ± 0.02	3.2 ± 0.6	3.
GLSC40	4.0 ± 0.2	2.257 ± 0.03	0.06 ± 0.02	3.2 ± 0.6	6.

Tabela 3.3. Parâmetro estrutural relacionado à camada de coordenação de enxofre em volta de gálio no sistema vítreo GLSC. Número de vizinhos (N), distância (R), fator de Debye Waller (σ^2), deslocamento de energia (ΔE_0) e o ajuste (X^2)

Das análises EXAFS, conferimos que sempre observamos a mesma camada de coordenação: 4 átomos de enxofre em 2.26 Å , ver na tabela 3.4, onde N: Número de vizinhos, R: distância, σ : fator de Debye Waller, ΔE_0 : deslocamento de energia, χ^2

Por sua vez as medidas na borda-K do Cl, nos indicou que a concentração em massa do Cl nas amostras GLSC está compreendida entre 2% (GLSC10) e 5% (GLSC40) em peso. Convém salientar que análises qualitativas dos dados de XANES de todas as amostras GLSC também foram idênticos, com algum ruído experimental. O fato mais importante aqui é que são muito semelhantes ao composto de referência CsCl, conforme ilustra a fig. 3.16.

Como podemos observar, e isto é um fator muito importante, na borda-K de Cl, o espectro XANES das amostras GLSC não mostram nenhuma diferença entre si e são parecidos ao composto de referência CsCl como se observa na figura 3.16. Pelas medidas de XAS é observado que a estrutura local dos vidros GLS e sistemas vítreos GLSC são parecidos. Não há evidência de substituição de átomos de Cl por S na coordenação tetraedral em volta dos átomos de gálio. Se as ligações covalentes Ga-S fossem substituídas pelas ligações covalentes Ga-Cl, o resultado da distância Ga-Cl poderia ser aproximadamente estimado devido a diferença dos raios covalentes atômicos de Cl e S (respectivamente: 1.04 e 0.99 Å). Neste caso a distância seria próximo de 2.2 Å.

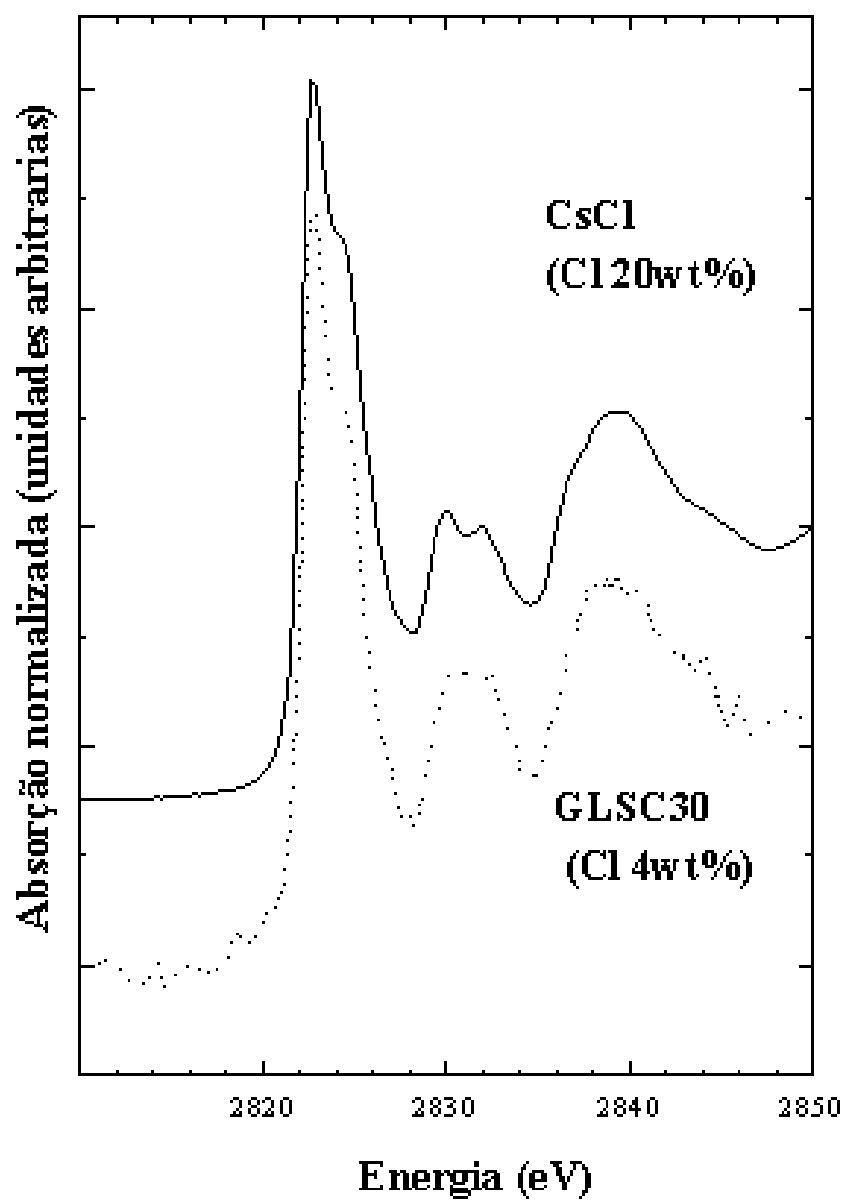


Fig. 3.16. Espectro XANES da borda-K CL em vidro GLSC30 e do CsCl cristalino.

Os espectros XANES são parecidos. Isto é uma forte indicação de que mais de 80 % dos átomos de cloro no vidro GLSC30 são ligados aos átomos de Cs.

Realizamos simulações para observar se ocorria diversas substituições do S pelo Cl, e para nosso espanto, observamos que somente ocorre uma substituição de 1 átomo de cloro por cada 10 átomos de enxofre. Então podemos deduzir que a substituição da ligação Ga-S por uma Ga-Cl é limitada para uma menor parte de átomos de Cl.

Para medidas de baixas temperaturas, uma pequena contribuição dos vizinhos acima da primeira camada de coordenação é observada em todas as amostras, conforme ilustra a fig 3.15. Se este sinal é devido a contribuição dos vizinhos mais próximos da segunda camada de coordenação aos átomos de gálio e, considerando que o termo da fase total devido ao par Ga-Ga é sempre linear nesta faixa⁷, podemos facilmente deduzir uma distância Ga-Ga de 3.5 ± 0.1 Å. Esta distância pode ser comparada à distância Ga-Ga nos compostos de enxofre e gálio¹². A distância Ga-Ga situa-se em torno de 3.16Å quando os tetraedros são ligados pelas bordas e, em torno de 3.6Å, quando os mesmos são ligados pelas esquinas. Com isto concluímos que os poliedros GaS_4 são ligados pelas esquinas neste sistema vítreo. Devemos lembrar que em um estudo prévio por EXAFS em vidros Ga-Ge-S¹³, Loireau-Lozach reportou ligações pelas esquinas de Ga-Ge. Neste trabalho, a pequena intensidade relativa da contribuição dos vizinhos mais próximos foi a responsável pela distribuição da interação. A contribuição da segunda camada de coordenação do átomo de Ga é também idêntica em todos os sistemas vítreos GLSC. A incorporação de CsCl no vidro GLS não altera significativamente o ambiente local tetraedral dos átomos de gálio, nem a ordem de médio alcance na organização da rede vítrea baseada no átomos de Ga, diferentemente do observado por Benazeth et al¹⁴. Para medidas em baixas temperaturas foi observado que não tem ordem estrutural após a primeira camada de coordenação. A inclusão de CsCl no vidro GLS não altera significativamente a conectividade da rede do vidro. Não são observadas interações da ordem de médio alcance, diferentemente do encontrado por Loireau-Lozach em vidros

GLS¹³. Um mecanismo de *cluster* envolvido nas interações Ga-Ga pode ser excluído como nos vidros GLS e GLSC.

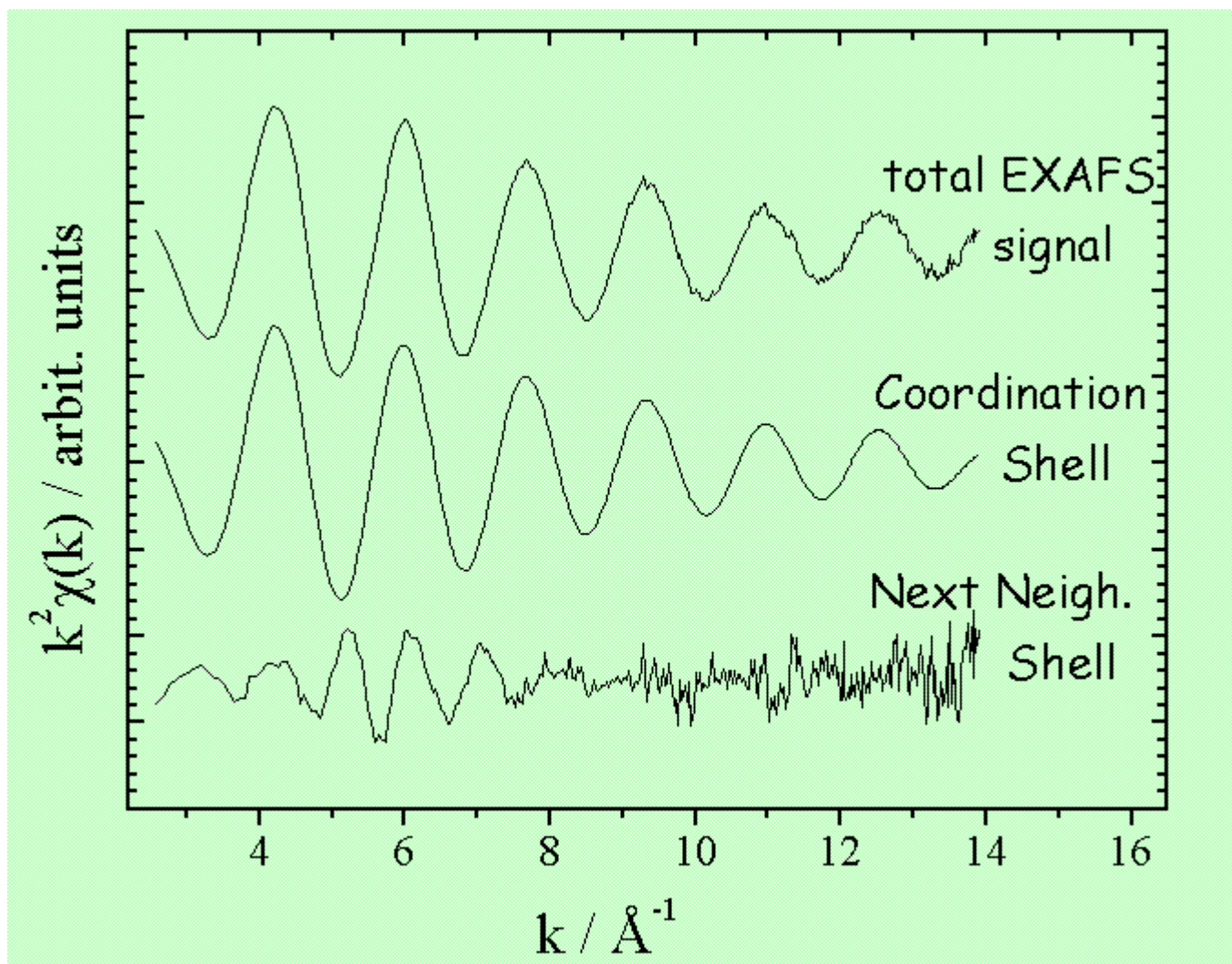


Fig. 3.17. Contribuições para o sinal EXAFS do vidro GLS na temperatura de 9K
a) Sinal EXAFS total, b) 1ª Camada de coordenação do enxofre obtido pelo ajuste
c) Sinal restante, correspondente a 2ª camada de coordenação

3.2.5 Densidade

Sistema GLSC

Quando variamos a concentração de CsCl neste sistema, mantendo fixa a concentração de La_2S_3 , a densidade do sistema começa a aumentar. É o que podemos confirmar na figura 3.18.

Sistema GNSC

Quando variamos a concentração de CsCl neste sistema, mantendo fixa a concentração de Na_2S , a densidade do sistema não sofre muita variação. É o que podemos observar na figura 3.19.

3.2.6 Índice de refração

O índice de refração linear é um parâmetro físico muito importante. O conhecimento do índice de refração de um material óptico, medido com grande precisão, é indispensável para conhecer, por exemplo, a abertura numérica de uma fibra óptica, o caminho óptico e a dispersão material do vidro. Sabemos que o espectro eletrônico das amostras do sistema vítreo GLSC e GNSC apresenta enorme janela de transmissão (600-3000nm), indicando que este sistema vítreo apresenta grandes potencialidades para ser aplicado em dispositivos, tanto na região UV-Vis como na região próxima IR. Como não observamos nenhuma absorção extra em toda a extensão do espectro eletrônico, então podemos aplicar a análise dada a seguir:

O índice de refração para estes dois sistemas vítreos foi medido na região de 630nm até 1750 nm através de um elipsômetro óptico Rudolf Null e, como fonte de luz, se usou lâmpada de tungstênio de 150 W.

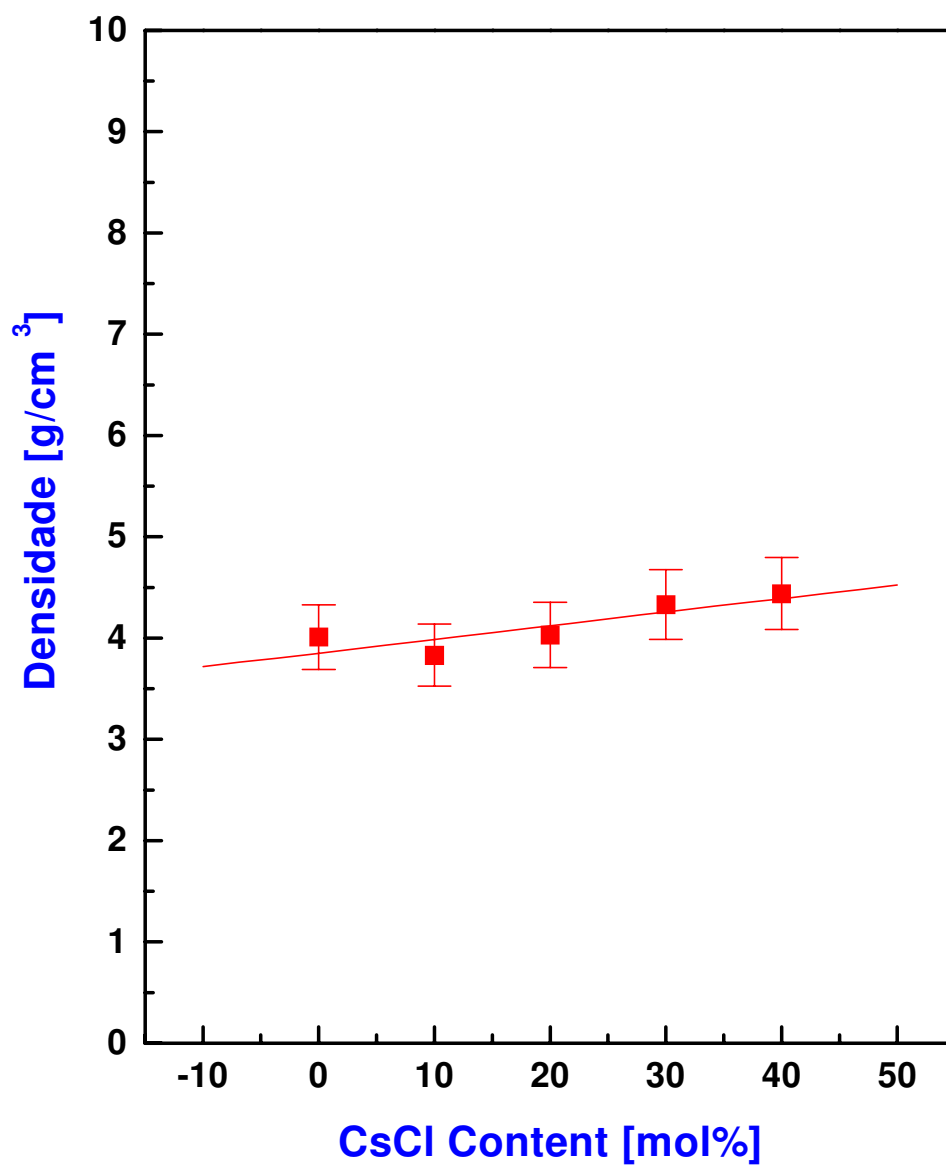


Fig. 3.18. Densidade do sistema vítreo GLSC

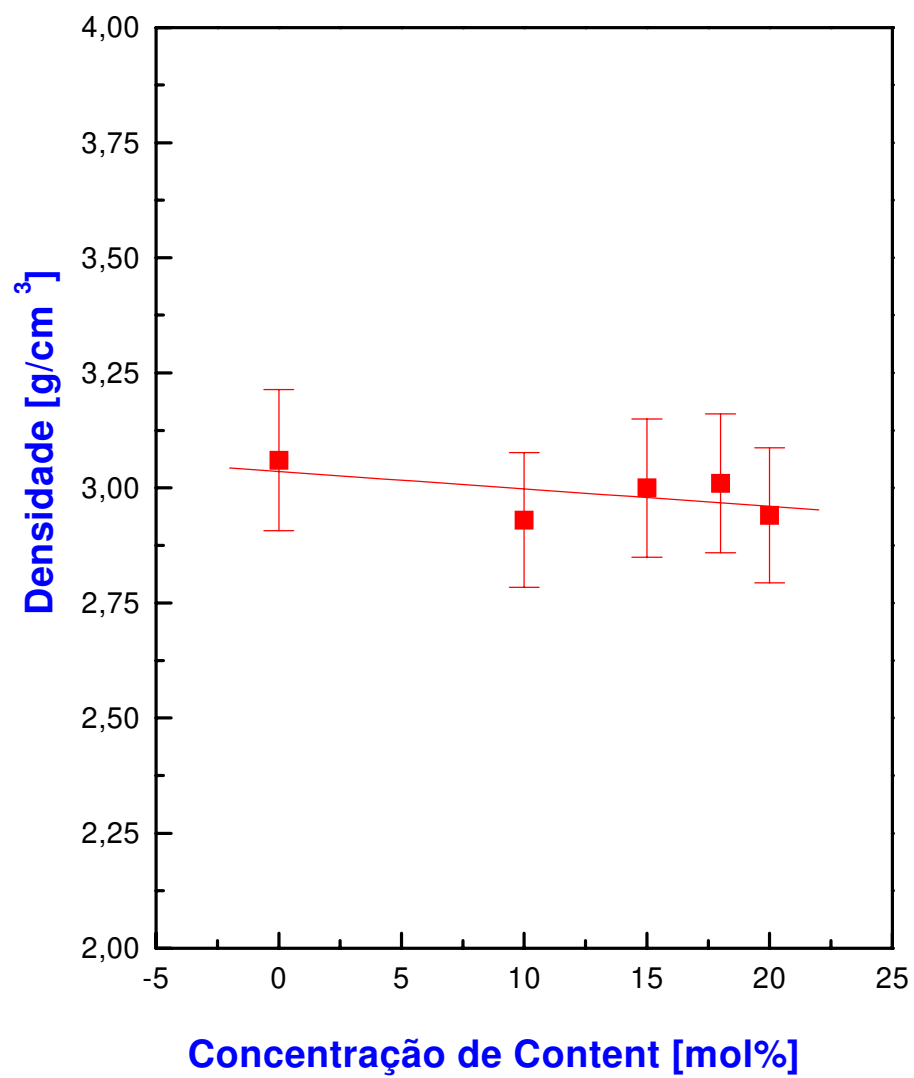


Fig. 3.19. Densidade do sistema vítreo GNSC

Logo podemos ajustar pela “fitagem” os dados da curva de dispersão de índice encontrados pelo elipsômetro utilizando a equação de dispersão de Wemple¹⁵ eq.3.4 e conhecer os parâmetros de Sellmeier para cada sistema vítreo.

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_o}{E_o^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad (3.4)$$

onde: E_o energia de um oscilador simples (ou a média do gap de energia Eletrônica). E_d energia de dispersão é uma medida da intensidade da transição interbanda óptica. E_l intensidade do oscilador da rede.

Para $E_o \gg E$: Construimos o gráfico $n^2 - 1$ versus $1/E^2$ e obtivemos o valor de E_l da inclinação da mesma. Da interseção com o eixo das ordenadas para $1/E^2 = 0$ obtivemos os valores de E_d / E_o ¹⁶,

Para $E \gg E_l$: Tem sido mostrado^{17,18,19} que na região de curtos comprimentos de onda o termo da rede pode ser desprezível na equação 3.4.

Construímos o gráfico $1/n^2 - 1$ versus E^2 , obtendo uma reta, cuja inclinação nos dá o valor $1/E_o E_d$. Com ajuda dos dois gráficos encontrarmos os parâmetros de Sellmeier¹⁵

Os valores encontrados para os três parâmetros E_o , E_d e E_l (conhecidos como parâmetros de Sellmeier) dos sistemas vítreos GLSC E GNSC são apresentados na tabela 3.4.

Com estes dados e levando para a equação geral de Wemple eq. 3.4, encontramos a dispersão do índice de refração para estes sistemas vítreos.

Para o sistema vítreo GNSC, o índice de refração aumenta com o aumento da concentração de CsCl como mostra a figura 3.20. Este comportamento é devido à presença dos ion Cs^+ na rede vítrea que possui maior polarizibilidade que os ions de Na^+ . Os valores do índice de refração para este sistema vítreo são muito maiores que os valores correspondentes aos vidros de sílica ou BK7, os quais aumentam a não linearidade óptica.

Sistema vítreo	E_o (eV)	E_d (eV)	E_i (eV)	λ_o [μm]
GLS	$3,8 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,1$
GLSC10	$4,4 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$6,5 \pm 0,1$
GLSC20	$4,2 \pm 0,1$	$16,7 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$5,9 \pm 0,1$
GLSC30	$4,3 \pm 0,1$	$18,2 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,1$
GLSC40	$4,9 \pm 0,1$	$21,9 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,1$
GNS	$2,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,01$	$2,8 \pm 0,1$
GNSC10	$2,1 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,01$	$3,0 \pm 0,1$
GNSC15	$2,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,01$	$2,8 \pm 0,1$
GNSC20	$2,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,01$	$2,7 \pm 0,1$

Tabela 3.4. Parâmetros de Sellmeier e comprimento de onda de corte onde $M(\lambda)$ se anula

Para o sistema vítreo GLSC o índice refração tem o mesmo comportamento com a densidade, aumenta quando aumentamos a concentração do CsCl como mostra a figura 3.21. O índice de refração é maior (3.2-2.2) que a sílica.

As figuras 3.20 e 3.21 ilustram este perfil de índice, podendo-se observar os altos valores dos índices de refração linear, especialmente para o sistema vítreo GLSC, indicativo de que este sistema vítreo deve apresentar altas propriedades ópticas não lineares.

O conhecimento dos parâmetros de Sellmeier E_o , E_d e E_i permite determinar a dispersão material que é dada pela equação:

$$M = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d \lambda^2} \quad (3.5)$$

onde M = dispersão material dada em pseg/nm.Km, λ o comprimento de onda da luz no vácuo, n o índice de refração linear e c a velocidade da luz no vácuo.

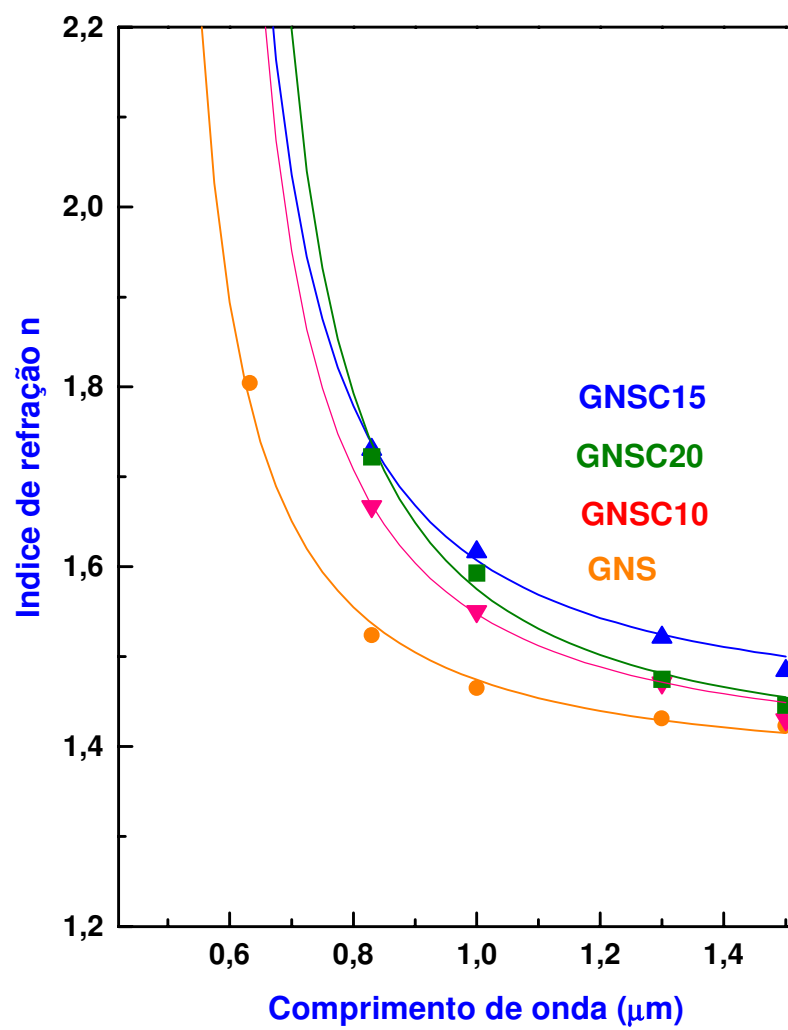


Figura 3.20. Índice de refração linear para o sistema vítreo GNSC

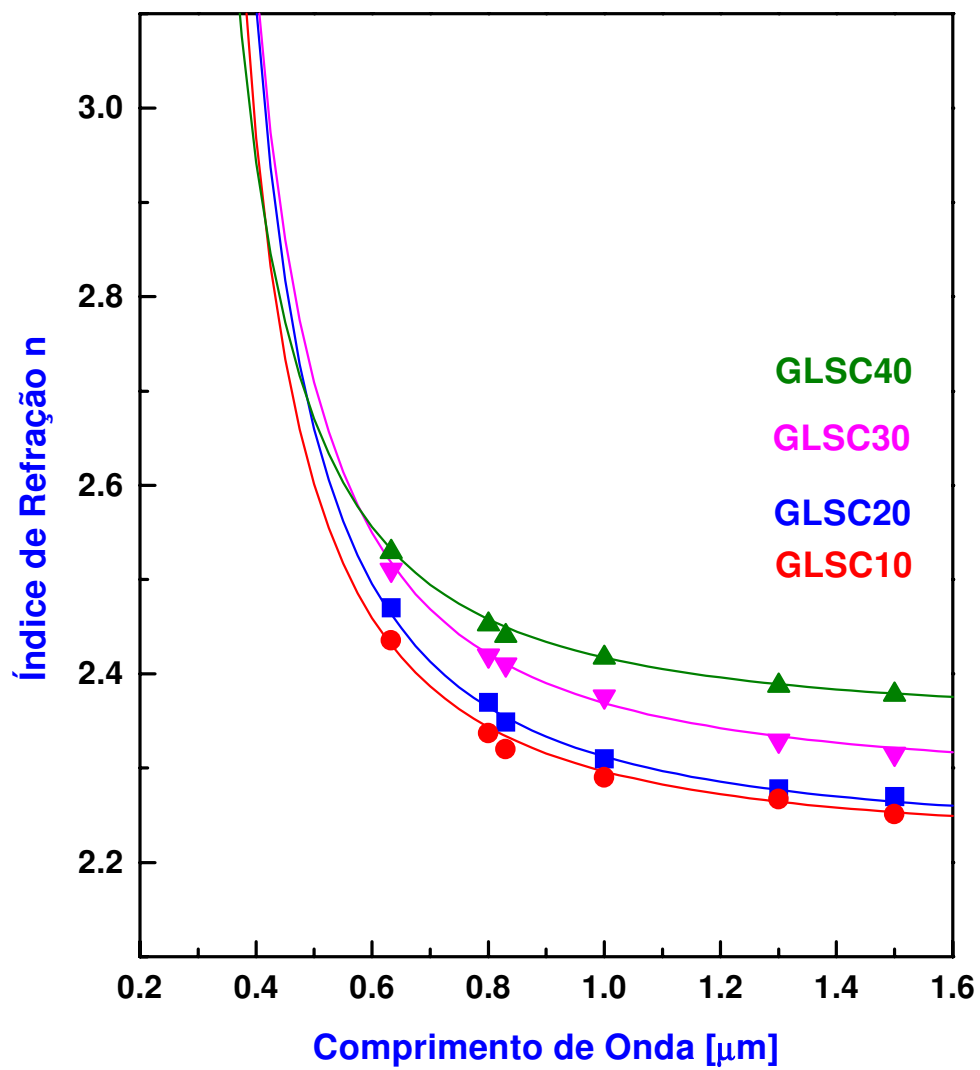


Figura 3.21. Índice de refração linear para o sistema vítreo GLSC

Em geral $M(\lambda)$ diminui rapidamente na região infravermelha do espectro, onde ocorre o comprimento de onda de corte λ_o , definido como o ponto em que $M(\lambda)$ se anula, sendo, portanto, um parâmetro extremamente importante para a fabricação de fibras ópticas de um determinado vidro.

No formalismo de Wemple¹⁵, o conhecimento dos três parâmetros de Sellmeier, é suficiente para se conhecer a dispersão material e o comprimento de onda de corte.

Diferenciando a equação 3.4 e levando para a equação 3.5, obtemos uma expressão para $M(\lambda)$ que é função dos três parâmetros de Sellmeier, assim temos:

$$M(\lambda) = \frac{1.54 \times 10^4 (E_d / E_o^3)}{n \lambda^3} - \frac{2.17 \times 10^3 E_l^2 \lambda}{n} \quad (3.6)$$

e

$$\lambda_o = 1.63 \times \left(\frac{E_d}{E_o^3 E_l^2} \right)^{1/4} \quad (3.7)$$

Devemos lembrar que no modelo de Wemple¹⁵ o parâmetro de dispersão eletrônico E_d (análogo ao número de Abbe) pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$E_d = f n_e Z_A (N_A d^3) \quad (3.8)$$

onde o coeficiente f varia muito pouco numa grande quantidade de sólidos inorgânicos ($f = 4-5$ eV), n_e é igual ao número de elétrons de valência por ânion ($n_e = 8$); Z_A é a valência química formal do ânion (= 2 para íons S) e N_A é a densidade volumétrica dos ânions.

O fator estrutural adimensional $N_A d^3 = B$ varia de $(2)^{0.5}/2 = 0,707$ para esferas com empacotamento atômico completo até valores muito pequenos em estruturas abertas.

Por sua vez, a intensidade do oscilador da rede pode ser obtido da relação:

$$E_i = 0,86 Z_A \left(\frac{N_A}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

onde N_A mede-se em \AA^{-3} e μ representa a massa reduzida em u.m.a. Na equação acima, destaca-se a importância do parâmetro da valência do ânion e a massa reduzida sem necessitar de detalhes do espectro de fonons.

Com os valores dos parâmetros de Sellmeier para os sistemas vítreos GLSC e GNSC e com a ajuda da expressão de comprimento de onda de corte λ_0 , dada pela equação 3.7, encontramos o comprimento de onda λ_0 onde a dispersão material $M(\lambda)$ se anula para cada sistema vítreo. A figura 3.22 ilustra o gráfico de comprimento de onda de corte λ_0 para os sistemas vítreos GLSC e GNSC.

Os valores encontrados para o comprimento de onda de corte λ_0 dos sistemas vítreos GLSC E GNSC são apresentados na tabela 3.4

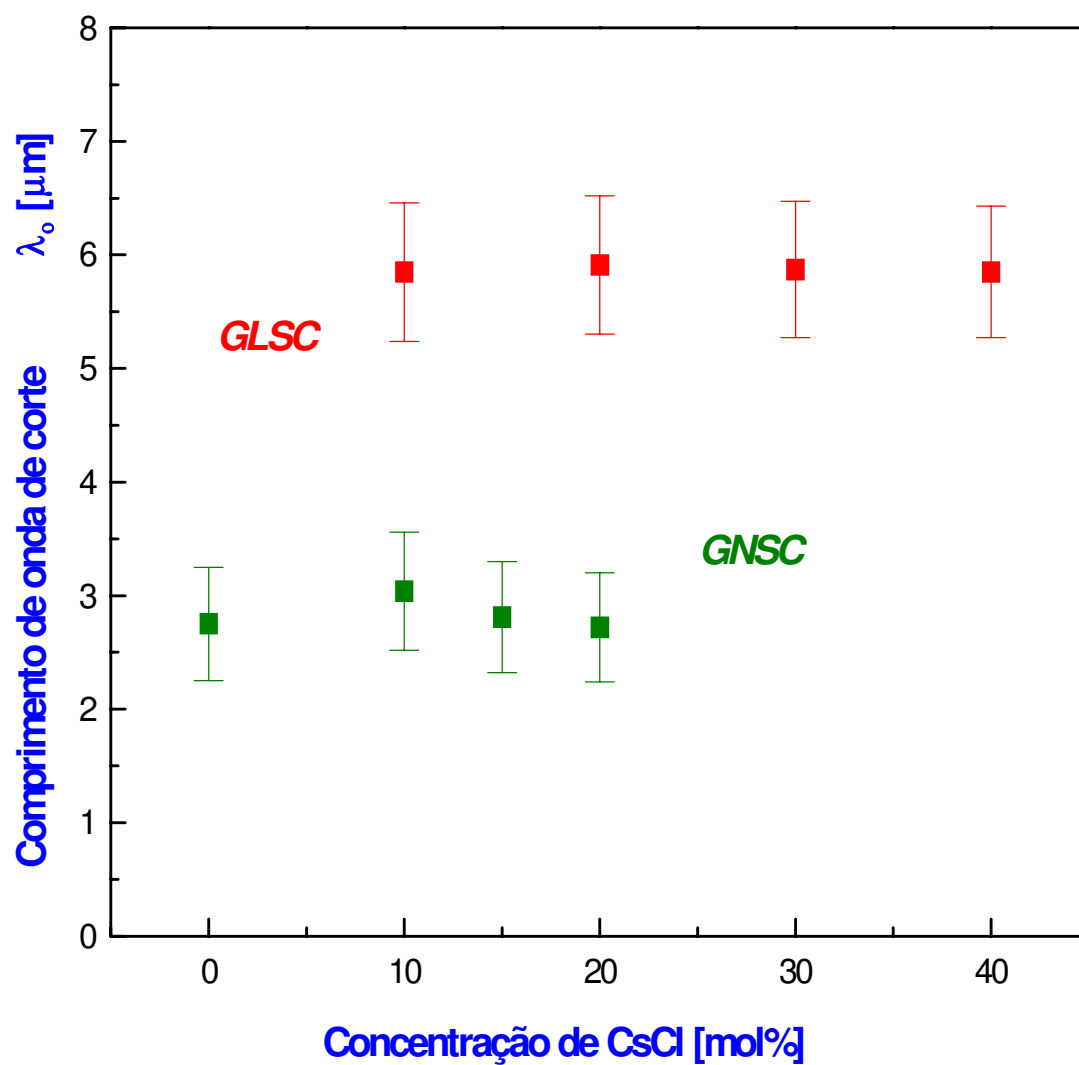


Fig.3.22. Comprimento de onda de corte λ_0 para os sistemas vítreos GLSC e GNSC

3.3 Caracterização Térmica

3.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

O estudo detalhado do comportamento térmico de vidros é uma parte extremamente importante para se entender as propriedades que estes materiais apresentam.

Três importantes eventos com relação à temperatura caracterizam os sistemas vítreos, isto é, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x) medida pelo método “onset”, e a temperatura de fusão (T_f)

Define-se T_g como a temperatura onde o fluxo da estrutura vítrea pode ser observado durante tempos relativamente longos e a viscosidade é relativamente baixa ($\eta=10^{13}$ poise), isto é, a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular e está associada ao mínimo endotérmico que surge dos aumentos de calor específicos devido a alta mobilidade dos elementos estruturais do vidro.

A temperatura T_x é o início do máximo evento exotérmico do sistema, onde ocorre a cristalização.

A temperatura de fusão T_f é definida como a menor temperatura na qual a viscosidade é baixa ($\eta=10^3$ poise) onde é possível realizar o vazamento do vidro. É o último evento endotérmico do sistema.

Kauzman²⁰ indica que T_g para líquidos super resfriados é da ordem de $2/3 T_m$. Sakka e Mackenzie²¹ calcularam esta razão para uma grande quantidade de sistemas inorgânicos formadores de vidros, confirmando esta relação.

Zanotto²² descobriu que esta temperatura está intimamente relacionada com os processos de nucleação em vidros, sugerindo que para $T > T_g$ o sistema vítreo sofre processo de nucleação homogênea e para $T < T_g$ somente ocorre em vidros com nucleação heterogênea, onde T é a máxima temperatura para a ocorrência de nucleação.

Angel²³ sugere que a diferença ($T_x - T_g$) é um bom indicador da estabilidade térmica dos vidros e que quanto maior for esta diferença, mais estável será o sistema vítreo.

Portanto, a determinação precisa destes dois eventos é de extrema importância no campo dos vidros, principalmente para o caso do puxamento de fibras ópticas, onde deve-se puxar as mesmas a uma temperatura localizada entre $T_x - T_g$ na qual a viscosidade seja próxima de $\eta = 10^{5,5}$ poise.

A técnica de análise térmica diferencial (DTA) permite determinar estes eventos térmicos com grande facilidade. T_g é associado ao mínimo endotérmico que surge dos aumentos de calor específico devido a alta mobilidade dos elementos estruturais do vidro. T_x é devido ao máximo evento exotérmico do sistema vítreo onde ocorre a cristalização e T_m é o último evento endotérmico do sistema.

Nas figuras 3.23 e 3.24 mostramos os termogramas dos sistemas vítreos GLSC e GNSC deste trabalho de tese, realizados à taxa de aquecimento de 10°C/min. Como podemos ver pelas figuras 3.23 e 3.25, a estabilidade térmica dada pela $T_x - T_g$ aumenta até 243 °C com o aumento de conteúdo de CsCl para um máximo em 30 mol%, aproximadamente 2,3 vezes maior que o vidro binário GLS. Esta diferença permitiu puxar fibras ópticas do vidro GLSC30²⁴.

Pela figura 3.24 identificamos as composições dos sistemas vítreos GNSC que apresentam um comportamento térmico mais estável para a fabricação de fibra. Isto foi detectado no vidro GNSC15, onde não é possível distinguir T_x e não há picos de cristalização. Sendo assim, o intervalo $T_x - T_g$ é grande e o vidro apresenta estabilidade para o puxamento da fibra. .

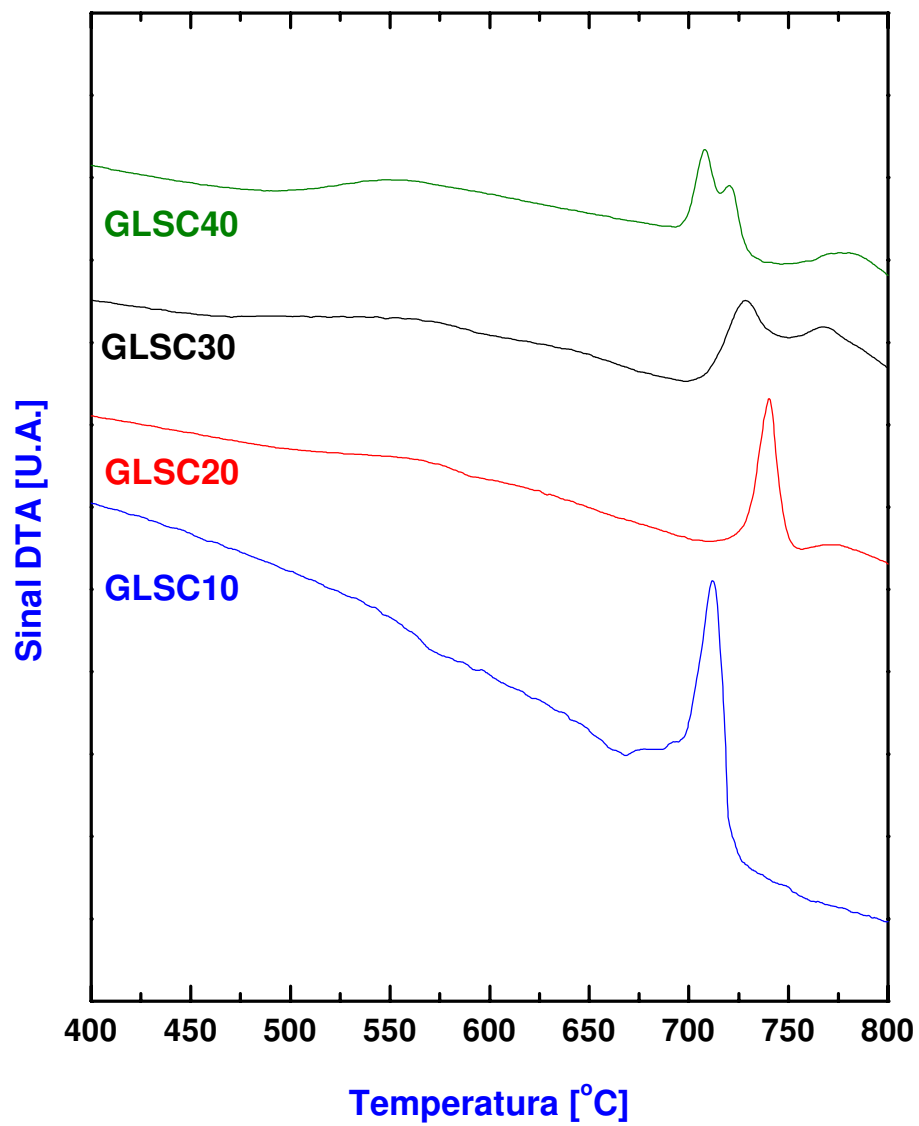


Figura 3.23. Termogramas do sistema vítreo GLSC

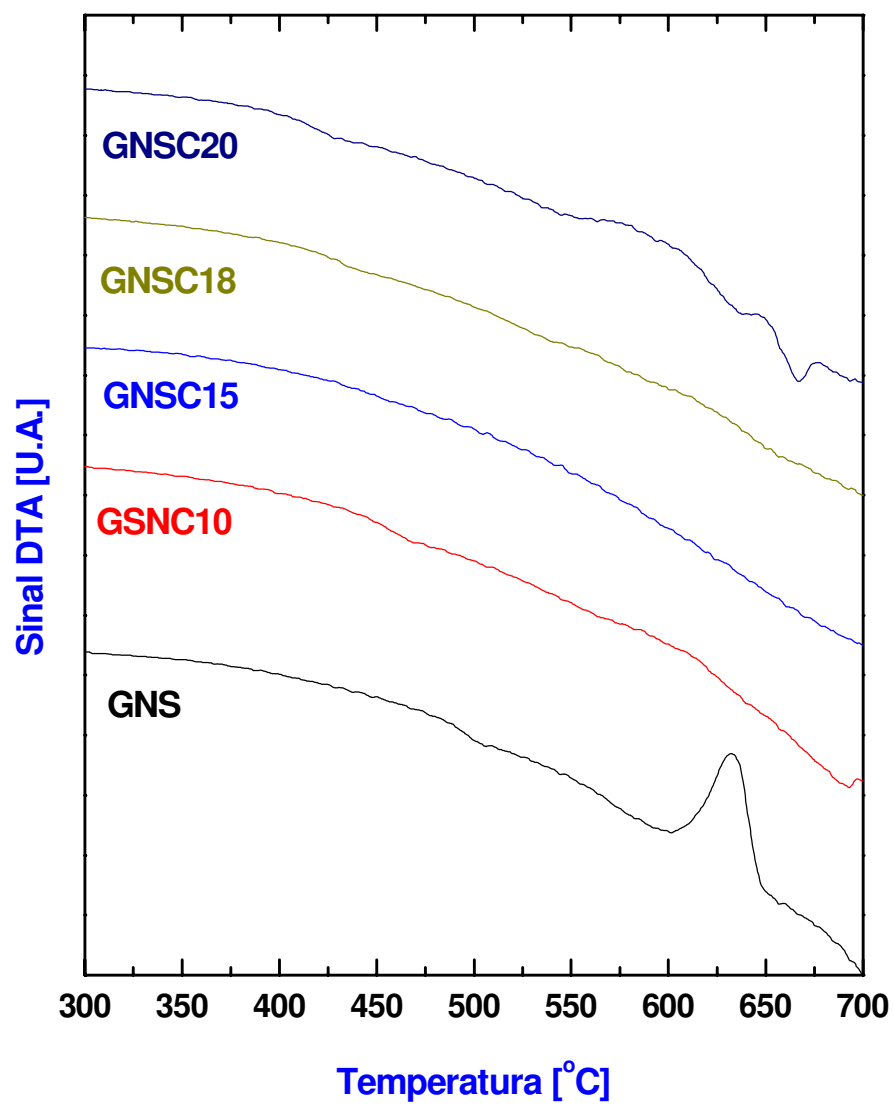


Figura 3.24. Termogramas do sistema vítreo GNSC

Amostras	T_g	T_x	$T_x - T_g$
GLS	$570 \pm 0,2$	$680 \pm 0,2$	$110 \pm 0,3$
GLSC1	$566 \pm 0,2$	$696 \pm 0,2$	$126 \pm 0,3$
GLSC2	$490 \pm 0,2$	$718 \pm 0,2$	$228 \pm 0,3$
GLSC3	$458 \pm 0,2$	$701 \pm 0,2$	$243 \pm 0,3$
GLSC4	$486 \pm 0,2$	$696 \pm 0,2$	$210 \pm 0,3$

Tabela 3.5 Eventos térmicos para o sistema vítreo GLSC por DTA

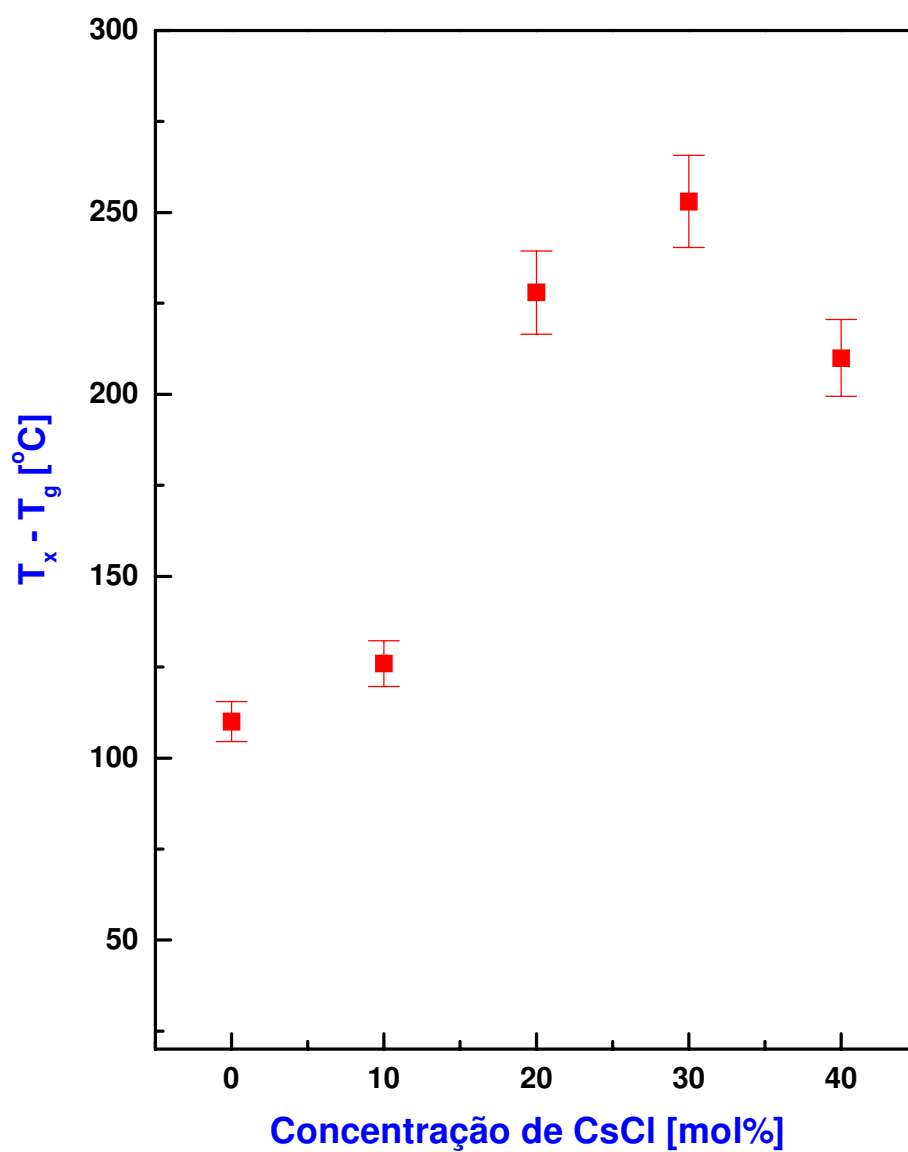


Fig. 3.25. Estabilidade térmica ($T_x - T_g$) para o sistema vítreo GLSC em função da concentração de CsCl

3.3.2 Dilatometria (TMA)

A expansão térmica tem sua origem nas vibrações anarmônicas dos átomos na rede vítrea, influenciando as forças de atração e de repulsão entre estes. Este evento é caracterizado pelo coeficiente de expansão térmica.

O coeficiente termodinâmico de expansão térmica β é definido como:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.10)$$

onde V é o volume que é função da temperatura T e da pressão P. Por outro lado, o coeficiente de expansão térmica linear é definido como:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (3.11)$$

onde L é função de T e de P mantida constante. Para materiais isotrópicos:

$$\beta = 3 \alpha \quad (3.12)$$

Em geral a forma das curvas de expansão térmica para vidros sulfetos é semelhante a de outros sistemas vítreos. O coeficiente de expansão térmica α foi determinado pela inclinação da curva de expansão térmica entre 200-300°C, através da equação:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times 10^{-2} \quad (3.13)$$

onde ΔL é o aumento do comprimento da amostra e ΔT é o aumento da temperatura, representando o valor médio nesta faixa de temperatura.

Por este método, obtemos a temperatura de amolecimento ou “softening point” dilatométrico (T_d), equivalente a uma viscosidade em torno de 10^{11} poise. Também obtemos o coeficiente de expansão térmica (α) para ambos os sistemas com suas diferentes concentrações.

A análise conjunta dos valores de T_g e T_d para cada sistema permite obter informações sobre o que está ocorrendo com a estrutura do vidro.

O decréscimo de T_g e T_d geralmente está associado a uma rede mais aberta, enquanto que o coeficiente de expansão térmica α está relacionado às ligações químicas, sendo que um aumento no seu valor significa enfraquecimento das ligações.

Na figura 3.26 o comportamento de α para o sistema vítreo GLSC para diferentes concentrações de CsCl está aumentando, sendo um indicativo de que as ligações estão enfraquecendo com o aumento de concentração de CsCl, exceto para a concentração 40% mol de CsCl (GLSC40).

Na figura 3.27 observamos que a partir do vidro GLSC10, T_d é maior que T_g .

Nas figuras 3.28 e 3.29 mostramos, respectivamente, o comportamento de α e T_g com T_d para o sistema vítreo GNSC que aumenta e diminui respectivamente quando adicionamos concentrações de CsCl até 18 mol%, o que corresponde a região de interesse, já que para maiores concentrações o vidro começa a se cristalizar. O aumento de α indica que as ligações estão enfraquecendo, i.e, a adição de CsCl produz ligações Ga-Cl, as quais são mais fracas que as ligações Ga-S. É conhecido que as ligações fracas aumentam as contribuições anarmônicas dos potenciais inter-iônicos para a expansão térmica. T_g e T_d esta decaindo com o aumento da concentração de CsCl no sistema vítreo, isto poderia ser um indicio de que ocorreu quebras de ligações, o que seria traduzido por um aumento de ligações de S⁻ “nonbridging”. Entretanto, como vimos no capítulo 3.2.5 isto não é verdadeiro, pois o CsCl entra na rede fundamentalmente como estruturas CsCl ligadas que deveriam produzir poucas quebras das ligações GaS.

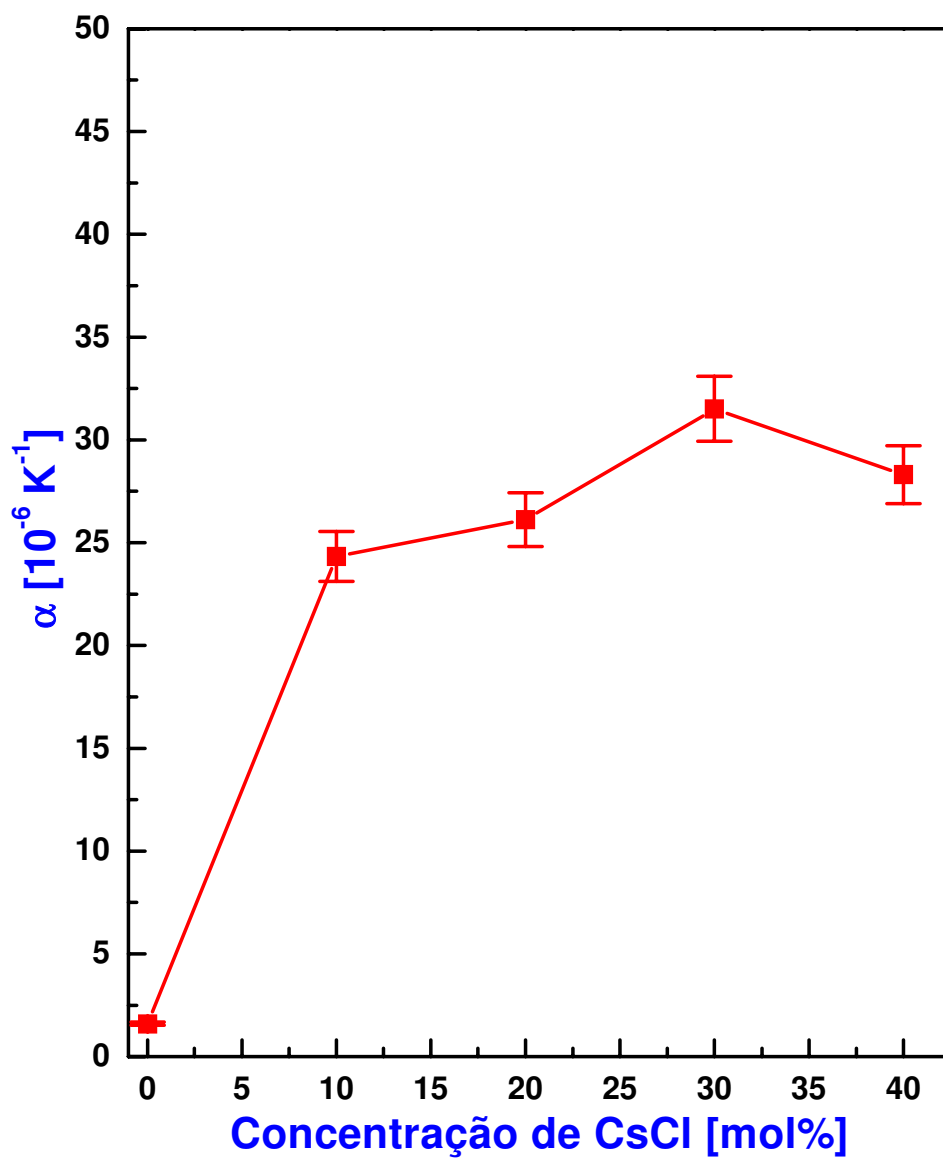


Fig. 3.26. Coeficiente de expansão térmica para o sistema vítreo GLSC em função da concentração de CsCl (mol%)

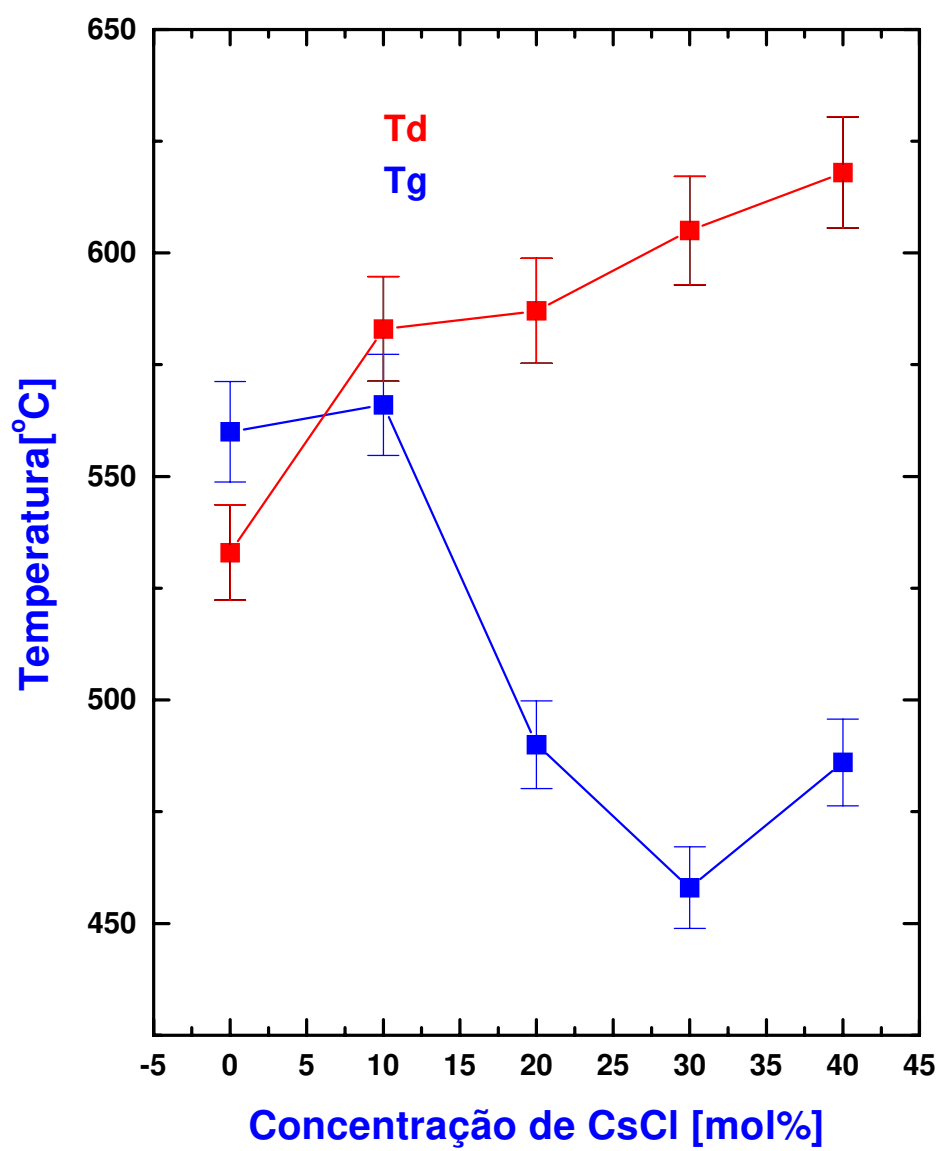


Fig. 3.27. Temperaturas T_g e T_d para sistema vítreo GLSC em função da concentração de CsCl (mol%)

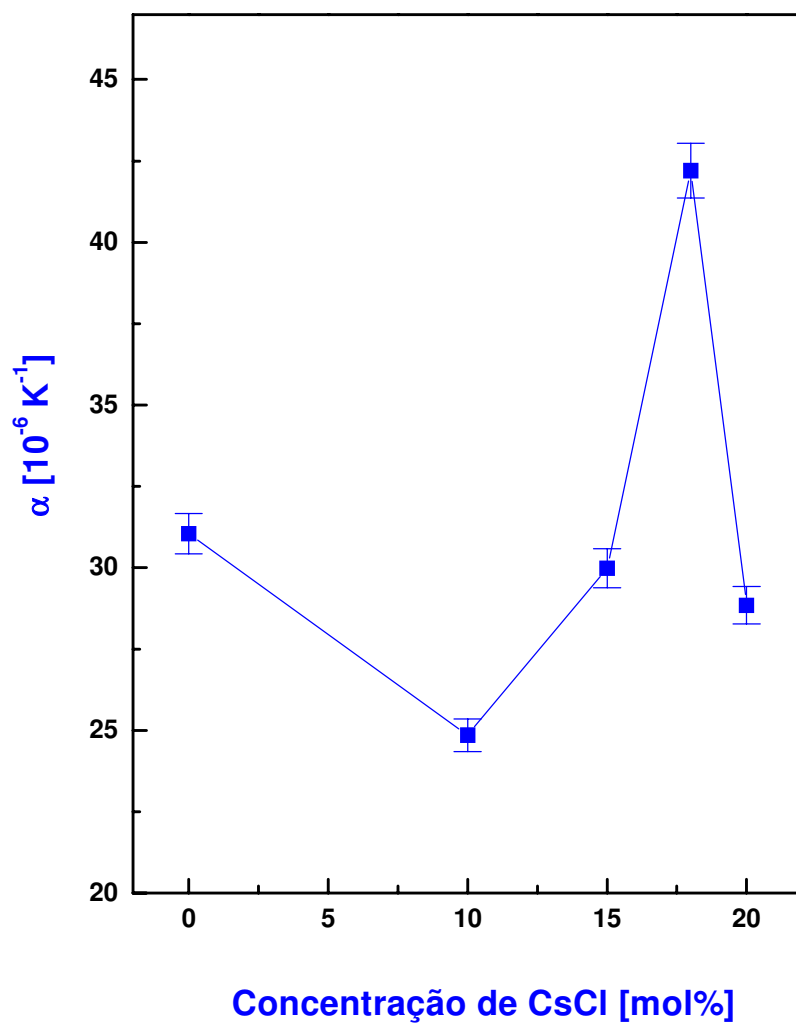


Fig. 3.28. Coeficiente de expansão térmica para o sistema vítreo GNSC em função da concentração de CsCl (mol%)

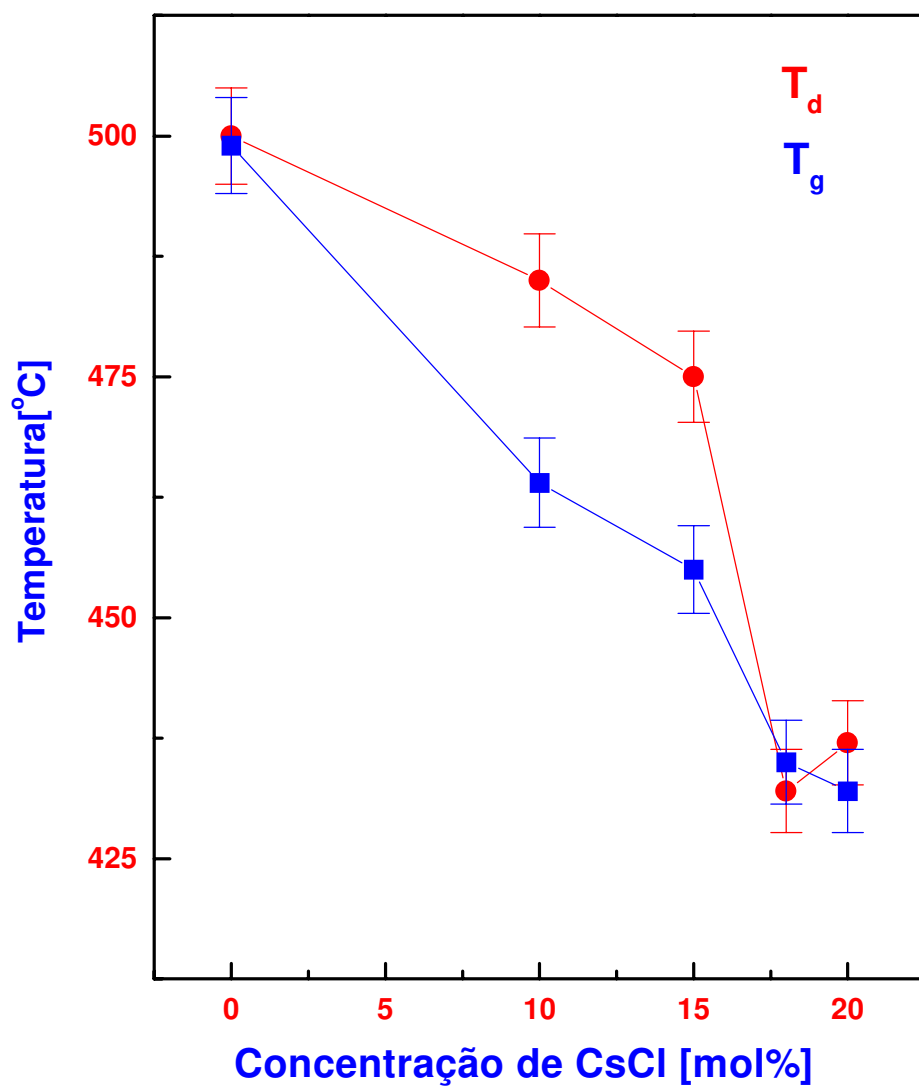


Fig. 3.29. T_g e T_d para sistema vítreo GNSC em função da concentração de CsCl (mol%)

3.3.3 Viscosidade

Um ponto importante deste trabalho de tese foi encontrar a composição de cada sistema que apresentasse melhor estabilidade térmica para o puxamento da fibra. Para isso, depois das medidas de DTA, selecionamos as amostras mais estáveis que apresentaram um grande intervalo de $T_x - T_g$, com as quais realizamos as medidas de viscosidade.

Utilizando o TMA50, foram obtidas curvas para diferentes cargas e taxas aplicadas. Através deste método de placas paralelas é possível obter valores de viscosidade no intervalo de 10^4 a 10^9 poise²⁵. Para as diferentes cargas e taxas aplicadas, a viscosidade é obtida em diferentes regiões pela fórmula:

$$\eta = \frac{2 \pi M g h^5}{3 V \frac{dh}{dt} (2 \pi h^3 + V)} \quad (3.30)$$

onde:

M= carga aplicada + massa da placa de alumina

g= aceleração da gravidade (9.8 m/s²)

h= altura da amostra

V= volume da amostra

dh/dt = variação da altura em função do tempo.

Os dados são "fitados" utilizando-se uma função da forma^{26,27}

$$\eta = A e^{\frac{B}{T-C}} \quad (3.31)$$

Onde: η é a viscosidade, T é a temperatura em °C e A, B e C são constantes.

A curva obtida para a viscosidade do sistema vítreo GNSC15 esta ilustrado na figura 3.30

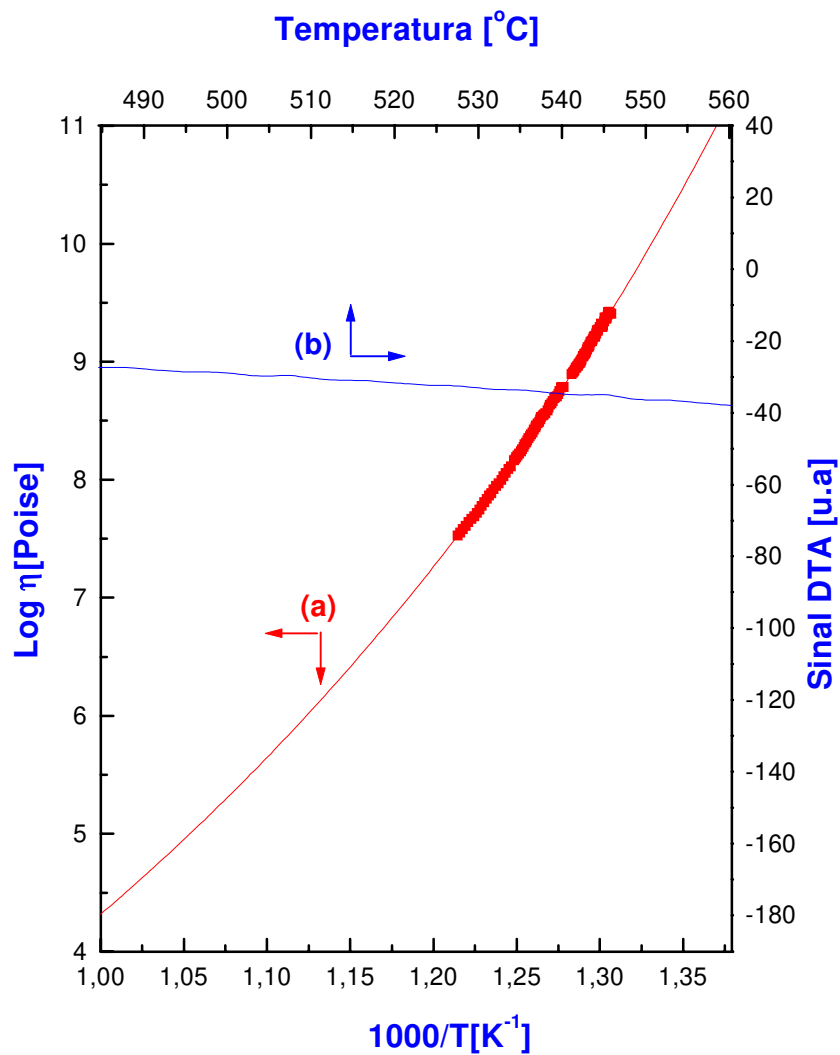


Figura 3.30. Viscosidade e sinal de DTA do vidro GNSC15. (a) $\log \eta$ vs $1000/T$. Os símbolos são os dados experimentais e a linha solida é o ajuste da curva. (b) curva de DTA

Como o puxamento de uma fibra óptica é um processo que envolve a deformação dinâmica em altas temperaturas, é muito importante conhecer o comportamento da viscosidade na faixa de altas e baixas temperaturas²⁸. Do gráfico de Arrhenius da viscosidade (η_o) obtemos a energia de ativação (E_o) para o fluxo viscoso em altas e baixas temperaturas. A diferença entre eles indica a diferença da deformação da estrutura vítrea. Os resultados são mostrados na tabela 3.6 e figura 3.31. Nesta tabela podemos comparar os valores das diferenças de energia de ativação para diferentes vidros. O resultado mostra que os vidros silicatos apresentam pequena diferença (17,2 Kcal/mol) entre a energia de ativação para altas e baixas temperaturas, por sua vez, o vidro ZBLA apresenta maior valor (66 Kcal/mol), sendo bem conhecida a grande dificuldade de puxar fibras ópticas com este sistema vítreo. O vidro GNSC apresenta uma pequena diferença da energia de ativação (18 Kcal/mol), a qual está muito próxima do valor para os vidros silicatos. Esta é uma importante propriedade deste sistema vitreo. Uma pequena diferença da energia de ativação significa que o puxamento de fibras ópticas é facilmente realizado.

Vidros	Região de Alta Temperatura		Região de Baixa Temperatura	
	η_o	E_a (kcal/mol)	η_o	E_a (kcal/mol)
$\text{Na}_2\text{O-ZnO-TeO}_2^*$	$1,6 \times 10^{-9}$	33,6	1.4×10^{-21}	7,9
$\text{WO}_3\text{-TeO}_2$	$1,6 \times 10^{-11}$	41,4	1.3×10^{-21}	1,9
$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2^*$	$6,5 \times 10^{-5}$	31,8	6.2×10^{-8}	49
ZBLAN	$4,4 \times 10^{-12}$	37,6	8.9×10^{-39}	103,6
$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-CsCl}^*$	$5,6 \times 10^{-17}$	90 ± 2	1.2×10^{-20}	108 ± 2

* Facilidade para o puxamento de fibra óptica

Table 3.6 Ajuste dos resultados de η_o e E_a para vários vidros

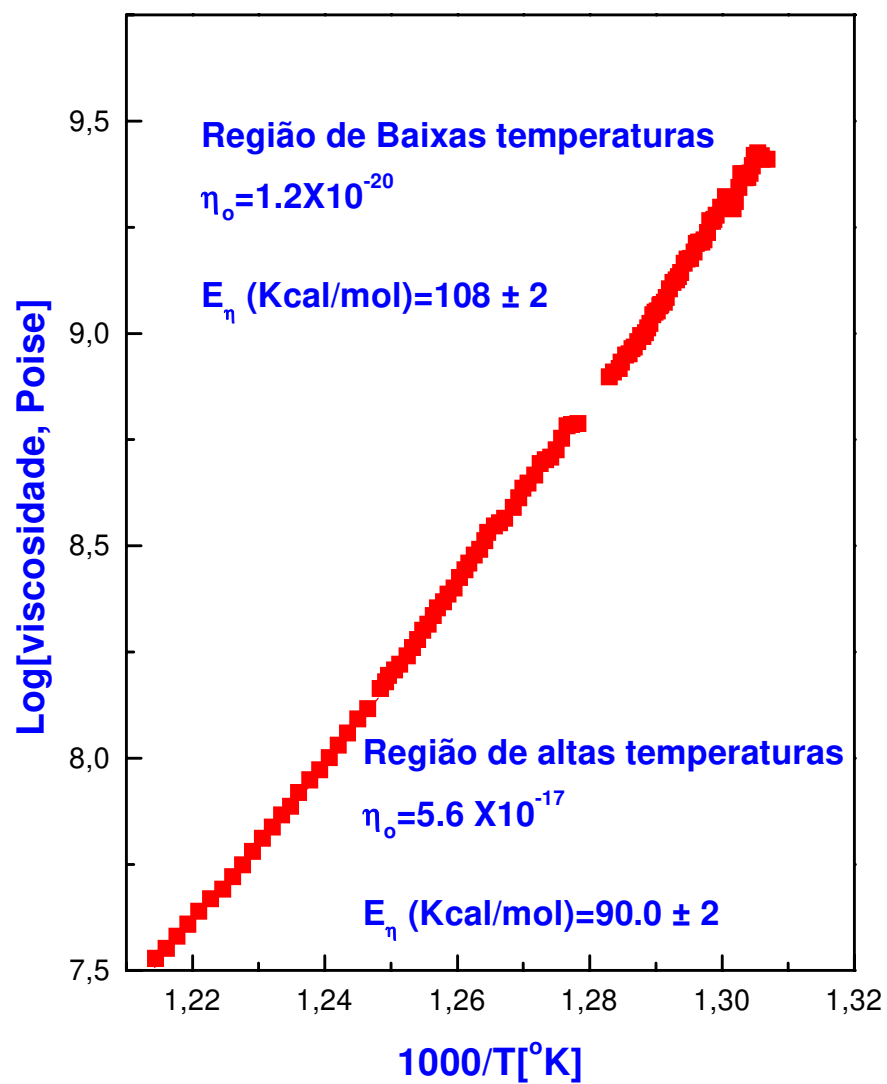


Fig. 3.31. Comportamento da curva viscosidade vs temperatura do vidro GNSC15

3.4 Caracterização Óptica

3.4.1 Espectroscopia UV-Vis-IV

Através da espectroscopia UV-Vis-IV é possível determinar a transmitância dos sistemas na região do visível e como ela varia em função da concentração.

Sistema GLSC

A figura 3.32 mostra o espectro de transmissão de lâminas de vidro para os sistemas vítreos GLSC20, GLSC30, GLSC40 na região visível e de infravermelho. Notamos que o “cut -off” UV-VIS para estes sistemas vítreos situa-se em 420 nm e o “cut -off” IV para os vidros GLSC20, GLSC30 e GLSC40 situa-se em 12.8, 13.6 e 14 μm respectivamente. Nota-se absorções neste espectro em 2.9, 4.2, 6.2, 8.5 μm devido as impurezas OH^{-1} , SH, CO, SO_4 , respectivamente. Como podemos notar na figura 3.32, o aumento da concentração de CsCl aumenta as intensidade destas bandas. Observa-se que estes vidros transmitem na região do infravermelho, portanto são vidros para infravermelho por excelência.

Sistema GNSC

A figura 3.33 mostra o espectro de transmissão de lâminas de vidro para os sistemas vítreos GNS, GNSC15, GNSC18, GNSC20 na região visível e infravermelho. Notamos que “cut -off” UV-VIS para estes sistemas vítreos situa-se em 400, 380, 370 e 400 nm respectivamente, e o “cut -off” IV para os vidros GNS, GNSC15, GNSC18 e GNSC20 situa-se em 10, 10.3, 10,3 e 10 μm respectivamente. Nota-se absorções neste espectro em 2.9, 4.2, 6.2, 8.2 μm devido as impurezas OH^{-1} , SH, CO, SO_4 , respectivamente. Como podemos notar na figura 3.33, o aumento da concentração de CsCl aumenta as intensidades

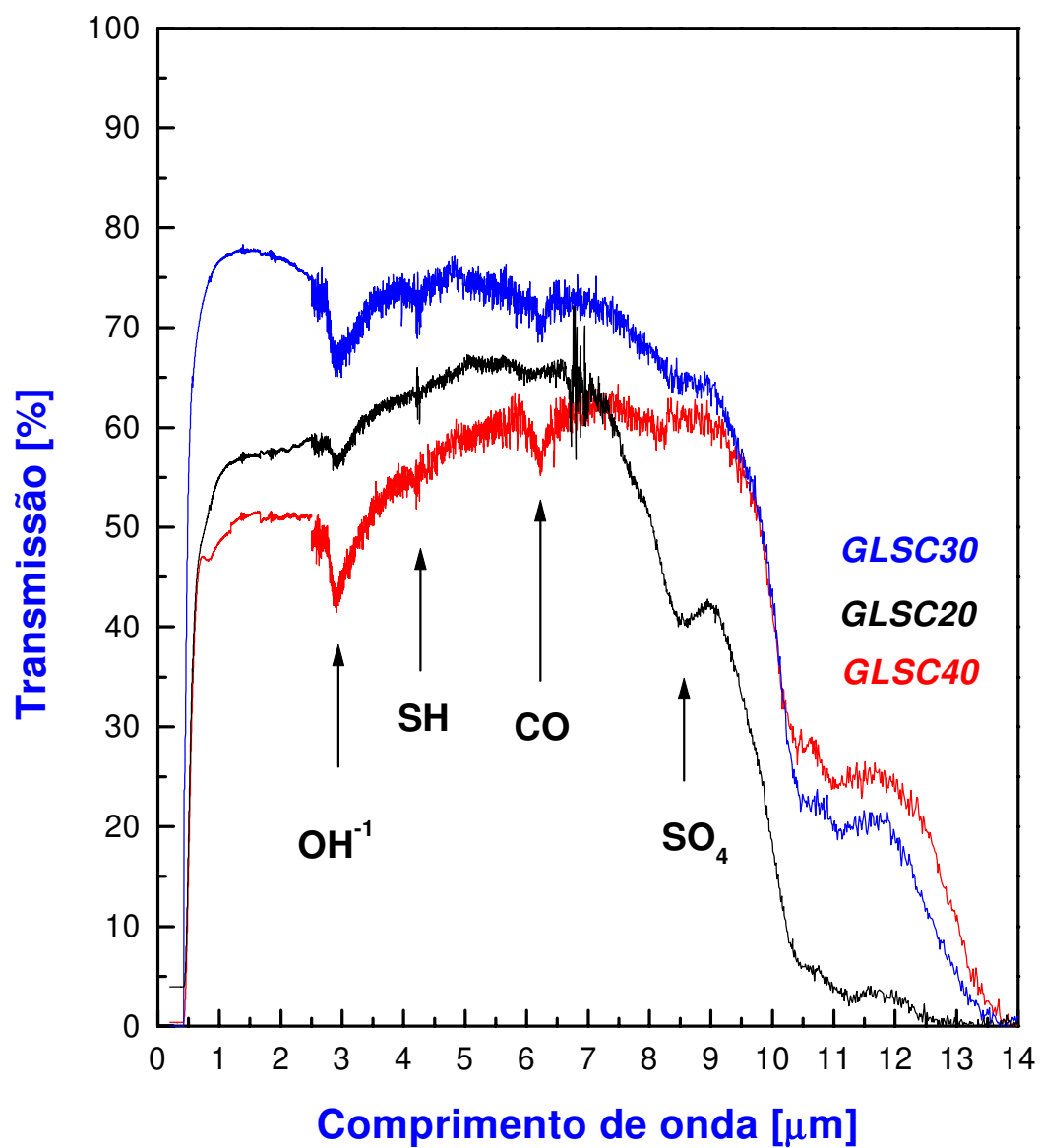
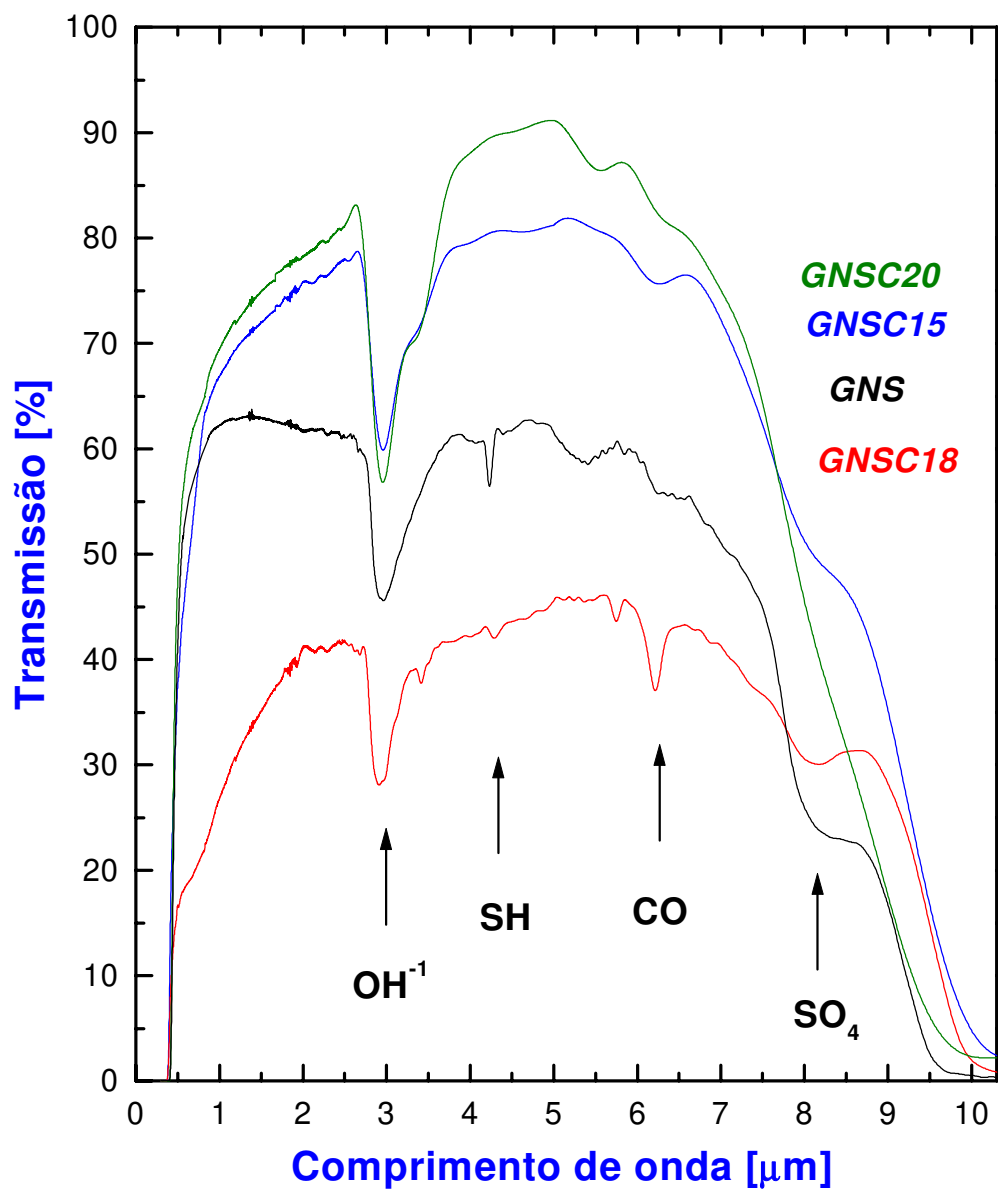


Figura 3.32. Espectro eletrônico das amostras do sistema GLSC



3.33. Espectro eletrônico das amostras do sistema GNSC

destas bandas. Observa-se que estes vidros transmitem na região infravermelho, portanto, também como o sistema anterior, são vidros para infravermelho por excelência.

3.4.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

O estudo da absorção óptica e, particularmente da borda de absorção, é o método mais interessante para pesquisar as transições induzidas opticamente em um material. Além disso, permite obter informações sobre a estrutura de banda e o gap de energia de materiais cristalinos e não cristalinos, mesmo que nestes, as bandas de absorção sejam mais alargadas do que a dos cristalinos²⁹.

A constituição dos vidros calcogenetos como os de nosso trabalho, está relacionada com a estrutura Eletrônica e com as propriedades elétricas. Mott³⁰ e Cohen³¹ foram os primeiros pesquisadores a modificarem o modelo clássico de bandas encontrado em sólidos cristalinos por arranjos não repetitivos para o caso destes vidros.

Tornou-se claro que deve existir em um material cristalino ou não cristalino um band gap que não depende da ordem como aquela apresentada pela teoria clássica de Bloch. O fato mais importante a mencionar é que substituiu-se o conceito de gaps vazios no sólido cristalino para estados que são localizados e apresentam um "gap de mobilidade" e uma borda de mobilidade. Estes estados localizados tem uma função de onda que se estendem sobre distâncias limitadas. Com isto introduziu-se o conceito de defeitos em vidros calcogenetos, que ajudou a se entender as diversas propriedades destes vidros. Estes defeitos influenciam a absorção óptica de maneira extremamente forte.

É conhecido que a absorção óptica ou o que é mais conhecido no campo dos vidros que a atenuação óptica pode ser expressada pela seguinte equação²¹:

$$\alpha(\lambda) = A_1 \exp(A_2 / \lambda) + B_1 \exp(B_2 / \lambda) + C / \lambda^4 \quad (3.32)$$

onde A_1 , A_2 , B_1 , B_2 e C são constantes. Os dois primeiros termos são determinados pelo espectro de absorção na região visível e infravermelho próximo. O primeiro termo representa a borda UV-Vis e o segundo surge da borda IR devido a absorção dos multifonons. Já o terceiro termo, representa o espalhamento Rayleigh e é dado pela equação característica:

$$C \approx \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \beta T_g (n^8 p^2) \quad (3.33)$$

onde β é a compressibilidade isotérmica do material, T_g a temperatura de transição vítrea. O fator $n^8 p^2$ pode ser substituído pela expressão B^2/E_o^2 , a qual pela expressão de Wemple, temos:

$$E_d = 42 BZ \quad (3.34)$$

onde Z é a valência química formal do ânion e B é o fator de estrutura dado por $B = N_A d^3$ relativo ao empacotamento da ligação química ($B = 0,707$ para estruturas muito empacotadas e menores para estruturas abertas), então podemos encontrar:

$$C \approx \beta T_g \frac{B^2}{E_o^4} \frac{1}{\lambda^4} \quad (3.35)$$

Por outro lado, para altos valores da absorção ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) a relação proposta por Tauc et al³³ e desenvolvida na forma geral por David e Mott³⁰, que permite descrever os dados experimentais e os valores que conduzem ao gap de energia óptica E_{opt} pode ser dada por:

$$\alpha(\omega) = \frac{D}{h\omega} (h\omega - E_{opt})^n \quad (3.36)$$

onde $n = 2$ e D é uma constante dada por:

$$D = \frac{4\pi\sigma_o}{cn_o\Delta E} \quad (3.37)$$

onde ΔE é a largura dos estados localizados no gap da banda, σ_o o valor extrapolado da condutividade elétrica, c é a velocidade da luz e n_o o índice de refração à altas frequências.

Para uma grande quantidade de vidros e materiais amorfos o valor de $n = 2$ é o que melhor ajusta os resultados experimentais e aplica-se à transições indiretas nos vidros, quando o vetor de onda k do elétron não é bem definido.

Para materiais vítreos, objeto do presente trabalho de tese, utilizamos $n = 2$ e portanto nossos resultados na região da borda de absorção serão obtidos do gráfico $(\alpha h\omega)^{1/2}$ vs $h\omega$.

Por sua vez, em muitos materiais amorfos e vítreos, o coeficiente de absorção óptica $\alpha(\omega)$ próximo da borda da banda, em particular nos níveis inferiores da borda de absorção, mostra uma dependência exponencial com relação à energia do fóton e segue a relação empírica sugerida por Urbach^{34,35,36}:

$$\alpha(\omega) = \alpha_o e^{\frac{h\omega}{\Delta E}} \quad (3.38)$$

onde α_0 é uma constante, ΔE é a largura da cauda dos estados localizados no gap da banda que estão associados com a natureza vítrea do material.

Existem especulações contraditórias na literatura a respeito da origem desta cauda. Alguns predizem que estas são devidas a flutuações ao acaso dos campos internos associados à desordem estrutural dos materiais vítreos. Outros afirmam que isto se deve a presença de defeitos na rede vítrea.

Experimentalmente, para a aplicação do formalismo de Tauc, para se obter $\alpha(\lambda)$, faz-se uso do espectro de absorção de duas amostras com diferentes espessuras. Por exemplo, em nosso caso utilizamos os espectros de absorção de duas amostras com 70 e 170 μm , respectivamente³⁶. Os espectros destas duas amostras estão ilustrados na figura 3.34

Na região de absorção de 350-410 nm, fez-se uso da seguinte formula:

$$A(\lambda) = -\log[T(\lambda)] \quad (3.39)$$

e o coeficiente de absorção é avaliado pelo uso da seguinte formula³⁶:

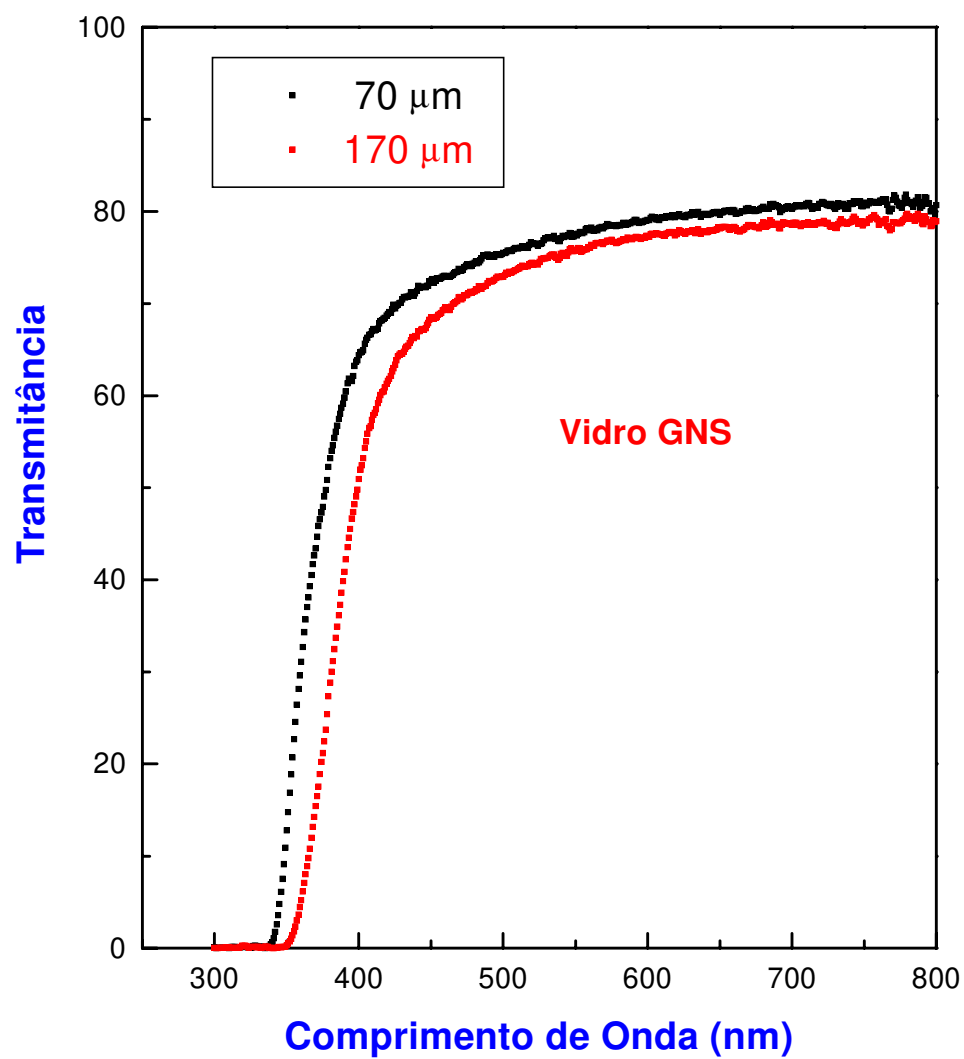


Fig. 3.34. Espectros eletrônicos de duas amostras com 70 e 170 μm para determinar $\alpha(\lambda)$

$$\alpha(\lambda) = 2,303 \frac{A_1(\lambda) - A_2(\lambda)}{x_1 - x_2} \quad (3.40)$$

onde A_1 , A_2 são as absorções das amostras com espessuras $x_1 = 70 \mu\text{m}$ e $x_2 = 170 \mu\text{m}$, respectivamente.

Com estes dados, podemos construir o gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E , onde determinamos o valor de E_{opt} , pela interseção da tangente à curva no eixo das abcissas, quando $(\alpha E)^{1/2} = 0$, conforme ilustram as figuras 3.35 e 3.36. Para o sistema vítreo GLSC o gap óptico diminui como o aumento de CsCl e para o sistema vítreo GNSC o gap óptico aumenta com o aumento de CsCl.

Da inclinação do gráfico de Urbach, isto é, do gráfico de $\ln \alpha$ vs E , obtemos o valor da energia da cauda de Urbach. Na tabela 3.7 mostramos os valores da energia de Urbach para os dois sistemas vítreos GLSC e GNSC. Podemos observar que os valores da energia da cauda de Urbach para os dois sistemas vítreos concordam de maneira extremamente próxima com os valores da cauda de Urbach de um grande número de materiais semi-condutores.

Sistemas vítreos	Gap óptico (eV)	Cauda de Urbach (eV)
GLSC20	$3,14 \pm 0,06$	$0,11 \pm 0,04$
GLSC30	$3,05 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,04$
GLSC40	$2,88 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,04$
GNS	$2,95 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,04$
GNS10	$3,05 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,04$
GNSC15	$3,17 \pm 0,06$	$0,13 \pm 0,04$
GNSC18	$3,23 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,04$

Tabela 3.7 valores do gap óptico e cauda de Urbach para os sistemas vítreos GLSC E GNSC

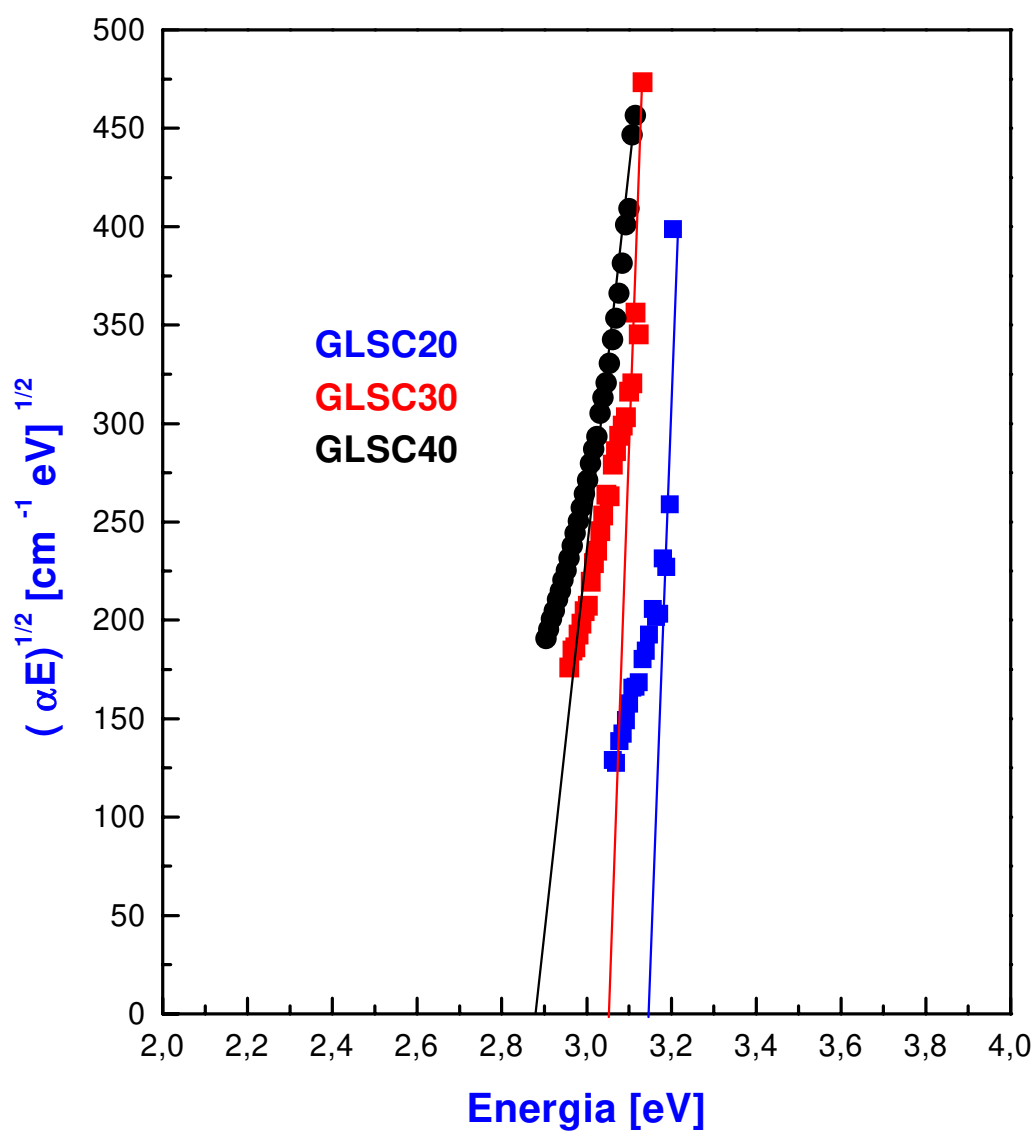


Fig. 3.35. Gráfico de Tauc para o sistema vítreos GLSC

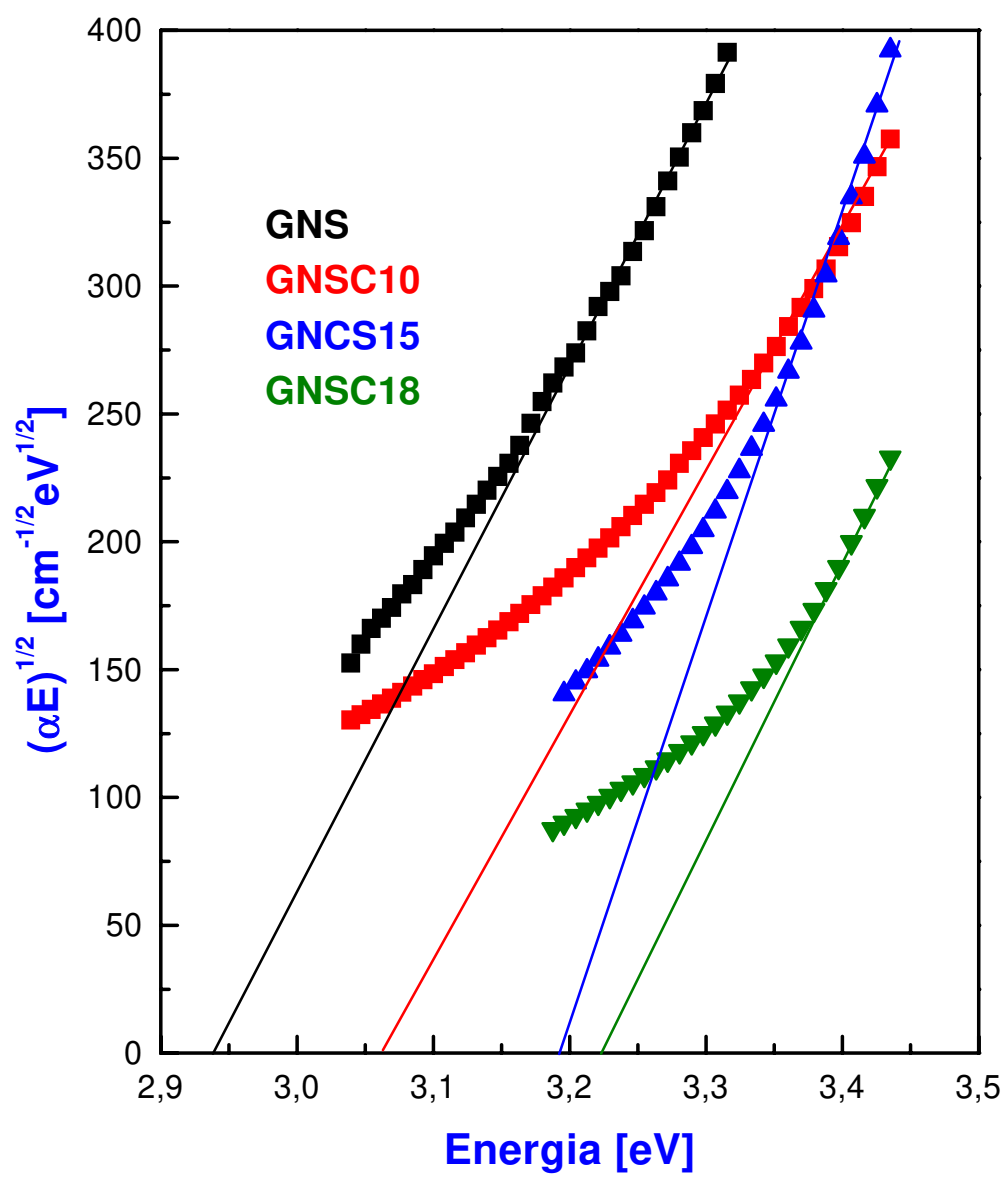


Fig. 3.36. Gráfico de Tauc para o sistema vítreo GNSC

3.4.3 Espectroscopia de Absorção de Terras Raras

Através da espectroscopia de absorção das amostras dopadas foi possível determinar a concentração que apresentava banda de absorção de maior intensidade e também a região de interesse para o bombeio nas medidas de tempo de vida.

3.4.3.1 Dopagem com íons de Er^{3+} codopado com íons de Yb^{3+} no vidro GLSC20

Os espectros de absorção óptica para o vidro GLSC20 dopado com diferentes concentrações de 1000, 5000 e 10000 ppp em peso de íons de Er e codopado com 4000 ppm em peso de Yb, estão representados na figura 3.37.

Os espectros de absorção do vidro GLSC20 dopado com íons de Er^{3+} e codopado com íons de Yb^{3+} apresentam duas bandas de absorção. As bandas de absorção observadas em torno de 983 e 1534 nm estão representadas na figura 3.37 (**A** e **B** respectivamente). A banda localizada em ~983 nm correspondem as transições $^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} e $^2\text{F}_{7/2} - ^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} . A banda localizada em ~1534 nm corresponde a transições $^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} .

A banda de absorção do Érbio em torno de 1534 nm, corresponde à transição entre os níveis $^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{I}_{13/2}$ que é a região de interesse para a fabricação de amplificadores ópticos.

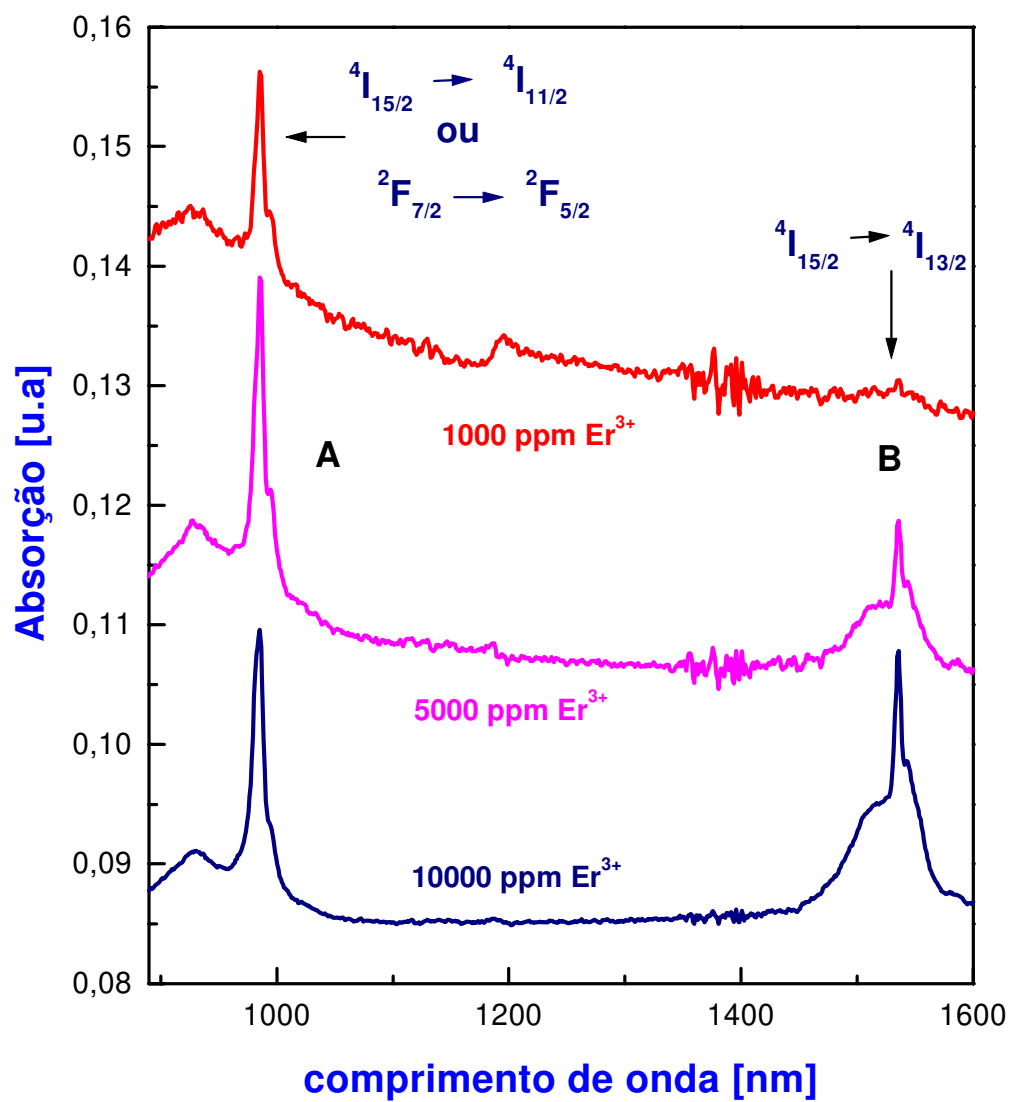


Fig 3.37. Espectros de absorção para o vidro GLSC20 dopado com diferentes concentrações de Er₂S₃ codopado com 4000 ppm em peso de Yb₂S₃

3.4.4 Espectroscopia de Emissão de Terras Raras

Com as medidas de Espectroscopia de Emissão ou luminescência determinamos a largura de emissão e seus correspondentes níveis.

3.4.4.1 Dopagem com Er^{3+} e codopagem com Yb^{3+}

Na figura 3.38, mostram-se as fotoluminescências do vidro GLSC20 dopado com Érbio e Iterbio. Para realizar o bombeio neste vidro foi utilizado um laser de argônio na linha de 514 nm, observando a luminiscência de Erbio em torno de 1538 nm que corresponde a transição $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$. A luminiscência localizada em ~988 nm corresponde a transição $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ ou $^4I_{11/2} - ^4I_{15/2}$ atribuídas aos íons de Yb^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Podemos ver que apresentam uma largura de banda de aproximadamente 70 nm na região de interesse, que é em 1538 nm e corresponde a emissão no decaimento do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{15/2}$. Este é um fator muito importante quando comparamos com a sílica, que possui esta largura bem estreita³⁷.

Podemos ver que as amostras codopadas com Yb^{3+} apresentam a emissão em torno de 980 nm muito intensa. A finalidade de se co-dopar o sistema com Iterbio e conseguir, por transferência de energia denominada na literatura por "*pair-induced energy*", do íon Yb^{3+} para o íon Er^{3+} é a de proporcionar um eficiente mecanismo de bombeio indireto.

O mecanismo pela qual o íon de Yb^{3+} melhora a performance do laser é ilustrado na fig 3.39. Quando um fóton bombeado é absorvido por um íon Yb^{3+} , o elétron do Yb^{3+} salta do estado fundamental $^2F_{7/2}$ até o nível degenerado $^2F_{5/2}$, o qual é seguido por uma eficiente transferência de energia deste nível até o nível de Érbio $^4I_{11/2}$ (setas A e B) e um decaimento não radiativo até o nível superior laser $^4I_{13/2}$ (seta C). Este processo é eficiente porque a energia transferida fica no íon de Érbio, isto é, o elétron fornecido relaxa preferencialmente até o estado laser

superior do Er^{3+} em lugar de voltar ao nível de energia $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} (seta D). Outra possibilidade é via seta F.

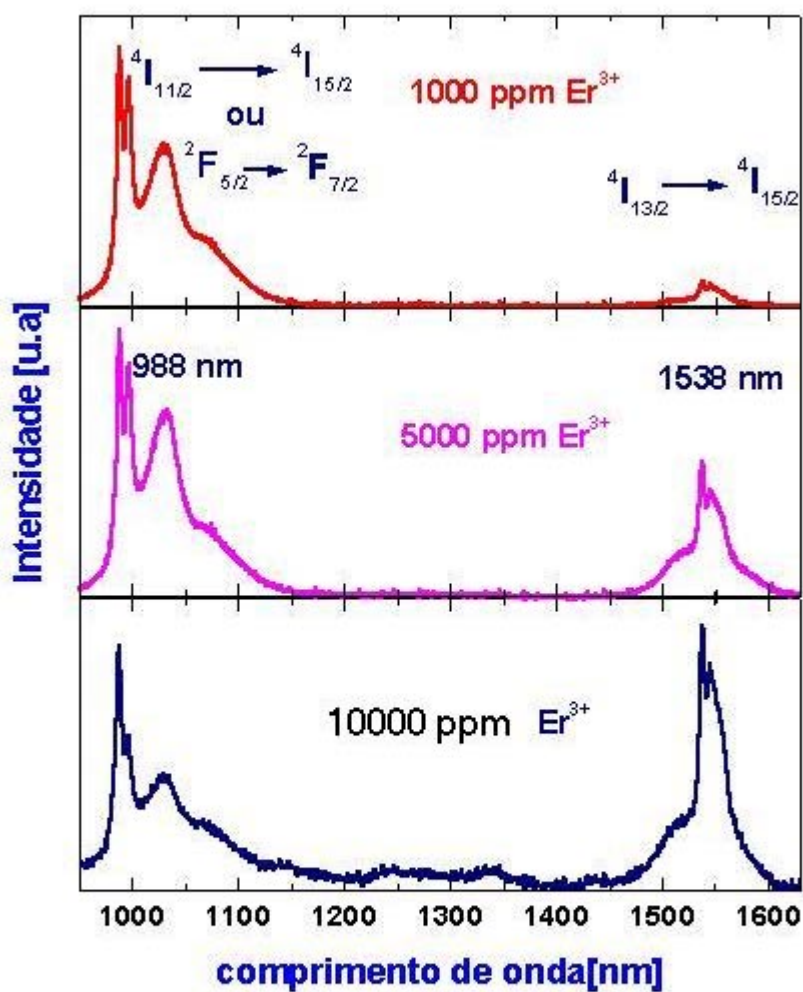
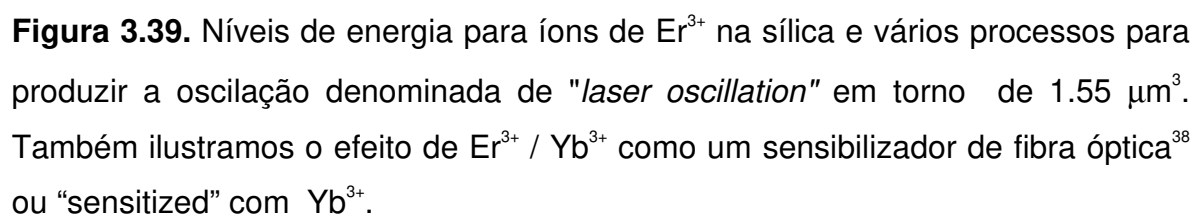


Fig 3.38. Espectros de emissão para o vidro GLSC20 dopado com diferentes concentrações de Er_2S_3 codopado com 4000 ppm em peso de Yb_2S_3



Na tabela 3.8 abaixo, ilustramos as larguras de banda na região de 1500 nm tanto para o caso da absorção quanto para o caso da emissão, para os vidros GLSC20. Podemos verificar as grandes larguras de banda com este sistema vítreo, indicativo de que se pode fabricar dispositivos fotônicos com grande número de canais.

Concentração de íons de Er^{3+} codopado com 4000 ppm em peso de Yb^{3+} .	Largura da banda de absorção em 1500 nm (nm)	Largura da banda de emissão em 1500 nm (nm)
1000 ppm	10 ± 2	37 ± 2
5000 ppm	41 ± 2	52 ± 2
10000 ppm	65 ± 2	70 ± 2

Tabela 3.8 Largura de banda de absorção e da banda de emissão na região de 1500 nm em função da concentração de íons de Érbio na matriz vítrea.

3.4.5 Medidas do tempo de vida

A amplificação óptica obtida com íons Er^{3+} aumenta com a inversão de população entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$, a qual depende da taxa de bombeio (do nível $^4\text{I}_{15/2}$ para o nível $^4\text{I}_{13/2}$) e da taxa de emissão espontânea (que derruba estes elétrons de volta para o estado fundamental dos íons de Er^{3+}). A taxa de emissão espontânea é fornecida em termos do tempo de vida do estado excitado. Quanto maior este tempo de vida, menor a taxa de emissão espontânea e maior a inversão de população para a mesma taxa de bombeio. Vê-se então que um dos parâmetros cruciais para o bom funcionamento de um amplificador é o tempo de vida do primeiro estado excitado, que desejamos ser o maior possível. Este tempo de vida depende muito dos constituintes da matriz vítrea em torno dos íons Er^{3+} e

do processo de fabricação dos vidros ou fibras ópticas. A tabela 3.9 ilustram os dados experimentais para os dois sistemas.

3.4.5.1 Tempo de vida do vidro GLSC20 dopado com íons de Er^{3+} e Yb^{3+}

O vidro GLSC20 foi dopado com 1000, 3000, 5000 e 10000 ppm em peso de Er_2S_3 e codopado com 4000 ppm em peso de Yb_2S_3 . Os dados coletados foram todos fitados por funções, conforme está ilustrado na figura 3.40 e na tabela 3.9, onde conseguiu-se determinar o tempo de vida.

Para as amostras codopadas com 4000 ppm de íons de Yb^{3+} , conseguiu-se encontrar duas componentes relacionadas com os tempos de decaimento, isto é, um componente lento (na faixa de mseg) que dependeu da concentração dos íons de Er^{3+} e outro componente rápido (na faixa de microseg) que também dependeu da concentração de íons de Er^{3+} .

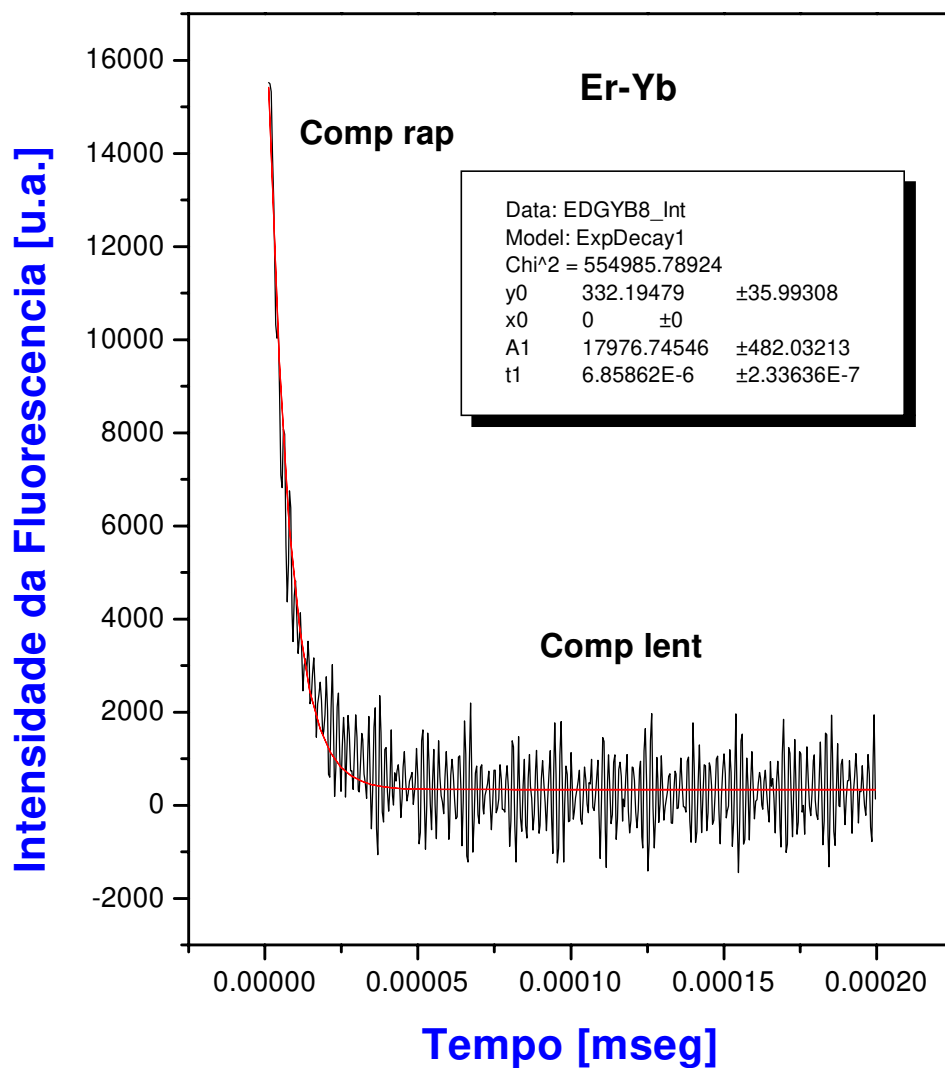


Figura 3.40. Intensidade da fluorescência em função do tempo para a amostra GLSC20 dopada com íons de Er^{3+} e codopada com 4000 ppm de íons Yb^{3+} , onde observa-se os dois componentes. A curva em vermelho foi a função de fitagem.

Na figura 3.41 mostram-se os tempos de vida do decaimento do componente que se denomina de componente lento, por sua vez na figura 3.42 observamos o comportamento do componente rápido na faixa de microsegundos que por sua vez depende da concentração de Érbio nas amostras. Os tempos de vida da componente rápida normalmente é atribuído à existência de *cluster*³⁹ dos íons de Er^{3+} na matriz vítrea, prejudicando as performances de um amplificador óptico.

3.4.5.2 Tempo de vida do vidro GNSC15 dopado com íons de Er^{3+}

O vidro GNSC15 foi dopado com 500, 3000, 5000 e 10000 ppm em peso de Er_2S_3 . Na figura 3.43 o tempo de vida das amostras dopadas somente com íons Er^{3+} é do tipo exponencial único com tempos de vida da ordem entre 5.8 a 4 ms, que dependeu da concentração dos íons de Érbio nas amostras. Observa-se somente os tempos de vida com decaimento lento. Para o sistema GLS, Ye et al⁴⁰ encontraram tempos de vida em torno de 1,54 microns (mesma região estudada por nos), da ordem de 3,0 mseg, entretanto fica difícil realizar algum tipo de correlação, pois estes autores somente realizaram estudos para duas concentração de íons de Er^{3+} de 0,0158 e 1,58 mol%, respectivamente.

Concentração Er^{3+} (ppm)	GLSC20 com Yb^{3+} Comp rápida (μseg)	GLSC20 com Yb^{3+} Comp lenta (mseg)	GNSC15 (mseg)
500			$5,8 \pm 0,1$
1000	$6,2 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,1$	
3000	$6,8 \pm 0,9$	$3,9 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$
5000	$19,4 \pm 0,9$	$3,3 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
10000	$25,7 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$

Tabela 3.9 Tempos de vida das amostras dopadas com Er^{3+} e codopadas com Yb^{3+}

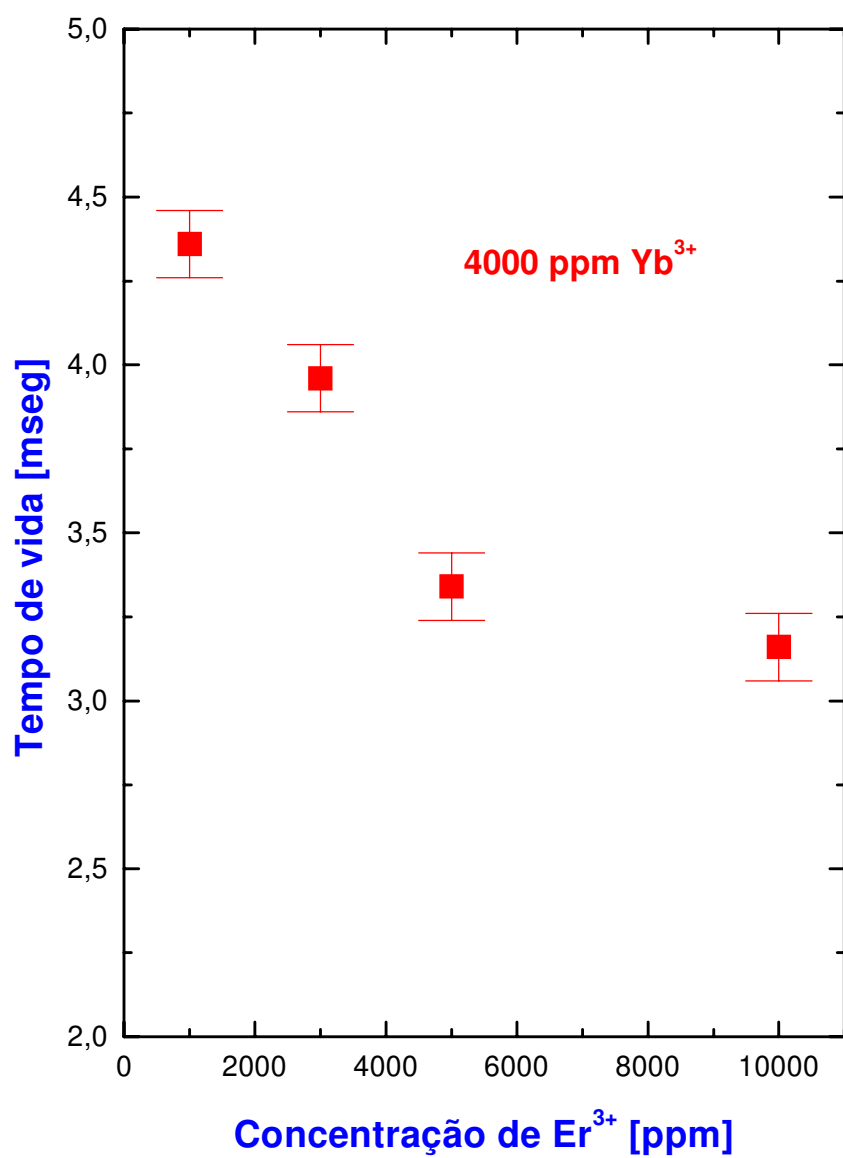


Figura 3.41. Componente lento do tempo de vida do vidro GLSC20 com íons Er^{3+} codopada com íons Yb^{3+}

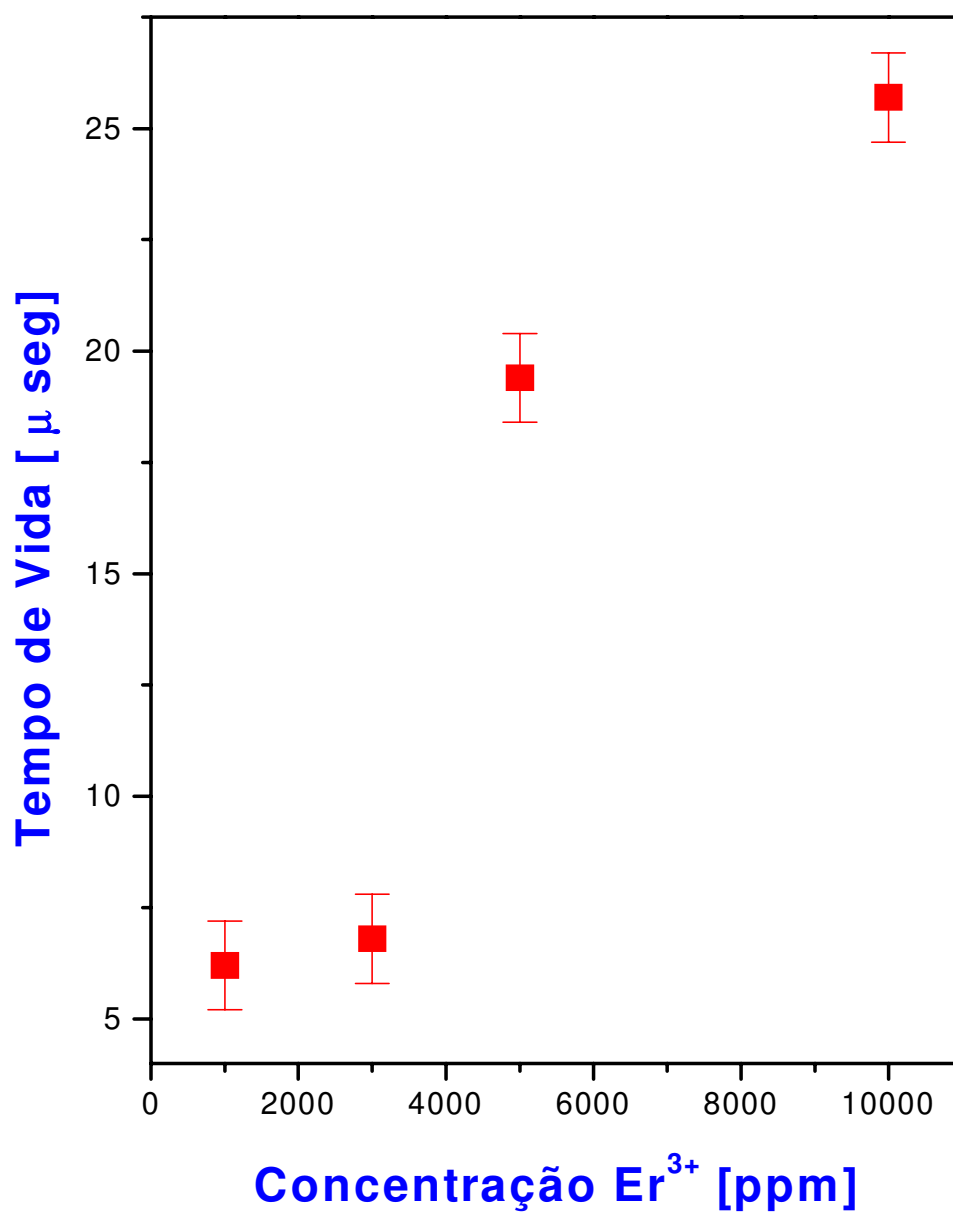


Figura 3.42 Tempos de vida do componente rápido do vidro GLSC20 dopado com íons Er^{3+} e co-dopado com 4000 ppm de íons de Yb^{3+}

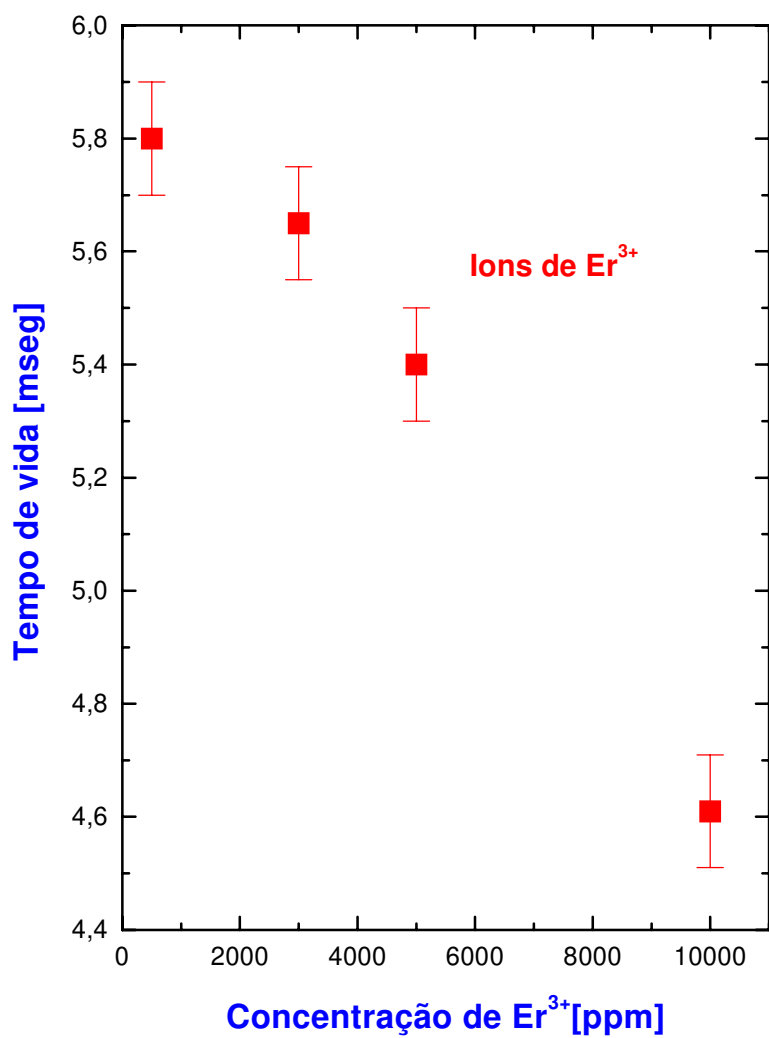


Figura 3.43. Medidas de tempo de vida do vidro GNSC15 em função da concentração de íons Er^{3+}

3.4.6 Índice de Refração não Linear

Como o índice de refração linear dos sistemas vítreos GLSC e GNSC são extremamente elevados, pode-se inferir que seu índice de refração não linear também deverá ser extremamente elevado, abrindo assim um novo campo de aplicação destes sistemas vítreos no campo de dispositivos fotônicos. No presente momento, iremos realizar à título de investigação inicial, avaliações teóricas destes índices através de algumas teorias que são já clássicas no assunto.

Vários modelos teóricos foram propostos para avaliar ou predizer os índices de refração não lineares de cristais e vidros, tanto na região visível como infravermelho próximo do espectro. Longe da ressonância, pode-se encontrar na literatura informações de que a susceptibilidade de terceira ordem está relacionada com a de primeira ordem pela regra de Muller⁴¹, definida como:

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 \times 10^{-10} \text{ esu} \quad (3.41)$$

Assim, a susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ aumenta com o aumento do índice de refração linear. Entretanto, esta afirmação não é muito correta. Do formalismo de densidade de matriz da mecânica quântica e da teoria das perturbações é possível derivar expressões tanto para $\chi^{(1)}(\omega)$ como para $\chi^{(3)}(\omega)$ de tal modo que:

$$\chi^{(1)}(\omega) \propto \sum_n \frac{\omega_{ng}}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2)} \langle g|r|n \rangle \langle n|r|g \rangle \quad (3.42)$$

e

onde o símbolo g representa o estado fundamental, n , n' , n'' representam estados excitados e $\omega_{nn'}$ representa a diferença de frequência entre os estados n e n' , onde fez-se uso da notação bra e ket para os elementos de matriz do operador de posição.

Nota-se que o elemento $\langle g|r|n \rangle$ é comum para a expressão linear e não linear, respectivamente, indicando uma correlação entre as duas, como é sugerido pela solução clássica do oscilador anarmônico. Entretanto, para a expressão de $\chi^{(3)}(\omega)$, os elementos de matriz entre os estados excitados não ocorrem na expressão de $\chi^{(1)}(\omega)$. Isto implica que $\chi^{(3)}(\omega)$ poderia ser diferente para dois materiais que exibem semelhantes susceptibilidades lineares.

Wang⁴¹ utilizando tratamento da teoria das perturbações apresentou uma relação mais simples entre estas duas entidades, isto é:

$$\chi^{(3)} = \frac{[\chi^{(1)}]^2}{Nfh \omega_o} \quad (3.44)$$

Boling, et al⁴² estenderam o modelo de Wang⁴¹ para um vidro isotrópico assumindo o modelo harmônico simples. Sua relação final expressada em termos do índice de refração linear na linha d do sódio n_d e do número de Abbe ν_d (recíproco da dispersão do comprimento de onda do índice de refração linear do material neste comprimento de onda) é:

$$n_2 = \frac{K(n_d^2 + 2)^2(n_d - 1)}{v_d[1,52 + \frac{(n_d^2 + 2)^2(n_d + 1)v_d}{6n_d}]^{1/2}} \times 10^{-13} esu \quad (3.45)$$

onde a constante K foi obtida da fitagem de dados experimentais para vários vidros óxidos.

Finalmente, Lines⁴³ utilizando a definição de orbital de ligação cujo modelo é o de um oscilador anarmônico sem damping dos elétrons de valência, apresenta a seguinte equação para o índice de refração não linear médio, devido a contribuições de orbitais de ligação d, p e s:

$$n_2(med) = 25 \frac{(ff_L)^3 d^2 (n^2 - 1) E_s^6}{n[E_s^2 - E^2]^4} \times 10^{-13} esu \quad (3.46)$$

onde $f_L = (n^2 + 2)/3$ é o fator de campo local de Lorentz, f é o fator de melhoramento local do campo, n é índice de refração linear para a região longe de transições e d é a distância entre o cátion e o ânion na rede vítrea do material. Para frequências onde $\omega^2 \ll E_s^2$, E_s dado em eV é igual ao parâmetro de Wemple ou parâmetro de Sellmeier, isto é, E_0 na equação de Wemple, obtido anteriormente. A distância d entre o cátion e o ânion pode ser encontrada pelo método desenvolvido por Nassau⁴⁴, que propõe para vidros contendo i componentes da forma PR_r , cada um com uma fração molar x_i , onde P é o cátion, R é o ânion e r é o número de ânions por cátions, o comprimento da ligação d é dada por: $d = (1/b) \sum_i x_i r_i d_i$, onde $b = \sum_i x_i r_i$ e d_i é o comprimento da ligação dos componentes.

Assumindo que a susceptibilidade de terceira ordem seja devida a geração de terceiro harmônico, $\chi^{(3)}_{111}(-3\omega; \omega; \omega; \omega)$ está relacionada à n_2 (med) via equação⁴³:

$$\chi^{(3)}_{111}(-3\omega; \omega; \omega; \omega) = \frac{n_\omega}{3\pi} \times n_2(\text{med}) \text{esu} \quad (3.47)$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração para longos comprimentos de onda, para se evitar regiões do espectro onde ocorrem transições eletrônicas ou mesmo absorções como a absorção de dois fótons.

Foram realizados estes cálculos para o caso do modelo de Lines, onde na tabela 3.10 ilustramos os valores de $\chi^{(3)}$ e n_2 para os sistemas vítreos GLSC e GNSC respectivamente, objeto do presente trabalho de tese, onde tomou-se o valor de $f=1,0$.

Nas figuras 3.44 e 3.45 apresentamos os gráficos de susceptibilidades de terceira ordem $\chi^{(3)}$ para os sistemas vítreos GLSC e GNSC nos comprimentos de ondas 1,3 μm e 1,5 μm . Estas avaliações da susceptibilidade de terceira ordem não linear $\chi^{(3)}$ apresentam valores elevados para estes dois sistemas vítreos comparados com as da sílica. O resultado indica que estes materiais são apropriados para aplicações na óptica não linear, por exemplo, na fabricação de dispositivos como chaves ópticas na forma planar ou mesmo fibras ópticas para os comprimentos de onda 1,3 μm e 1,5 μm . Embora os dados deste estudo sejam somente estimados, o modelo de Lines tem obtido sucesso quando aplicado em vidros experimentais⁴⁵. Convém ressaltar que Smolorz et al⁴⁶ realizando medidas pelo método de acoplamento de dois feixes resolvidos espectralmente (SRTBC) encontram valores para o sistema GLSC na faixa de $(0,35 - 5,5) \times 10^{-13}$ esu. No comprimento de onda de 1,25 μm uma ordem de grandeza menor do que nossas avaliações.

Vidro	$\lambda(\text{nm})$	$N(\lambda)$	D (Å)	$n_2 \times 10^{-13} \text{esu}$	$\chi^{(3)} \times 10^{-13} \text{esu}$
GLSC10	1,3	2,267	2,3	199 ± 6	47 ± 3
GLSC20	1,3	2,278	2,3	229 ± 6	55 ± 3
GLSC30	1,3	2,329	2,3	250 ± 6	62 ± 3
GLSC40	1,3	2,387	2,3	222 ± 6	56 ± 3
GNS	1,3	1,431	2,3	62 ± 6	9 ± 2
GNSC10	1,3	1,471	2,3	143 ± 6	22 ± 2
GNSC15	1,3	1,521	2,3	164 ± 6	26 ± 2
GNSC20	1,3	1,475	2,3	172 ± 6	27 ± 2
GLSC10	1,5	2,251	2,3	178 ± 6	43 ± 3
GLSC20	1,5	2,270	2,3	203 ± 6	49 ± 3
GLSC30	1,5	2,315	2,3	224 ± 6	55 ± 3
GLSC40	1,5	2,378	2,3	202 ± 6	51 ± 3
GNS	1,5	1,423	2,3	47 ± 6	7 ± 2
GNSC10	1,5	1,430	2,3	82 ± 6	13 ± 2
GNSC15	1,5	1,484	2,3	98 ± 6	16 ± 2
GNSC20	1,5	1,446	2,3	100 ± 6	15 ± 2

Tabela 3.10 Valores avaliados de n_2 e $\chi^{(3)}$ dos sistemas vítreos GNSC e GLSC, segundo a teoria de Lines.

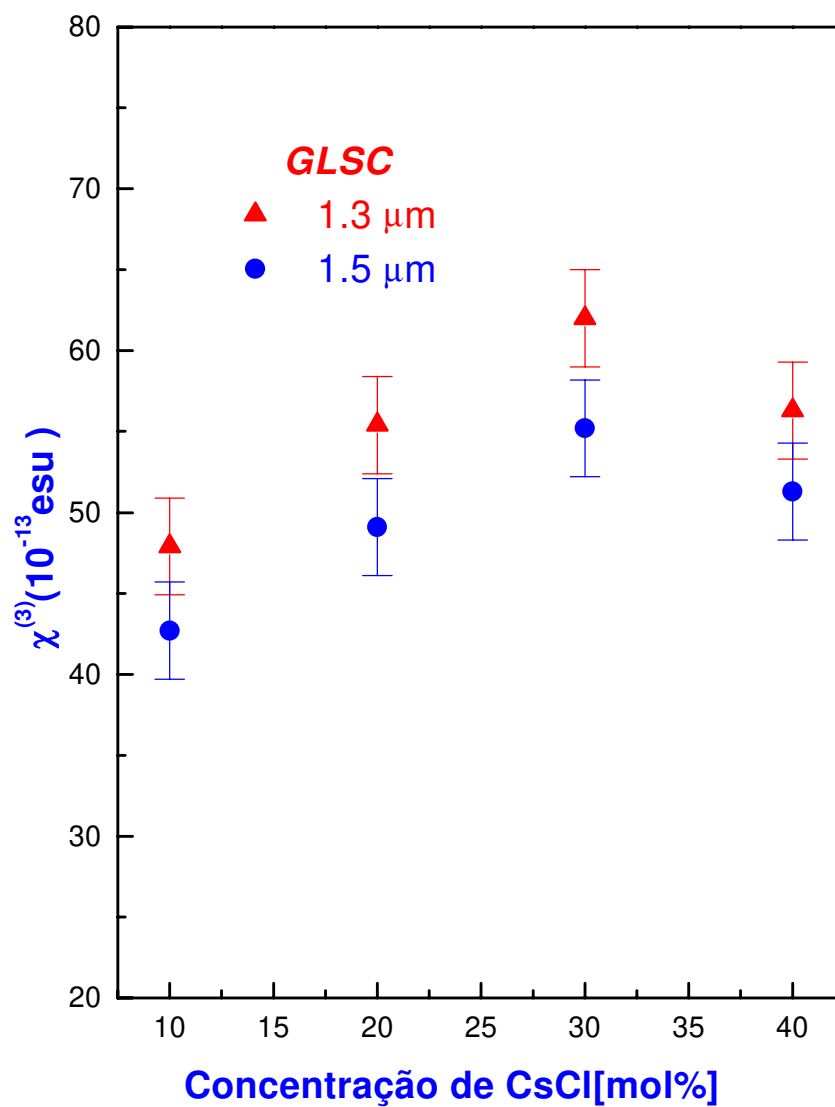


Figura 3.44. Susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ em função do conteúdo de CsCl para o sistema vítreo GLSC

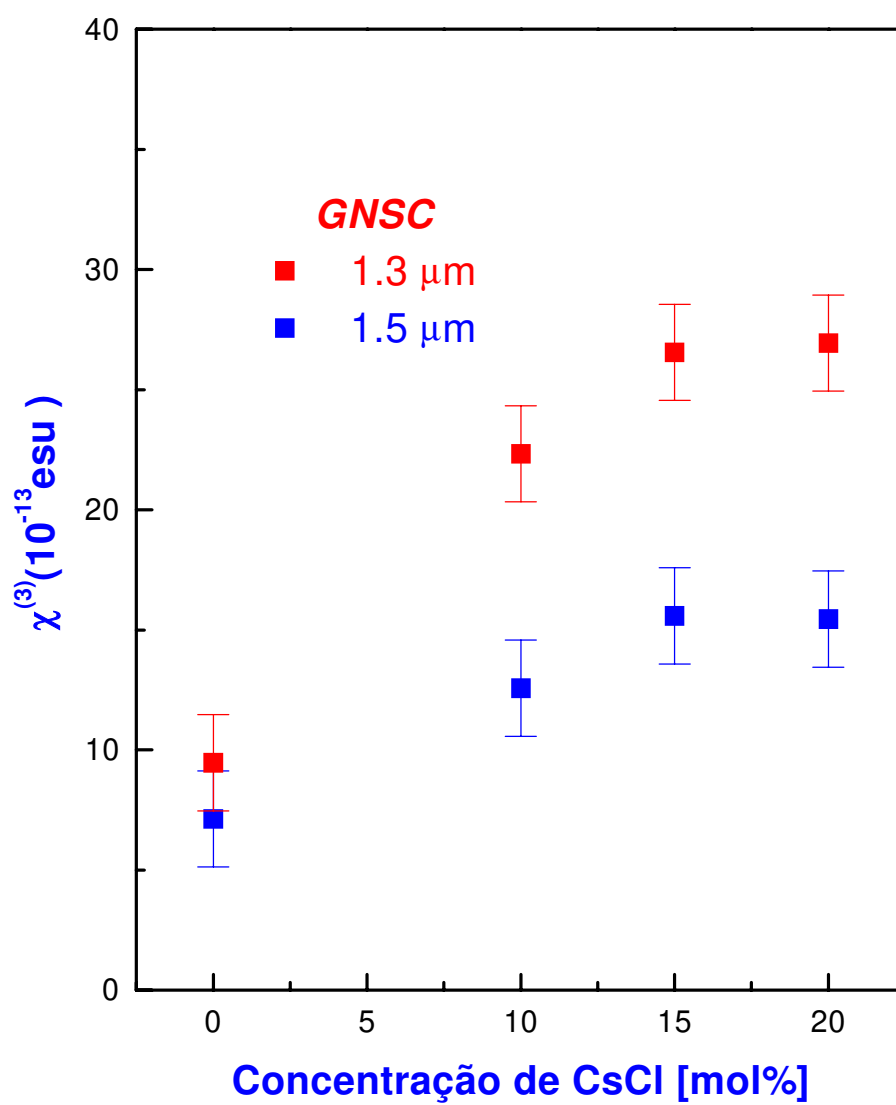


Figura 3.45. Susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ em função do conteúdo de CsCl para o sistema vítreo GNSC

Através da equação (3.34), podemos conhecer o fator estrutural B, e através da equação (3.35) junto com os parâmetros que se encontram na tabela 3.5 é possível dentro dos erros experimentais conhecer o coeficiente de espalhamento Rayleigh para nosso sistema vítreo GLSC e GNSC. Como são conhecidos os valores para a sílica nos comprimentos de ondas: 1 μm , 1.3 μm , 1.6 μm e 4 μm é possível pela razão $\alpha_{\text{SR}}(\text{GLS})/\alpha_{\text{SR}}(\text{SiO}_2)$ conhecer este valor para diversos comprimentos de onda em nosso sistema vítreo GLSC e GNSC.

A tabela 3.11 ilustra estes dados e na figura 3.46 e 3.47 mostramos esta importante propriedade em função do comprimento de onda para os sistemas vítreos GLSC e GNSC.

Parâmetros dispersivos						α_R (dB/km)			
Vidro	E_0 (eV)	E_d (eV)	B	β (10^{-11} Pa^{-1})	T_g (K)	1 μm	1.3 μm	1.6 μm	4 μm
SiO ₂	13,4	14,7	0.184	7.000	1500	0,8	0,28	0,12	0,003
GLS	3,8	14,7	0.175	0,854	843	7,26	2,54	1,09	0,027
GLSC1	4.4	17,3	0.206	0,854	839	5,85	2,05	0,88	0,022
GLSC2	4.2	16,7	0.199	0,854	763	5,92	2,07	0,89	0,022
GLSC3	4.3	18,2	0.216	0,854	731	6,20	2,17	0,93	0,023
GLSC4	4.9	21,9	0.261	0,854	759	5,76	2,02	0,86	0,022
GNS	2.5	2,2	0.027	0,854	772	0,85	0,30	0,13	0,003
GNSC10	2.1	1,9	0.023	0,854	737	1,21	0,42	0,18	0,005
GNSC15	2.1	2,2	0.026	0,854	728	1,45	0,51	0,22	0,005
GNSC20	2.0	1,9	0.022	0,854	705	1.26	0,44	0,19	0,005

Tabela 3.11. Comparações ente os parâmetros dispersivos e os parâmetros de espalhamento entre a sílica vítrea e os sistemas vítreos GLSC e GNSC. A unidade de β é Pascal⁻¹

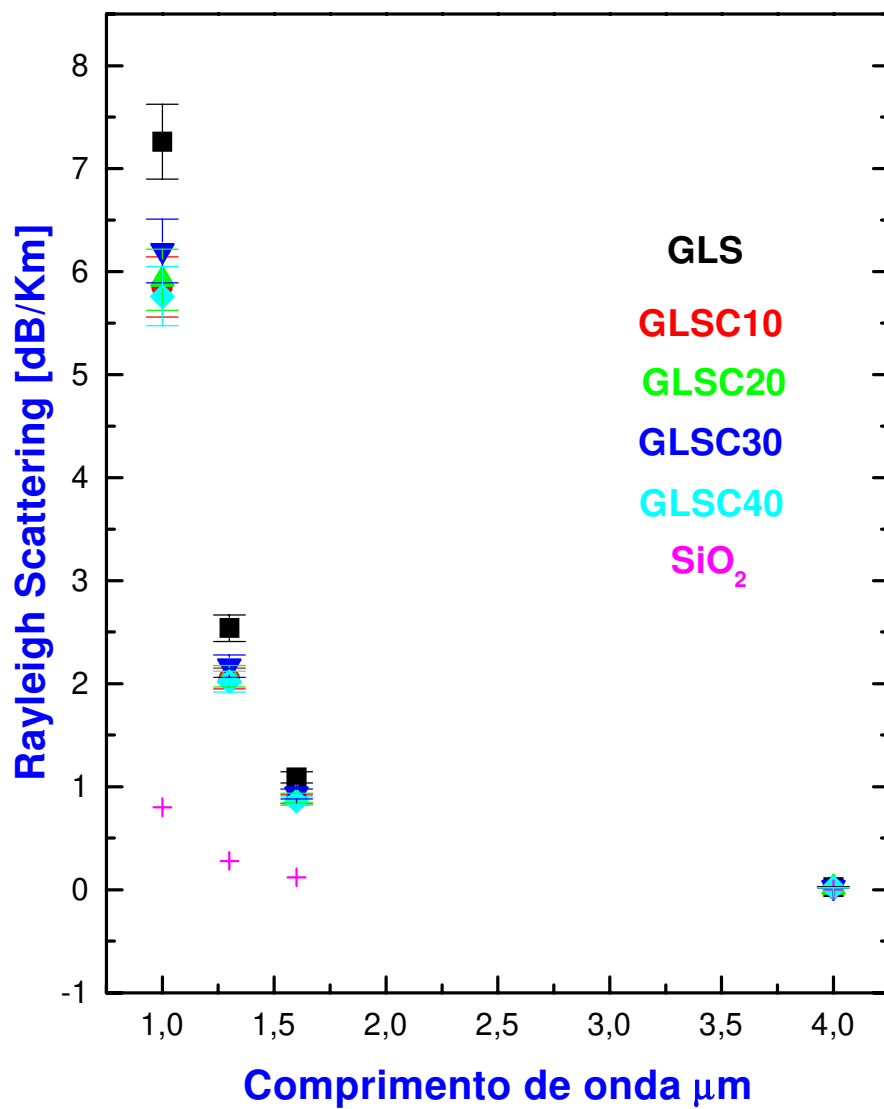


Figura 3 46. Coeficiente de espalhamento Rayleigh em função do comprimento de onda para o sistema vítreo GLSC, + valores típicos de SiO_2

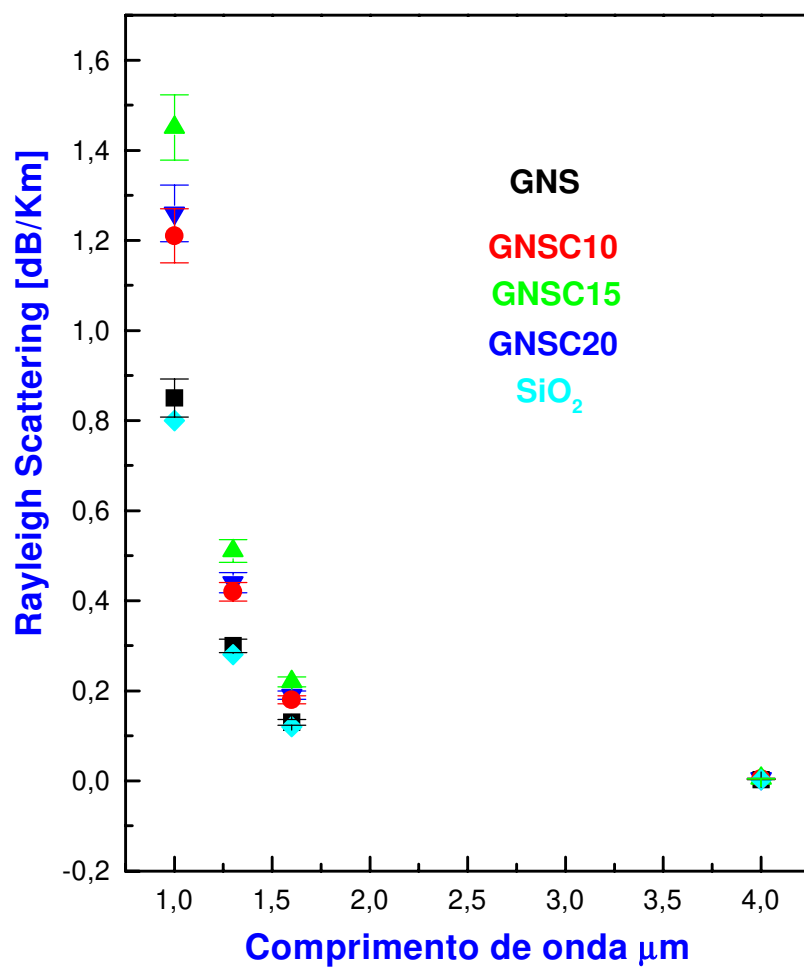


Figura 3 47. Coeficiente de espalhamento Rayleigh em função do comprimento de onda para o sistema vítreo GNSC, + valores típicos de SiO₂

3.5 Cristalização e Durabilidade Química

3.5.1 Cristalização do Vidro $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$

As amostras, após tratamento térmico na temperatura de pico da cristalização, ou seja, em 680 °C para este sistema vítreo e após processo de moagem, foram levadas ao estudo de difratometria de raio - X. A tabela 3.12 ilustra os valores dos principais picos de difração de raio - X encontrados. Na figura 3.48 ilustra-se os correspondentes difratogramas de raio - X dos correspondentes vidros tratados em diferentes tempos.

2 θ (graus)	d (Å)	Plano cristalográfico
20,02	4,435	ni
21,02	4,226	ni
22,0	4,040	001 sistema ortômbico La_2S_3
25,66	3,472	$\bar{2}02$ ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$)
26,18	3,404	ni
29,34	3,044	ni
30,24	2,955	150 sistema ortorômbico La_2S_3
31,48	2,842	310 ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$)
33,7	2,659	220 ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$)
37,76	2,383	400 ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$)
38,7	2,327	ni
39,54	2,279	330 sistema ortorômbico La_2S_3
41,96	2,153	ni
42,74	2,115	ni
43,82	2,066	$\bar{5}11$ ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$)
49,12	1,8547	$\bar{2}23$ ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$)

ni = Fase não identificada

Tabela 3.12. Planos cristalográficos e fases de amostras tratadas a 680 °C do vidro $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$

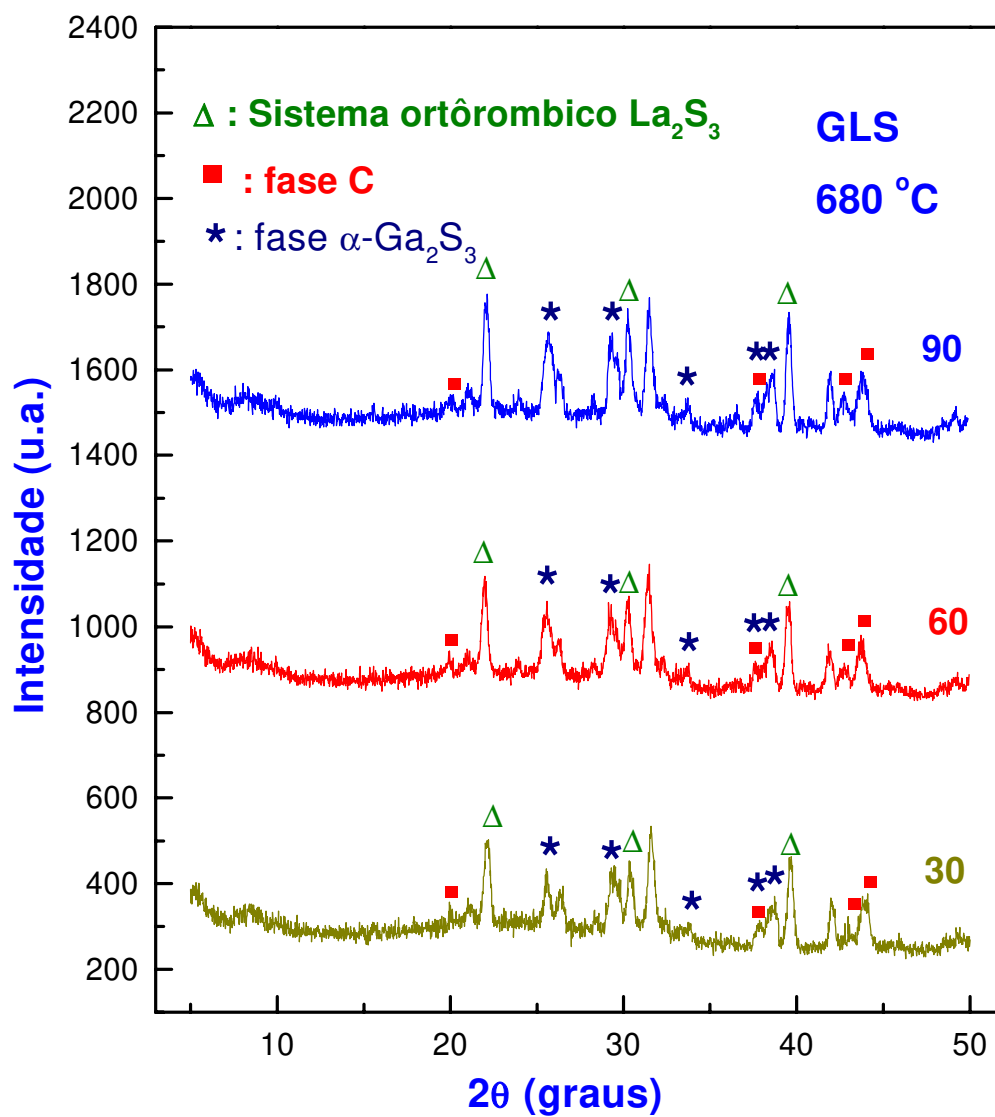


Figura 3. 48. Difrátogramas das amostras de vidro $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ tratadas a 680 °C durante os tempos ilustrados de 30, 60 e 90 minutos. Fase C pode ser devido a fase LaGaS_3 ou $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{14}$

Pela análise dos dados da figura 3.48 e da tabela 3.12 e com a ajuda das tabelas cristalográficas de difratometria de raio - X⁴⁷, podemos inferir que neste vidro conseguiu-se detectar a fase ortorômbica de La_2S_3 e a fase $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Segundo Ruihua et al.⁴⁸ observou-se que a fase C pode ser devido a fase LaGaS_3 ou $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{14}$. Morgan et al.⁴⁹ só observou a fase $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ para seu vidro GLS com tratamento térmico.

3.5.2 Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio, Lantâneo e Cloreto de Césio (GLSC)

As amostras, após tratamento térmico na temperatura de pico da cristalização, ou seja, em 720 °C para este sistema vítreo e, após processo de moagem, foram levadas ao estudo de difratometria de raio - X. A tabela 3.13 ilustra os valores dos principais picos de raio - X encontrados. Na figura 3.49 ilustra-se os correspondentes difratogramas de raio - X dos vidros tratados a 720 °C em diferentes tempos. Podemos observar o fato interessante que os primeiros cristais a se formarem em 10 minutos são cristais da fase $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ e a fase ortorômbica La_2S_3 somente após 30 minutos de aquecimento aparece a fase cúbica do CsCl.

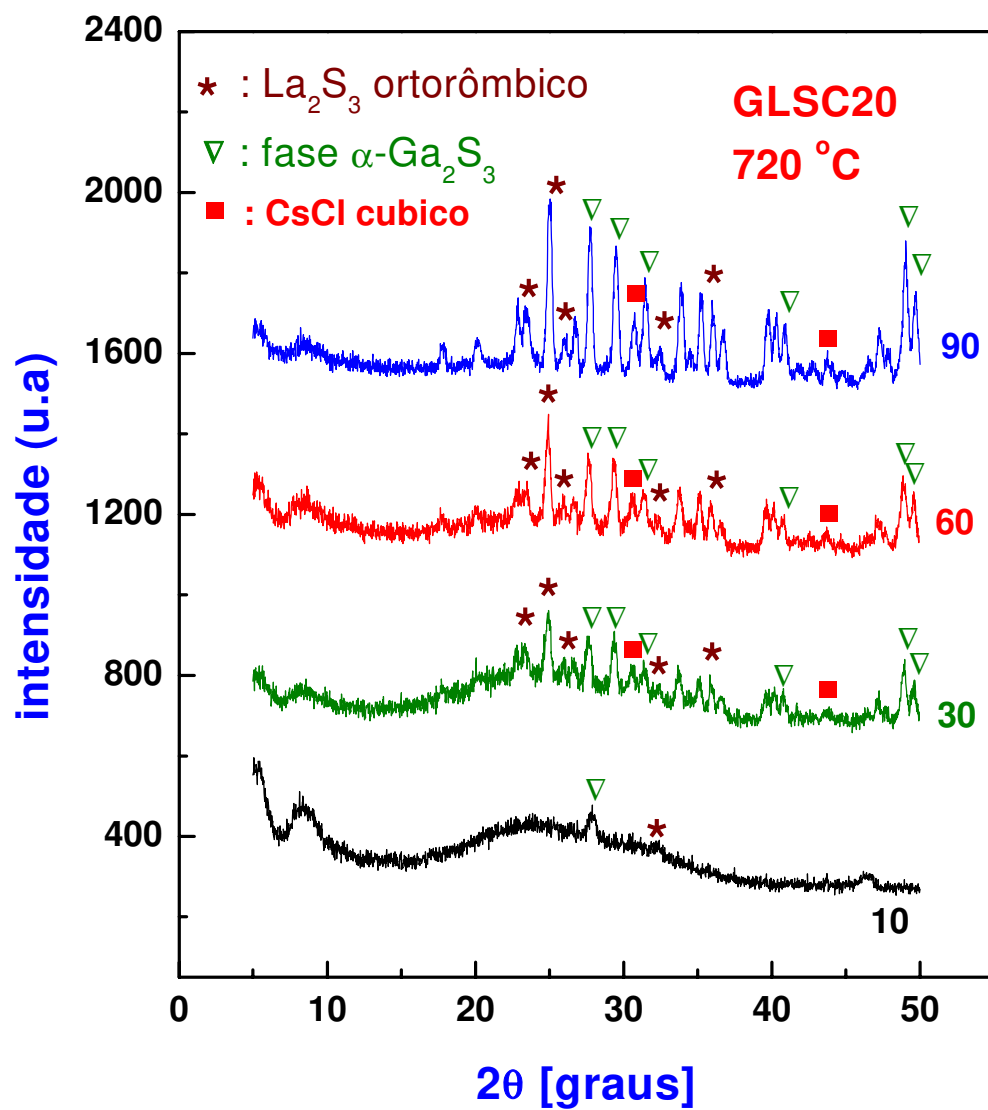


Figura 3.49 Difractogramas das amostras dos vidros GLSC20 tratadas a 720 °C durante os tempos ilustrados em minutos na figura.

2 θ (graus)	d (Å)	Plano cristalográfico
17,76	4,990	ni
20,14	4,405	ni
22,88	3,880	ni
23,44	3,792	200 La ₂ S ₃ ortorômbico
25,06	3,550	111 La ₂ S ₃ ortorômbico
26,00	3,424	220 La ₂ S ₃ ortorômbico
26,68	3,339	ni
27,74	3,213	$\bar{3}$ 11,020 (α -Ga ₂ S ₃)
29,5	3,025	301, $\bar{1}$ 12,002 (α -Ga ₂ S ₃)
30,76	2,904	110 (CsCl)
31,50	2,837	310 (α -Ga ₂ S ₃)
32,44	2,757	211 La ₂ S ₃ ortorômbico
33,92	2,641	221 La ₂ S ₃ ortorômbico
35,18	2,549	ni
36,00	2,493	051 La ₂ S ₃ ortorômbico
40,94	2,202	221,311 (α -Ga ₂ S ₃)
41,82	2,158	ni
42,72	2,115	ni
43,76	2,067	200 (CsCl)
44,72	2,025	ni
46,52	1,951	ni
47,26	1,922	ni
49,06	1,855	$\bar{2}$ 23 (α -Ga ₂ S ₃)
49,74	1,832	$\bar{6}$ 02, $\bar{3}$ 31 (α -Ga ₂ S ₃)

ni = Fase não identificada

Tabela 3.13. Planos cristalográficos e fases de amostras tratadas à 720 °C do vidro GLSC20

3.5.3 Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Sódio (GNS)

Amostras deste sistema foram tratadas à temperatura de pico de cristalização, ou seja, em 632 °C durante tempos que variaram de 5 a 60 minutos. A figura 3.50 e a tabela 3.14 ilustram os eventos característicos de vidro que sofreu cristalização. Pode-se inferir destes dados, com a ajuda das tabelas cristalográficas de difratometria de raio-X⁴⁷, que a única fase cristalina observada foi a fase α -Ga₂S₃ não detectando nenhuma fase relacionada com a presença de sulfeto de sódio.

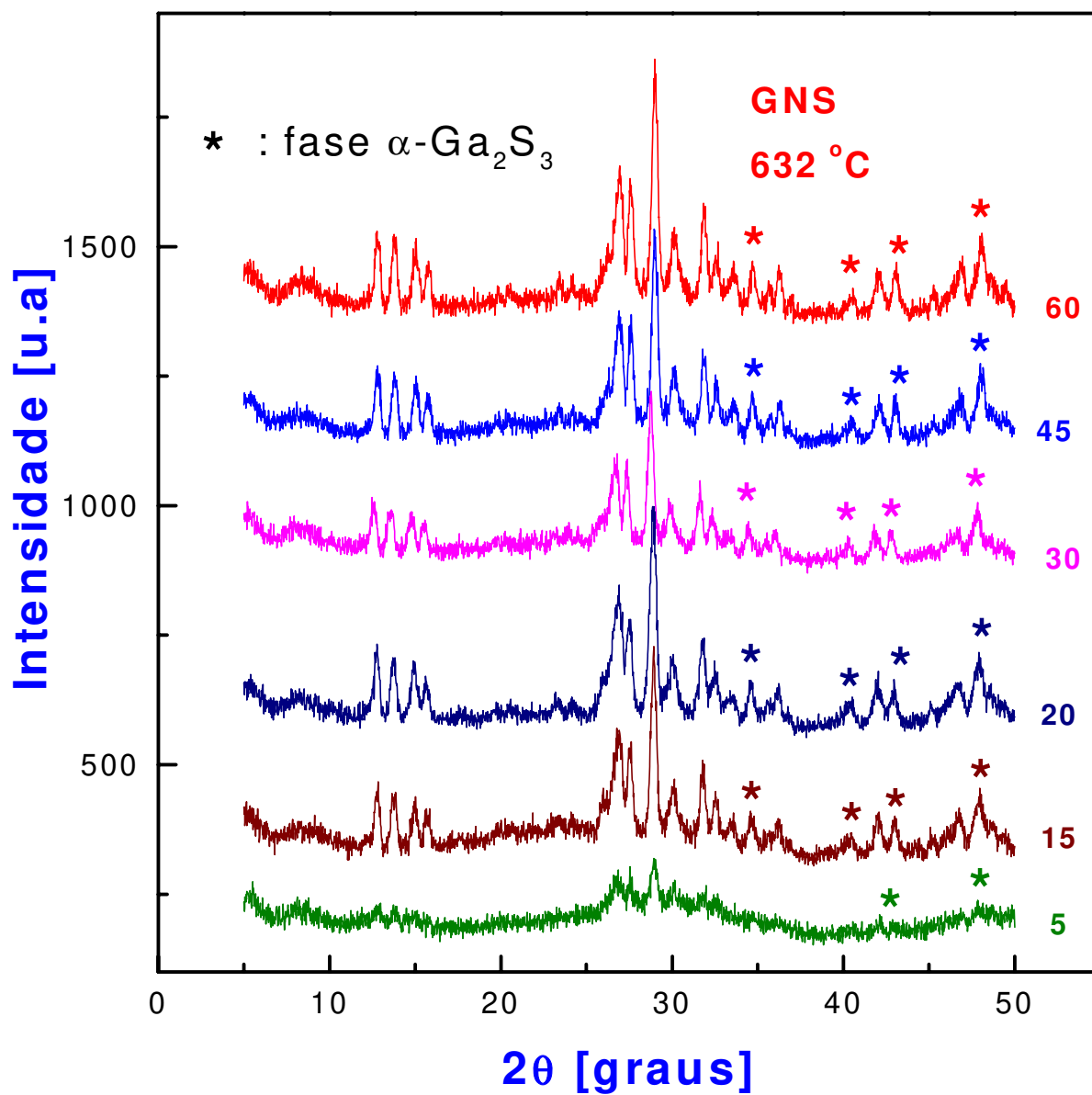


Figura 3.50. Difratogramas das amostras de vidro $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ tratadas a 632 °C durante os tempos ilustrados na figura em minutos.

2θ (graus)	d (Å)	Plano cristalográfico
12,76	6,937	ni
13,76	6,434	ni
15,06	5,883	ni
15,78	5,616	ni
23,44	3,795	ni
24,2	3,678	ni
26,94	3,309	ni
27,56	3,236	ni
29	3,079	ni
30,12	2,967	ni
31,84	2,810	ni
32,68	2,740	ni
33,58	2,669	220 (α -Ga ₂ S ₃)
34,68	2,587	ni
36,22	2,480	ni
40,56	2,224	221, 311 (α -Ga ₂ S ₃)
41,96	2,153	ni
43,1	2,099	202 (α -Ga ₂ S ₃)
45,26	2,003	ni
46,96	1,935	ni
48,1	1,892	420, 131 (α -Ga ₂ S ₃)

ni = não identificado

Tabela 3.14. Planos cristalográficos e fases de amostras tratadas do vidro Ga₂S₃-Na₂S

3.5.4 Estudo da Cristalização de Vidros de Sulfeto de Gálio e Sódio e CsCl (GNSC15)

As amostras deste sistema vítreo foram tratadas à temperatura de 632 °C durante tempos que variaram de 10 a 90 minutos. A figura 3.50 e a tabela 3.15 ilustram os eventos característicos de um vidro que sofreu cristalização. Esperávamos que não deveria ocorrer picos de cristalização nos difratogramas, entretanto, como pode ser inferido da figura 3.51 e da tabela 3.15, a presença de dois picos muito finos de cristalização. Pode-se inferir destes dados, com a ajuda das tabelas cristalográficas de difratometria de raio – X^{47} , que as únicas fases cristalinas observadas foram as α -Ga₂S₃ e o sistema cúbico de cloreto de sódio, não detectando nenhuma fase relacionada com a presença de sulfeto de sódio . A única explicação que podemos nos aventurar a dar, sem muita certeza, é que estas cristalizações poderiam ser provenientes da presença de impurezas como a presença de elementos de transição ou mesmos de radicais OH na estrutura vítrea.

2 θ (graus)	d (Å)	Plano Cristalográfico
29,62	3,016	$\bar{1}12, 002$ (CsCl)
49,32	1,847	210 (α -Ga ₂ S ₃)

Tabela 3.15. Planos cristalográficos e fases de amostras tratadas do vidro Ga₂S₃-Na₂S-CsCl

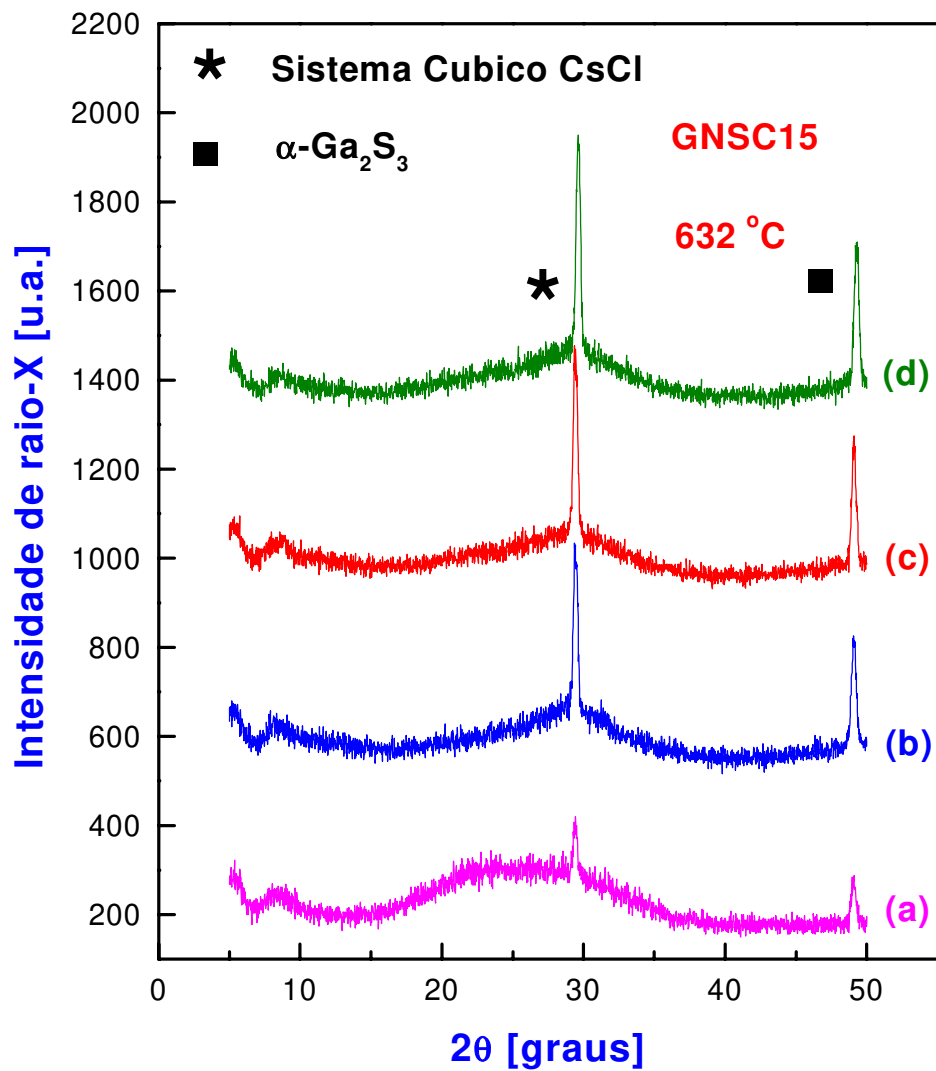


Figura 3. 51. Difratogramas das amostras de vidro $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-CsCl}$ tratadas a 632°C durante os tempos de (a) 10 min., (b) 30 min. (c) 60 min. e (d) 90 min.

3.5.5 Cinética de cristalização de vidros do sistema Ga_2S_3 - La_2S_3 - CsCl

Conhecida a característica da fase cristalizada fazendo uso de técnicas DTA pode-se determinar a cinética de cristalização do vidro destes vidros. Em nosso vidro iremos realizar um estudo da cinética de crescimento da fase cristalina do vidro GLSC20. A figura 3.52 mostra as curvas exotérmicas extraídas do equipamento de DTA SHIMADZU-50 para taxas de aquecimento variando de 5, 10, 12, 14, 17 e 20°C/min.

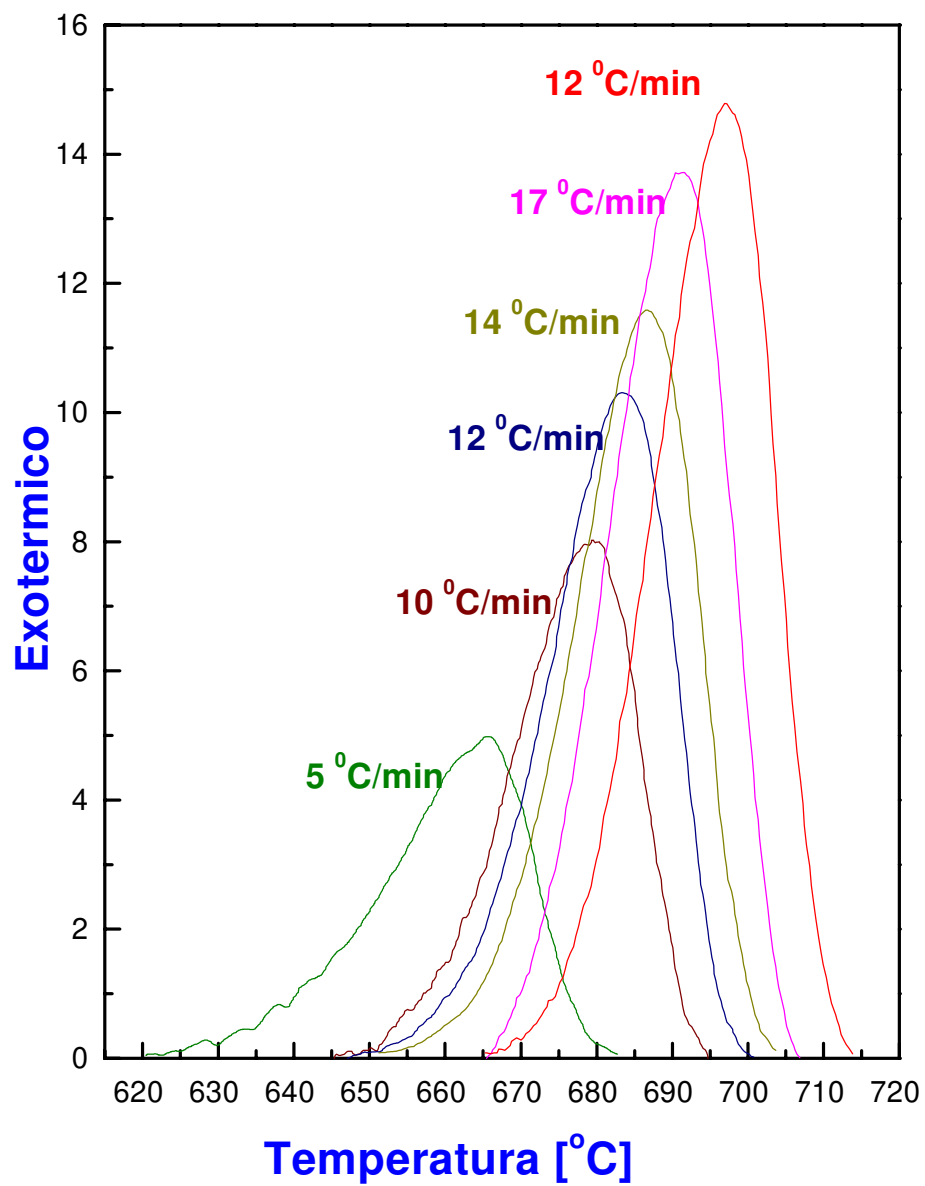


Fig. 3.52. Curvas de DTA para várias taxas de aquecimento para o vidro GLSC20

A lei de Avrami's⁵⁰ na forma simplificada é escrita da seguinte maneira:

$$x = 1 - \exp - (kt)^n \quad (3.49)$$

Onde x é a fração cristalizada depois de um tempo t , e n é uma quantidade sem dimensões chamada coeficiente de Avrami's e está relacionada ao mecanismo de nucleação e crescimento, e k é dado por:

$$k = k_0 \exp - E/RT \quad (3.50)$$

sendo E a energia de ativação de cristalização, T é a temperatura em kelvin e R a constante dos gases. Todos os métodos de cristalização não isotérmicos são baseados nas equações 3.49 e 3.50, tomando em conta que T tem sua dependência com a taxa de aquecimento ϕ , a temperatura inicial T_0 e o tempo t , como mostra a equação 3.51.

$$T = T_0 + \phi t \quad (3.51)$$

.Augis-Bennett⁵¹ descrevem que a energia de ativação pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\ln[\phi / (T_p - T_0)] = \ln k_0 - E/RT_p \quad (3.52)$$

quando

$$\frac{E}{R} \frac{T_M - T_0}{T_M^2} \gg 1 \quad (3.53)$$

onde E é a energia de ativação, R é a constante dos gases, T_p é a temperatura de pico exotérmico, T_0 é a temperatura inicial do sistema (ambiente) e ϕ é a taxa

de aquecimento. Assim, a inclinação da curva de $\ln [(T_p - T_0)/\alpha]$ versus $1/T_p$ de acordo com a equação 3.52 resultará em $-E/R$, e na figura 3.53 mostramos os resultados da energia de ativação para o vidro GLSC20. Augis-Bennett⁵¹ mostraram ainda em seu trabalho que esta equação só é funcional para frações de cristalização que atinjam o valor na temperatura de pico entre 60 e 63% e afirma ainda que não depende da taxa de aquecimento. Mais tarde, Marsaglia⁵² repetiu os cálculos de Augis-Bennett comprovando esta teoria. A energia de ativação para o vidro $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}60\text{La}_2\text{S}_3\text{-}20\text{CsCl}$ calculada levando-se em conta o método de Augis-Bennett⁵¹ é mostrada na tabela 3.16

O valor de n pode ser estimado pela relação:

$$n = \frac{2.5}{\Delta\tau_{FWH\ M}} \frac{T_p^2}{\frac{E}{R}} \quad (3.54)$$

Onde $\Delta\tau_{FWH\ M}$ é a largura na metade do pico máximo exotermica do DTA .

R a constante dos gases

A partir dos sinais exotérmicos de DTA para 4 taxas de aquecimentos diferentes, obtemos a temperatura máxima T_p e a largura $\Delta\tau_{FWH\ M}$ na metade do pico máximo exotérmico do DTA . T_p e $\Delta\tau_{FWH\ M}$ são colocados na equação 3.55 e calculamos os valores de n mostrados na tabela 3.16.

ϕ (°C/min)	$\Delta\tau_{FWH\ M}$ (°K)	T_p (°K)	E (1000cal/mol)	n
10	$19,2 \pm 0.3$	$952,7 \pm 0.2$	78 ± 2	$3,0 \pm 0.2$
12	$19,1 \pm 0.3$	$956,5 \pm 0.2$	78 ± 2	$3,0 \pm 0.2$
14	$18,9 \pm 0.3$	$959,9 \pm 0.2$	78 ± 2	$3,1 \pm 0.2$
17	$18,1 \pm 0.3$	$964,8 \pm 0.2$	78 ± 2	$3,3 \pm 0.2$

Tabela 3.16 Avaliação do coeficiente Avrami pelo método de Augis-Bennet para vidro GLSC20

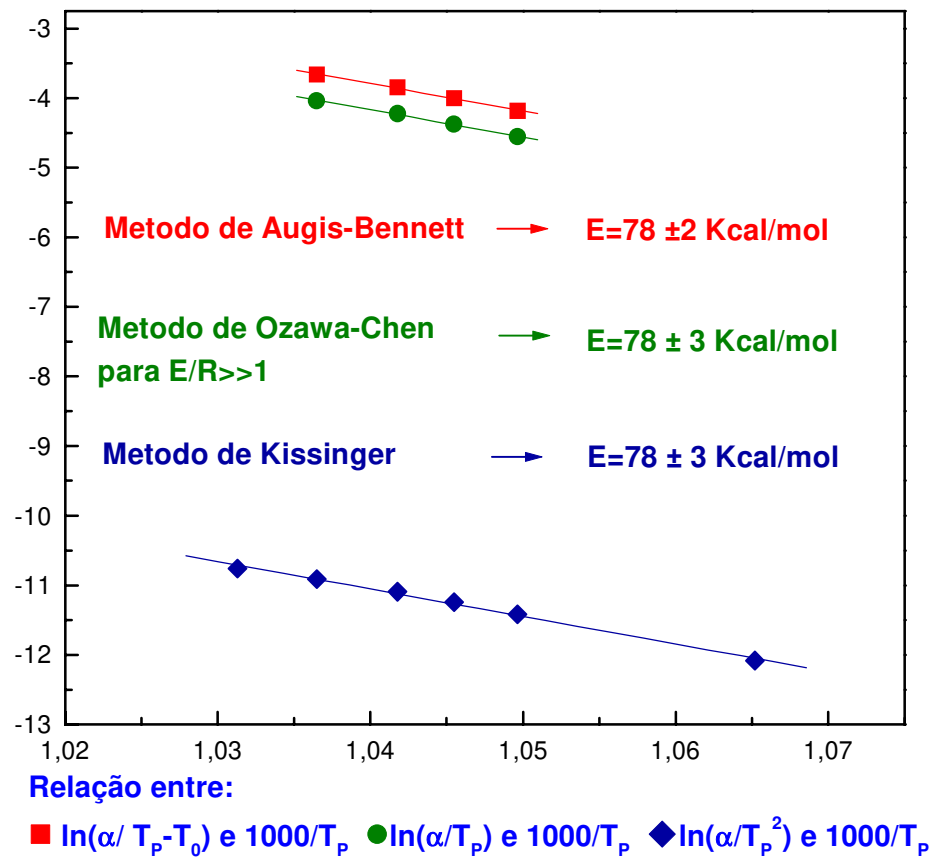


Fig. 3.53 Determinação da energia de activação de cristalização para vidro GLSC20

Usando o método de Ozawa-Chen⁵³ para $E/RT \gg 1$, a energia de ativação foi calculada da inclinação do gráfico de $\ln(\phi / T_p)$ versus $1/T_p$ e de acordo com a equação 3.55 resultará em $-E/R$. Na figura 3.53 e na tabela 3.17 mostramos os resultados da energia de ativação para o vidro GLSC20 calculados por este método.

$$\ln \frac{\phi}{T_p} = -\frac{E}{RT_p} + C_o \quad (3.55)$$

Utilizando o método de Kissinger⁵³, a energia de ativação foi calculada da inclinação do gráfico de $\ln(\phi / T_p^2)$ versus $1/T_p$ e de acordo com a equação 3.56 resultando em $-E/R$. Na figura 3.53 e na tabela 3.17 mostramos os resultados da energia de ativação para o vidro GLSC20 calculadas por este método.

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} \quad (3.56)$$

Method	Augis-Bennett	Ozawa-Chen para $E/R \gg 1$	Kissinger
E(Kcal/mol)	78 ± 2	78 ± 3	78 ± 3

Tabela 3.17 Valores da energia de ativação de cristalização usado pelos três métodos: Augis-Bennett; Ozawa-Chen e Kissinger.

O método proposto por Ozawa⁵⁴ é usado para deduzir a ordem da reação de cristalização, n . Combinando as equações 3.49 e 3.52, a expressão para X se torna da seguinte maneira:

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\frac{K(T - T_o)}{\phi}\right)^n\right] \quad (3.57)$$

Tomando 2 vezes o logaritmo, a equação 3.58 nos leva a seguinte expressão:

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \ln[K(T - T_o)] - n \ln \phi \quad (3.58)$$

A equação 3.60 à temperatura constante fica da seguinte maneira:

$$\left(\frac{d \ln[-\ln(1 - x)]}{d \ln \phi} \right)_T = n \quad (3.59)$$

Os mecanismos de cristalização foram calculados da inclinação do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \phi$ de acordo com a equação 3.59 resultando em n conforme mostra a figura 3.54. A figura 3.53 mostra os resultados para os valores dos parâmetros de Avrami n , proposto por Ozawa⁵⁵, segundo a equação 3.59. Para cada curva desta figura, uma dada temperatura foi tomada visando manter a aproximação da taxa de cristalização entre 0.6 e 0.63, que é uma condição para se poder calcular n como mostrado por Henderson⁵⁶.

Matusita e Sakka^{57,58} expressaram que a equação 3.56 só é válida quando o crescimento de cristais ocorre sobre um número fixo de núcleos, obtendo valores incorretos para as energias de ativação caso a maioria dos núcleos seja formada durante as medidas de DTA, sendo que o número de núcleos varia com ϕ , Matusita e Sakka propõem uma modificação na equação de Kissinger como:

$$\ln(\phi^n / T_p^2) = -(mE/RT_p) + \text{const} \tan t \quad (3.60)$$

onde E é a energia de ativação correta para a cristalização, m e n são fatores numéricos que dependem do mecanismo de cristalização (m depende da dimensionalidade do crescimento do cristal). Os parâmetros n e m podem tomar vários valores. Na tabela 3.28 apresentamos um resumo segundo Donald⁵⁹.

Mecanismo de Cristalização	n	N
Cristalização do <i>Bulk</i> com um número constante de núcleos (o número de núcleos é independente da taxa de aquecimento)		
Crescimento tridimensional do cristal	3	3
Crescimento bidimensional do cristal	2	2
Crescimento unidimensional do cristal	1	1
Cristalização do <i>Bulk</i> com o aumento do número de núcleos (o número de núcleos é inversamente proporcional à taxa de aquecimento)		
Crescimento tridimensional do cristal	4	3
Crescimento bidimensional do cristal	3	2

Crescimento unidimensional do cristal	2	1
---------------------------------------	---	---

Tabela 3.18. Valores de n e m para vários mecanismos de cristalização

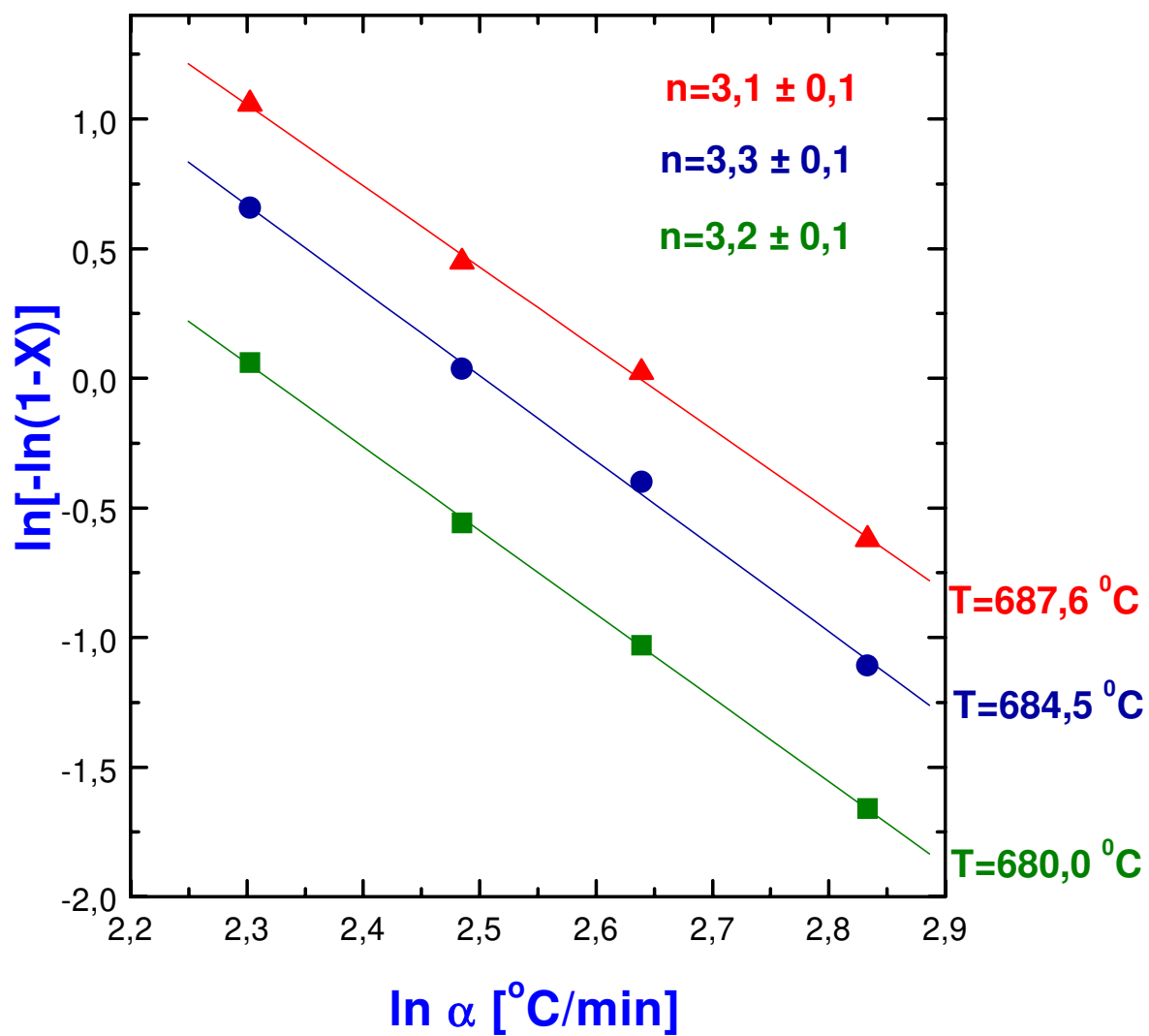


Figura 3. 54. Determinação do coeficiente de Avrami pelo método de Ozawa para vidro GLSC20

n , R , E , T_p e ϕ são valores já conhecidos e m é o valor a se determinar. Desta forma, na inclinação da reta plotada de $\ln[\phi^n / T_p^2]$ versus $1/T$ de acordo com a equação 3.60 determinamos o valor de m . A figura 3.57 mostra o resultado das retas para cada valor do coeficiente de Avrami : $3,1 \pm 0,2$ e $3,2 \pm 0,1$ obtido pelos métodos de Augis-Bennett, e Ozawa, respectivamente. Na tabela 3.19 apresentamos os valores de m .

Método usado para calcular E e n	n	E(kcal/mol)	m
Augis-Bennet	$3,1 \pm 0,2$	78 ± 2	$3,2 \pm 0.1$
Ozawa-Chen para E e Ozawa para n	$3,2 \pm 0,1$	$78. \pm 3$	$3,3 \pm 0.1$

Tabela 3.19. Valores de m obtido pelo método de Kissinger modificado para o vidro GLSC20

Com os valores de n e m encontrados através dos diferentes métodos já descritos acima, podemos inferir que o vidro GLSC20 se cristaliza tridimensionalmente com um número fixo de núcleos devido a que $n \approx 3$ e $m \approx 3$. Os núcleos foram formados durante prévio tratamento térmico do vidro GLSC20. A energia de ativação de cristalização do vidro GLSC20 foi calculada pelos métodos de Kissinger, Augis-Bennett e Ozawa-Chen mostrando valores muito próximos, ao redor de 78 Kcal/Mol e é maior quando comparado com o vidro BIGaZYbTMn, estudado por estes autores, os quais encontraram uma energia de ativação de 42 Kcal/mol .

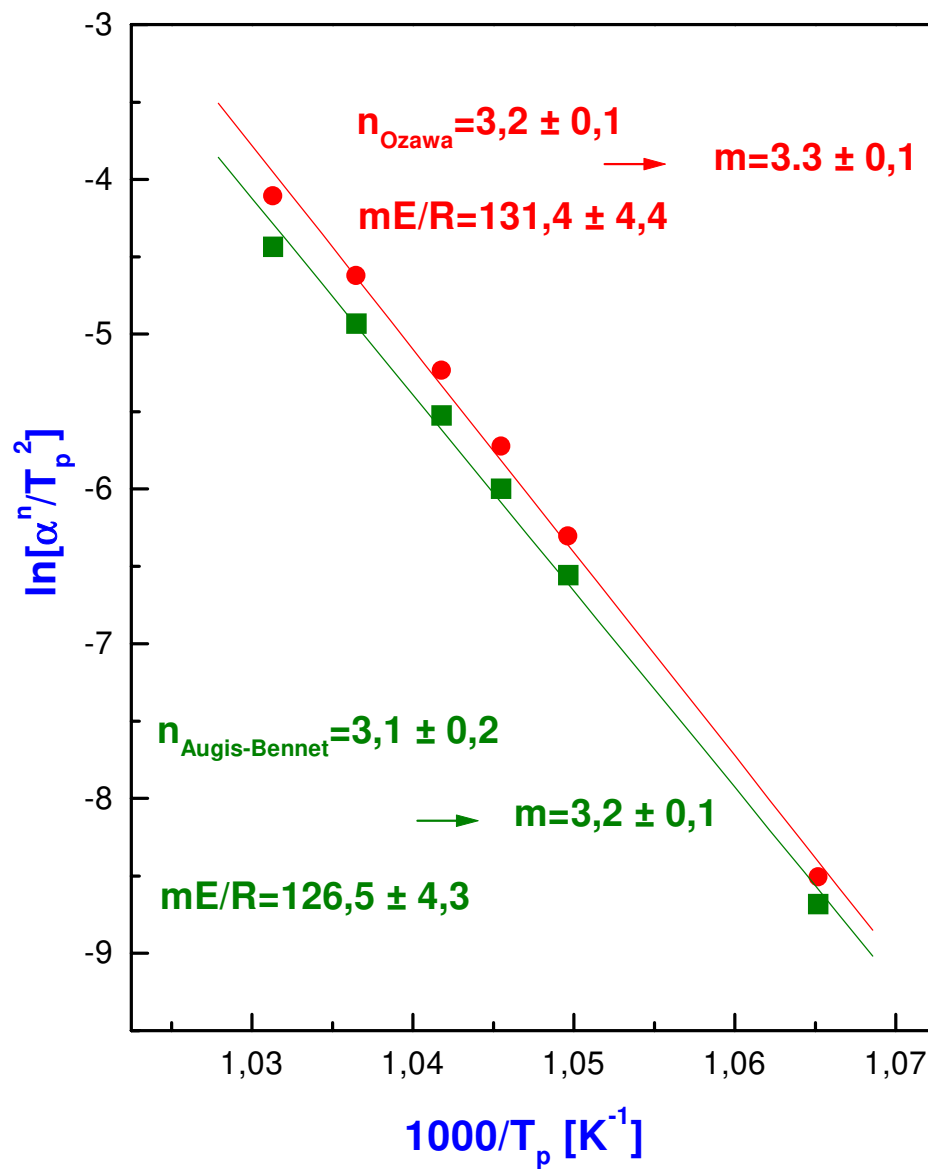


Figura 3.55. Determinação de m pelo método de Kissinger modificado para o vidro GLSC20

3.5.6 Estudos de Durabilidade Química

Como estes vidros estão se candidatando como vidros para dispositivos ópticos e amplificadores ópticos para serem aplicados no campo da óptica não linear, é interessante realizar estudos de durabilidade química dos mesmos sob a ação de diversos ambientes químicos que possam influenciar o tempo de vida dos mesmos no meio ambiente. Como meio de ataque, conforme demonstramos na seção experimental, foi utilizado ácido clorídrico com pH 1,0 (meio ácido); pH 5 (meio neutro) água bidestilada e pH 13 (meio alcalino) como solução aquosa de NaOH.

A figura 3.56 ilustra a perda de peso sofrida por estes sistemas vítreos em função do tempo para pH = 1,0 e temperatura de ataque de 25 °C .

Podemos notar desta figura que para pH = 1,0 os vidros mais resistentes foram GLS e GNS.

Para o caso de pH = 5,5 a figura 3.57 abaixo mostra os dados característicos à temperatura ambiente.

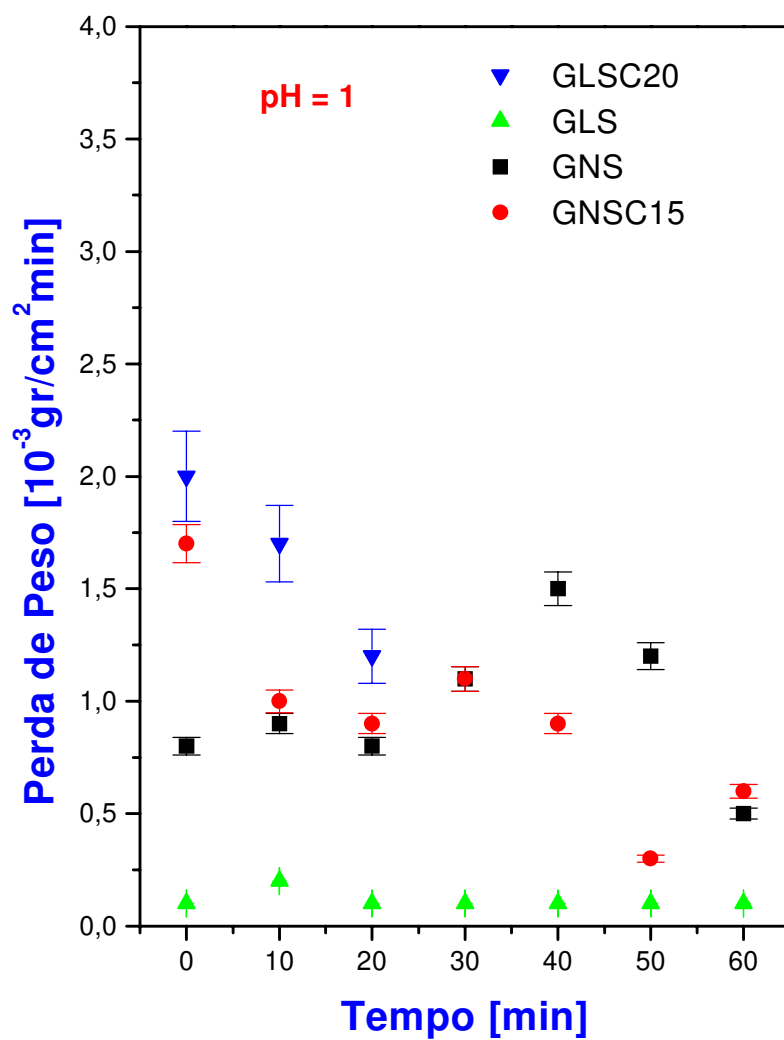


Figura 3.56. Perda de peso em função do tempo de ataque para amostras vítreas submetidas ao ataque de solução de ácido clorídrico com pH = 1

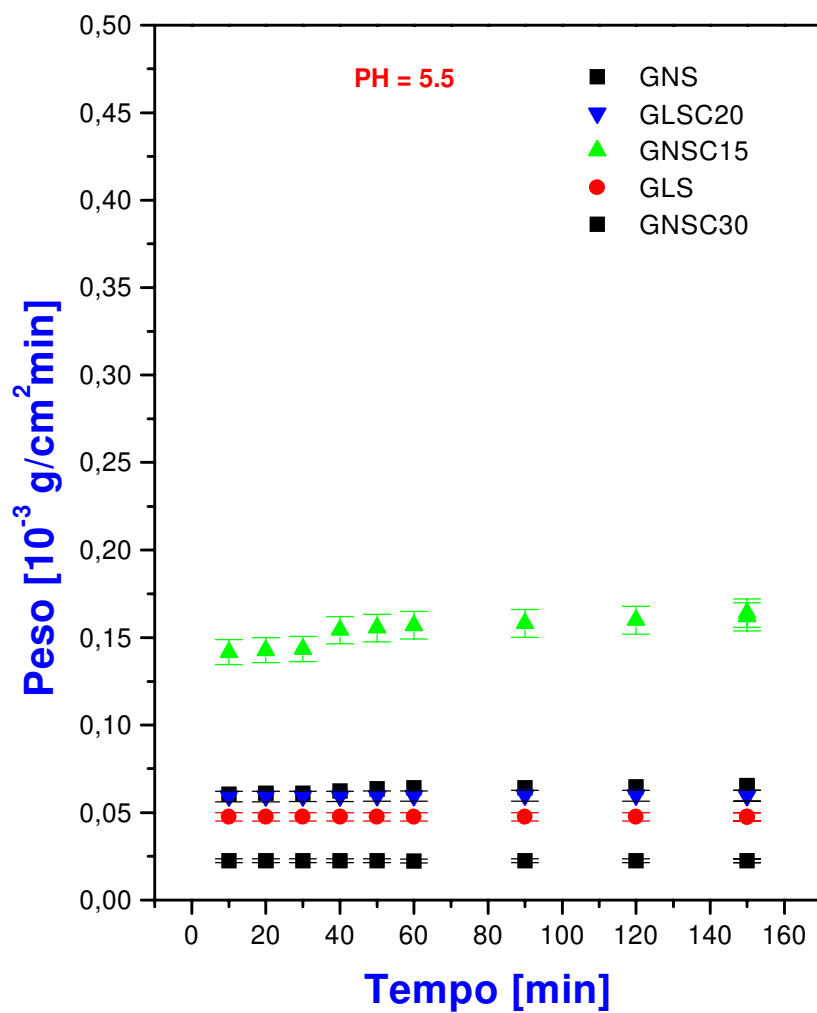


Figura 3.57. Perda de peso em função do tempo para amostras vítreas submetidas ao ataque de solução de água bidestilada com pH = 5,5 para a temperatura ambiente

Da figura 3.57, pode-se inferir que os vidros GLS, GLSC20 e GNS são resistentes ao ataque químico, por sua vez vidros GNSC15 são os que mais são atacados pelo meio aquoso. Entretanto, o vidro GNSC30 deveria seguir a mesma regra, mas é o menos atacado, sendo que, uma possível explicação para isto, poderia ser dada pelo fato de que este vidro, conforme análise pela espectroscopia de difração de raio-x, é um vidro cristalizado e, normalmente, vidros com fase em cristalização são mais resistentes ao ataque químico.

Para o caso de ataque químico em meio básico ($\text{pH} = 13$), a figura 3.58 ilustra a perda de peso sofrida por estes vidros em função do tempo.

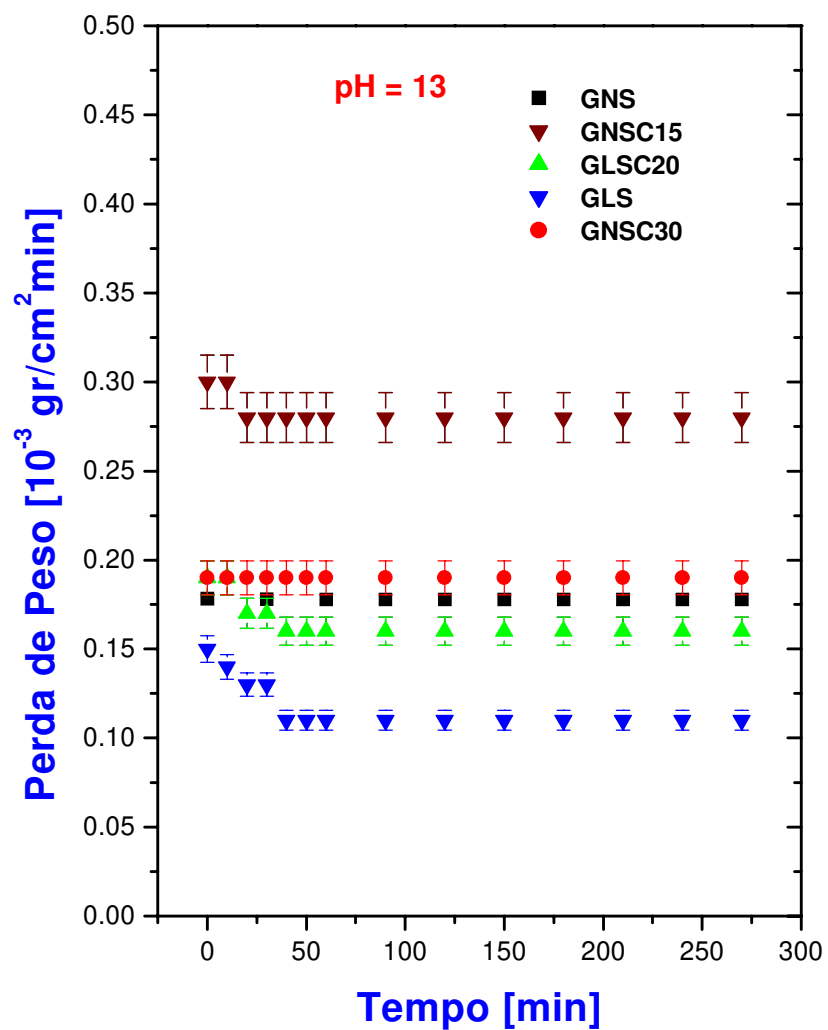


Figura 3.58. Perda de peso em função do tempo para amostras vítreas submetidas ao ataque de solução de hidróxido de sódio com pH = 13 para temperatura ambiente.

Observamos que, para esta solução aquosa com pH = 13, os vidros mais resistentes foram GLS, GLSC20 e GNS. A tabela 3.20, abaixo, ilustra como comparações a durabilidade química de alguns vidros comerciais e alguns vidros deste trabalho de tese.

Vidros	pH = 1,0	pH = 5,5	pH = 13
96 % SiO ₂	$2,77 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$6,25 \times 10^{-3}$
Soda lime	$1,38 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$7,63 \times 10^{-3}$
Borosilicato	$3,12 \times 10^{-6}$	$9,05 \times 10^{-6}$	$9,72 \times 10^{-3}$
Alumino silicato	$4,83 \times 10^{-6}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-4}$
ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃		$1,00 \times 10^{-3}$	
GLS*	$1,15 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
GLSC20*	$1,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$
GNSC15*	$1,00 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-4}$

* Este trabalho

Tabela 3.20 Durabilidade química de alguns vidros comerciais dada em gr/cm² min à temperatura ambiente, para comparações com os vidros deste trabalho de tese⁶⁰.

Por outro lado foram realizados estudos de durabilidade química sob ataque da atmosfera ambiente durante 336 dias, ataque este que, na literatura, denomina-se de "weathering". A tabela 3.21 ilustra os dados coletados para os vidros do presente trabalho de tese.

Vidro	GLS	GLSC20	GNSC10	GNSC15
gr/cm ² min	$2,79 \times 10^{-13}$	$8,10 \times 10^{-13}$	$4,13 \times 10^{-12}$	$6,26 \times 10^{-13}$

Tabela 3.21 Perdas de peso devido ao ataque do meio ambiente em gr/cm² min para diversos vidros do presente trabalho de tese medidos à temperatura ambiente após serem deixados 336 dias ao ar livre na cidade de Campinas.

3.6 Fabricação de Pre-formas e Fibras

O método de sucção por capilar utilizado para a fabricação das pre-formas, permitiu que obtivéssemos a fibra sem trincas e já com a casca de um vidro com índice de refração menor que o do núcleo. A fibra e o tubo com capilar utilizado estão na figura 3.59. Nesta mesma figura temos a região de transição entre a pre-forma e a fibra.

Este método permite maior facilidade no puxamento, porque o diâmetro do capilar é muito pequeno e porque a temperatura de "*softening point*" T_d do vidro da casca é maior do que a do núcleo. Este método não requer que o vidro do núcleo não apresente pico de cristalização, porque a temperatura de puxamento deve ser superior a sua temperatura de fusão. Neste caso, o puxamento realizado a 800 °C, foi a uma temperatura muito superior a de início da temperatura de cristalização da amostra (vidro do núcleo).

Os gráficos que relacionam as propriedades térmicas do vidro da casca em relação ao vidro do núcleo (sistema GLSC) estão nas figuras 3.60 e 3.61. Podemos notar claramente que T_d do vidro utilizado para a casca é bem maior que T_d do vidro que está como núcleo.

Na figura 3.60 podemos notar que a temperatura de puxamento (800 °C) está bem acima da temperatura de cristalização do núcleo, portanto, com este método, não é estritamente necessário que o vidro utilizado como núcleo seja muito estável termicamente, o que facilita o puxamento de sistemas que não apresentem as características térmicas dos estudados neste trabalho.

Na figura 3.62 podemos ver a fotografia da seção reta da fibra óptica obtida, passando-se luz através apenas da casca da fibra, com um microscópio óptico associado a uma câmera de TV. Deste modo notamos que a fibra obtida apresenta núcleo circular sem excentricidade (ver ampliação do núcleo, em destaque na figura 3.62).

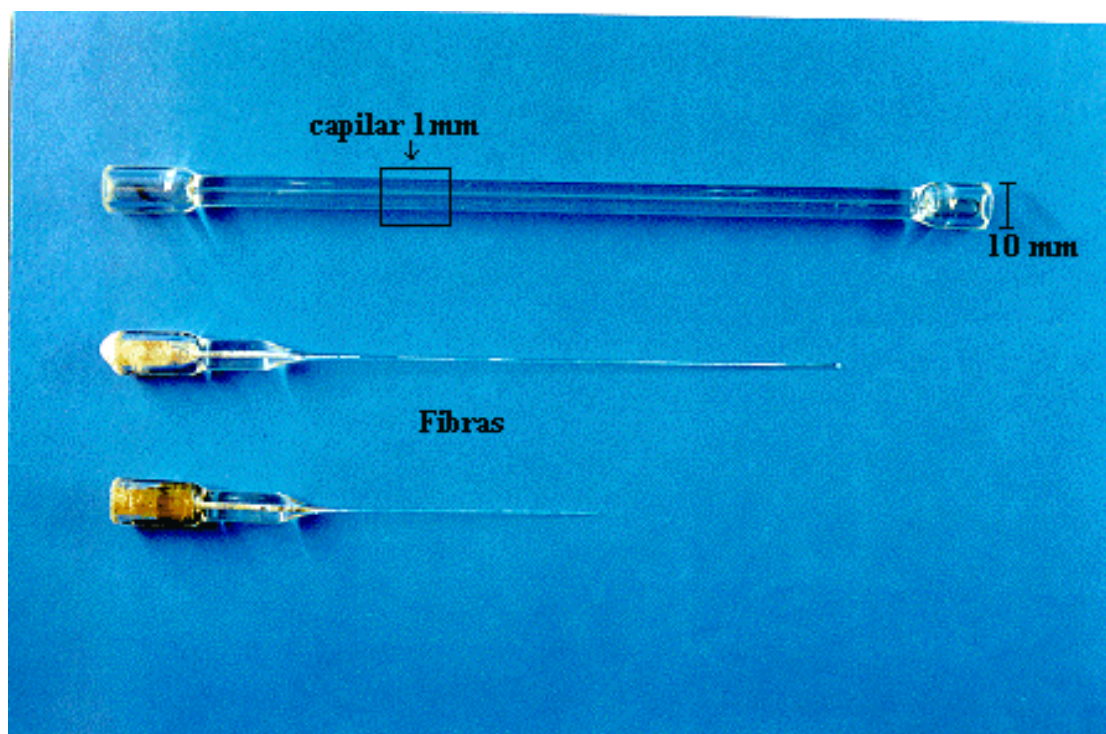


Figura 3.59. Fabricação da fibra pelo método de sucção à vácuo por capilar

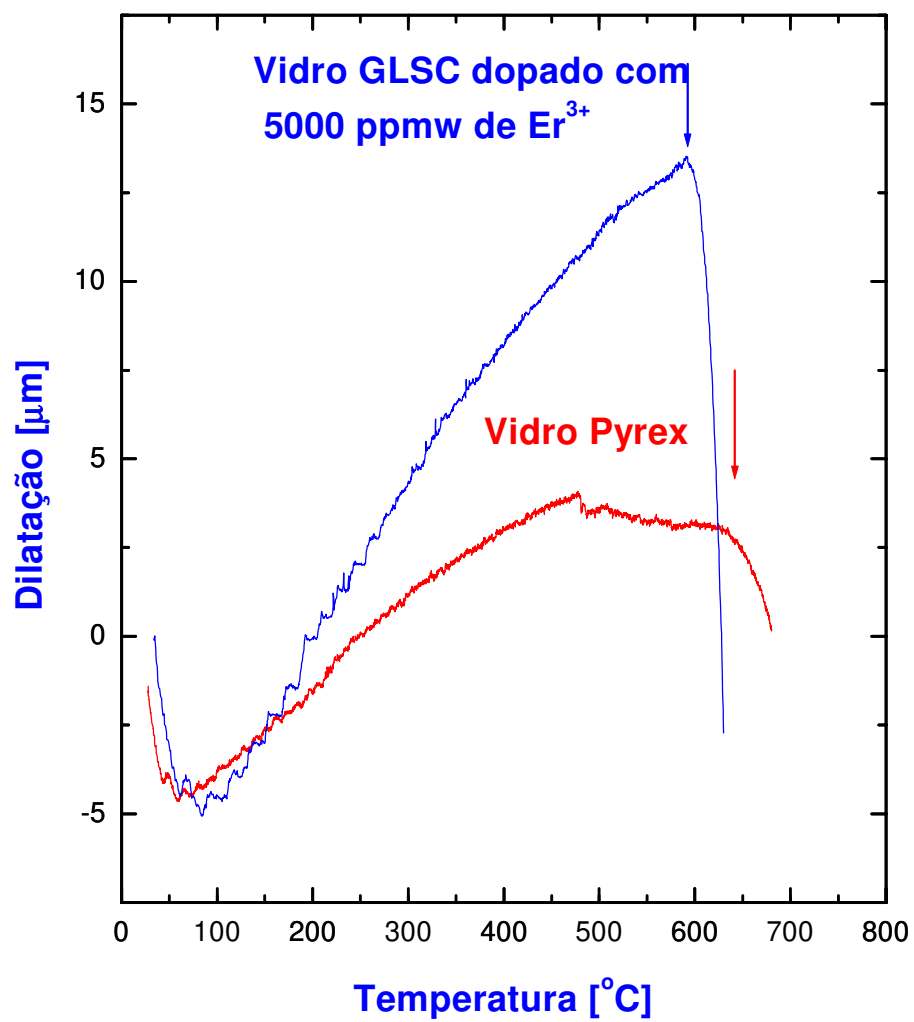


Figura 3. 60. Curvas dilatométricas onde (a) casca e (b) núcleo

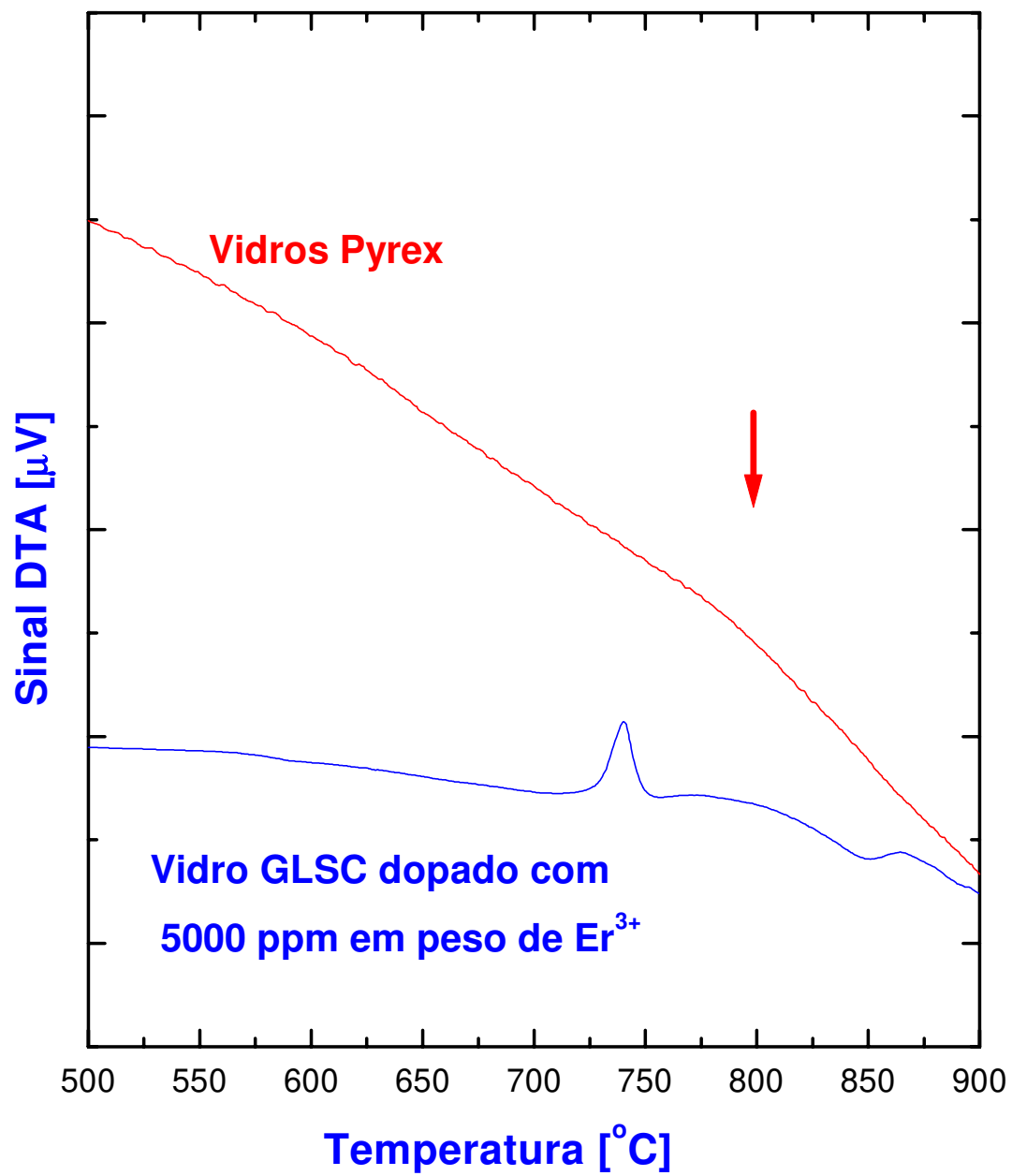


Figura 3.61. Termograma onde (a) casca e (b) núcleo. A seta indica a temperatura de puxamento da fibra óptica

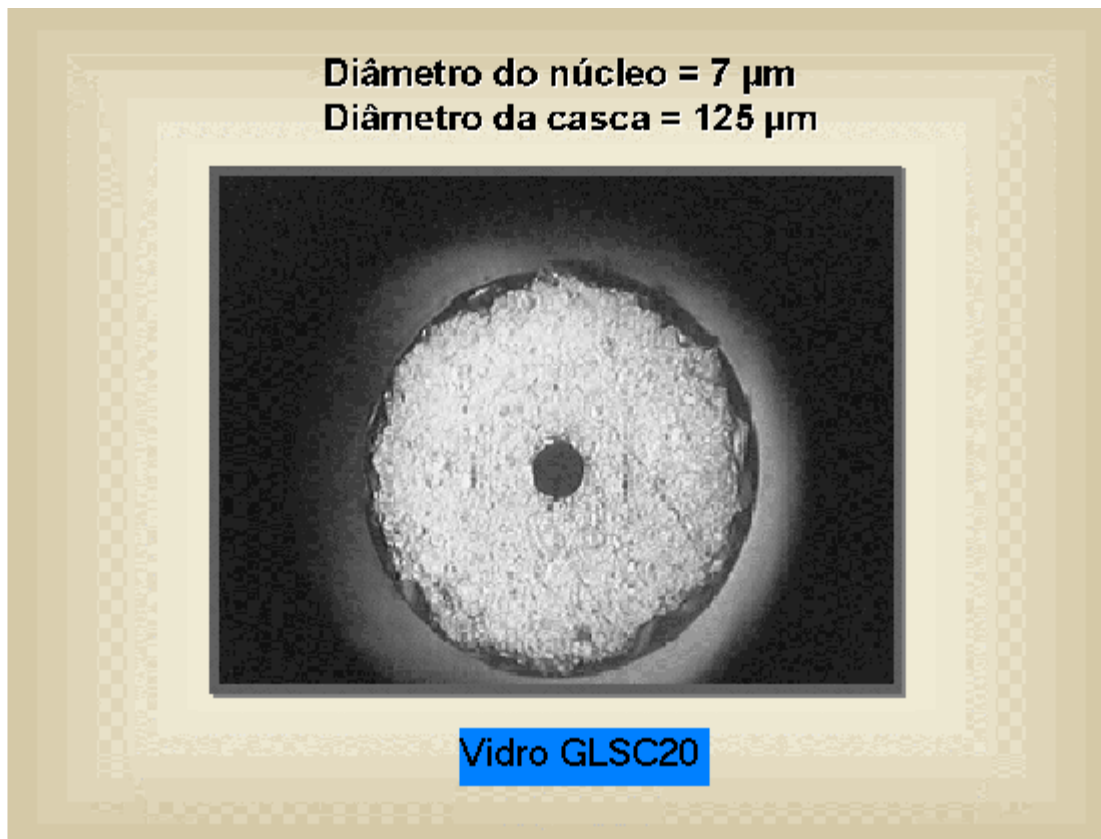


Figura 3.62. Microfotografia da fibra óptica dopada com 5000 ppm em peso de Er_2S_3 , obtida por microscopia óptica.

3.7 Considerações Finais

Deste trabalho de tese, podemos inferir que até o presente momento a estrutura dos vidros à base de Ga_2S_3 ainda não é bem compreendida. Por exemplos, os modelos apresentados por Benazeth et al¹⁴ não conseguem explicar as propriedades estruturais e principalmente físicas apresentadas pelos sistemas vítreos GLS, GLSC, GNS e GNSC.

Por outro lado o modelo de íons complexos apresentado por Tverjanovich et al⁴ não foi encontrado neste trabalho de tese, mas, por sua vez, foi surpreendente para este trabalho de tese, ter encontrado pela espectroscopia de absorção de raio-X que o CsCl praticamente não quebra ligações Ga-Ga para formar Ga-Cl, mas permanece na estrutura vítrea como CsCl e, também, pela primeira vez, detectou-se na literatura a ligação Ga-Cs pela espectroscopia infravermelho. Os modelos da estrutura do Ga_2S_3 - La_2S_3 cristalino também apresentam problemas, pois foi difícil encontrar no caso de amostras vítreas onde se provocaram propositadamente a cristalização, correspondentes na literatura^{35,36,37,61}.

Também foi surpreendente que, com dopagens de 10000 ppm de Er, a largura da banda em 1500 nm alcançou valores da ordem de 70 nm, indicativo de que estes sistemas vítreos são sérios competidores para serem aplicados em amplificadores com grande largura de banda.

Deste trabalho de tese evidencia-se que para um sistema vítreo ser aplicado nas comunicações ópticas como dispositivos ópticos, tanto as suas propriedades ópticas, como suas propriedades térmicas e propriedades como cristalização, cinética de cristalização e durabilidade térmica devem ser estudadas.

Capítulo 4 - Conclusões

Das análises dos resultados obtidos dos processos de fabricação e caracterização dos vidros GLSC e GNSC permite-se apresentar os seguintes agrupamentos de conclusões:

4.1 Fabricação dos vidros

4.1.1 Síntese

Neste trabalho de tese é descrita a fabricação de vidros calcogenetos das famílias GLS, GLSC, GNS e GNSC através de um novo método de fusão em atmosfera dinâmica de enxofre, que solucionou o velho problema de explosões de ampolas de quartzo para sintetizar estes vidros à vácuo. Os vidros produzidos não apresentaram a presença de bolhas e inhomogeneidades macroscópicas. As amostras através da difratometria de raio-X, dependendo da composição apresentaram caráter amorfo. Com este método de dois fornos horizontais, foi possível fabricar preformas para a fabricação de fibras ópticas.

4.1.2 Fabricação de preformas e fibras ópticas

É descrito um novo método de fabricação de preformas de fibras ópticas através de um novo método denominado de preformas capilares fabricadas por sucção à vácuo. Com este novo método obteve-se sucesso em puxar fibras ópticas destes vidros dopados com íons de terras raras.

4.1.3 Caracterização estrutural

Foram desenvolvidos neste trabalho de tese métodos de caracterização estrutural pela espectroscopia infravermelho de pó, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção de raio-x, onde pode-se demonstrar pela primeira vez, que a maioria do CsCl dopado nas amostras não formavam preferencialmente ligações Ga-Cl, como tentava demonstrar a literatura no assunto, mas sim a maior proporção continuava como CsCl. Este fato foi de grande ajuda para explicar as propriedades apresentadas por estes vidros,

quando tinha em sua estrutura CsCl. A presença de CsCl na matriz vítrea não influenciou o 'cut off' Raman, isto é, o sistema vítreo continuou a ser um vidro de baixa frequência de fonons.

4.1.4 Estabilidade Térmica

Foi demonstrado que a presença de CsCl tanto no sistema GLS quanto no sistema vítreo GNS aumentava a região de estabilidade térmica, traduzida em um maior gap entre a temperatura de cristalização T_g e a temperatura de transição vítrea T_g , sendo que no sistema GNSC praticamente desaparecia o pico de cristalização em termogramas, conforme aumentava-se a concentração de CsCl na estrutura vítrea.

4.1.5 Caracterização óptica

Pela espectroscopia de absorção e através da teoria de Wemple, conseguiu-se determinar os três parâmetros de Sellmeier, isto é, E_o a energia do oscilador simples; a energia dispersiva E_d e a intensidade do oscilador da rede E_l . Com estes três parâmetros foi possível encontrar a dispersão de índice de refração linear e a dispersão material $M(\lambda)$ para os sistemas vítreos GLSC e GNSC, que se anula para um valor de comprimento de onda por volta de 6 μm e 3 μm respectivamente, favorável para fibras ópticas de baixas perdas nesses comprimentos.

Para o sistema vítreo GLSC e GNSC encontramos que o índice de refração aumenta com o aumento de concentração CsCl, no sistema vítreo.

Através de medidas da absorção em duas amostras com espessuras diferentes, foi possível obter o valor do coeficiente de absorção $\alpha = \alpha(\lambda)$. Com este dado e pela utilização da equação desenvolvida por Tauc, foi possível encontrar o valor do gap óptico que, para os sistemas vítreos GLSC e GNSC, é por volta de 3 eV. Aplicando a equação de Urbach para a região de altas energia, encontrou-se o valor da cauda de Urbach ΔE para os sistemas vítreos GNSC e GLSC, que foi da mesma ordem encontrada em semicondutores.

Foi possível, fazendo uso dos dados dos três parâmetros de Sellmeier, encontrar o valor do coeficiente de espalhamento Rayleigh na região de transmissão de operação das fibras ópticas para os sistemas vítreos GLSC e GNSC.

Encontrou-se que para o sistema vítreo GNSC apresenta-se baixo o coeficiente de espalhamento Rayleigh comparado com o sistema vítreo GLSC, o qual confirma seu potencial interesse para fabricação de fibras ópticas.

4.1.6 Estudos de cristalização

Pela difratometria de raio-x, conseguimos caracterizar que tipo de cristais ocorria nestes sistemas vítreos e através de estudos da cinética de cristalização à temperatura constante, encontramos que a energia ativação de cristalização do vidro GLSC20 calculada pelos métodos de Augis-Bennett, Kissinger e Ozawa-Chen, mostrava valores da ordem de 78 Kcal/mol, tendo este vidro sofrido processo de cristalização em 3 dimensões.

4.1.7 Durabilidade química

Através de estudos de ataques químicos, demonstrou-se que a presença de CsCl na estrutura da rede vítrea influenciava fortemente a resistência destes sistemas vítreos ao ataque do meio ambiente.

4.1.8 Dopagem com íons de terras raras

Conseguiu-se dopar com sucesso, sem a presença de cristalizações altas, concentrações de íons de Er^{3+} e codopagem com íons de Yb^{3+} . Pelo espectros de absorção das amostras dopadas, ficou comprovada a solubilidade dos sistemas para altas concentrações de terras raras, como o Er^{3+} , e Yb^{3+} . A presença de bandas de absorção permitiu verificar a região para bombeio nas medidas de tempo de vida das transições, mais especificamente, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, para 1,5 μm .

Nos sinais de fotoluminescência ficou comprovada a superioridade dos sistemas estudados em relação a sílica para a fabricação de um amplificador óptico de pequenas dimensões. A largura da banda em $1,5\ \mu\text{m}$ é de 70 nm nas amostras dopadas com Érbio, o que é muito maior que os 30 nm conhecidos da sílica. Isto permitiria aumentar o número de canais na transmissão, melhorando a performance dos sistemas de comunicações.

Pela fotoluminescência também ficou comprovado que estes sistemas podem ser usados para dispositivos na janela de $1,5\ \mu\text{m}$. A co-dopagem com Yb^{3+} mostrou ser uma alternativa para melhorar a eficiência do sistema TZN nesta região.

As medidas de tempo de vida medidas no vidro GLSC 20 situaram-se entre 4.5 e 2 ms dopadas com érbio e codopada com itérbio e, para o vidro GNSC15, apresentaram tempos de vida de transição entre 6 e 4 ms. Isto mostrou a possibilidade de tais sistemas para a fabricação de dispositivos ópticos planares, que possuam pequenas dimensões e alta eficiência.

4.1.9 Vidros para dispositivos ópticos não lineares

Fazendo uso da teoria fenomenológica desenvolvida por Lines foi possível avaliar a susceptibilidade de terceira ordem não linear nos comprimentos de onda $1,3$ e $1,5\ \mu\text{m}$ para este sistemas vítreos, sugerindo que os mesmos apresentam altas potencialidades para terem aplicações como dispositivos ópticos na óptica não linear.

4.2 Perspectivas Futuras

4.2.1 Fibras ópticas para amplificação óptica

Estudar mais profundamente e caracterizar as propriedades de transmissão como atenuação, dispersão material e espalhamento Rayleigh de fibras ópticas monomodo, aumentando esforços de produção de preformas cujas diferenças de

índice de refração entre a casca e o núcleo seja da ordem de 10^{-3} , objetivando fabricação de fibras ópticas monomodo.

4.22 Dopagem com íons de terras raras

Desenvolver estudos para dopagem destes sistemas vítreos com íons de terras raras para outras janelas, como íons de Dy^{3+} , Nd^{3+} e Pr^{3+} para a janela de 1300 nm, e Tm^{3+} e Ho^{3+} para a janela de 1800 nm.

4.2.3 Estudos de processos de relaxação cruzada

Como o objetivo é de encontrar sistemas vítreos com grandes concentrações de íons de terras raras, isto provoca o fenômeno de interação de dois íons de Er^{3+} , que influencia o tempo de vida. Como o grupo vem a já algum tempo estudando este processo, deveríamos estudar este fenômeno em maiores detalhes.

4.2.4 Fabricação de guias de onda planares e canais

Desenvolver estudos de fabricação de guias de onda por métodos como troca iônica ou mesmo filmes finos com dopagens de íons de terras raras, objetivando a fabricação de dispositivos ópticos de pequenas dimensões que necessitam de altas concentrações de íons de terras raras.

ANEXOS

XAS (ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X 2.5 - 24 KeV) :

Opera na faixa de raios-X duros. Utilizada para estudar a estrutura eletrônica, magnética e geométrica dos materiais através da técnica de fotoabsorção de raios X. Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) e espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS).

XANES (X-ray absorption Near-Edge Structure 50 – 1000 eV) :

Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção. Através do estudo da região de XANES podemos extrair informações sobre a simetria e o estado de oxidação do átomo absorvedor.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure): Espectroscopia de raios X de estrutura fina de absorção. Com a análise das oscilações encontradas após a borda (EXAFS) obtemos informações sobre o número e a distância de átomos vizinhos e o grau de desordem do sistema. Também pode-se obter uma estimativa do diâmetro médio das partículas através da análise da redução do número de coordenação.

Fusão: processo de passar do estado sólido ao líquido

Ponto de fusão: é a temperatura no qual a fase sólida e a líquida de uma substância estão em equilíbrio para uma pressão de uma atmosfera.

Ponto de fusão congruente: Descreve o ponto de fusão de uma substância que funde a uma temperatura constante para formar um líquido com mesma composição química.

Ponto de fusão incongruente: Descreve o ponto de fusão de uma substância a qual é transformada a uma temperatura constante em uma fase sólida e outra fase líquida de composição química diferente que a substância original.

Eutético: representa um ponto invariante (temperatura, pressão, composição, únicas) para um sistema no qual a fase da reação a partir da adição ou eliminação de calor resulta num aumento ou diminuição, respectivamente, da proporção da fase líquido para a fase sólida, sem mudar a temperatura. Na temperatura

eutética a composição da fase líquida está em equilíbrio com a fase sólida e pode ser expressada em termos de quantidades positivas da fase sólida.

A composição *eutética* é aquela combinação de componentes num sistema simples tendo a menor temperatura de fusão de alguma proporção dos componentes e é localizada na interseção das duas curvas de solubilidade num sistema binário, ou três superfícies de solubilidade num sistema ternário.

Fase: qualquer porção, incluindo o conjunto, de um sistema que é fisicamente homogêneo dentro de si mesmo e limitado por uma superfície que é mecanicamente separável desde qualquer outra porção. Uma porção separável não necessita a forma de um corpo contínuo, como por exemplo, um líquido dispersado em outra.

Um sistema composto de uma fase é um sistema homogêneo; um sistema composto com mais que uma fase é heterogêneo; a regra a aplicar para a fase é, cada fase deve estar em equilíbrio tanto como homogênea ou heterogênea.

Recozimento: um processo de resfriamento controlado para vidros com o objetivos de reduzir a tensão residual térmica para um nível comercialmente aceitável, em alguns casos, modifica a estrutura.

Ponto de recozimento: aquela temperatura correspondente a uma taxa específica de alongamento de uma fibra de vidro quando medida pelo teste ASTM C 598. No ponto de recozimento do vidro, as tensões internas são substancialmente suavizados em alguns minutos.

Extensão de recozimento: extensão da temperatura do vidro em que a tensão no vidro pode ser aliviado numa taxa comercialmente prática. Com a finalidade de comparar vidros, é assumido que a extensão de recozimento corresponde entre o ponto de recozimento e o ponto de tensão.

Durabilidade química: propriedade (tanto física e química) da superfície do vidro. Frequentemente é avaliada após um prolongado desgaste ou armazenagem, em termos da mudança química e física na superfície do vidro.

Ponto de deformação: temperatura observada durante a medição da expansividade pelo método de interferômetro na qual o fluxo da viscosidade

contrapõe-se à expansão térmica. Geralmente o ponto de deformação corresponde a uma faixa da viscosidade desde 10^{10} até 10^{11} Pa.s..

Denso: Em vidros ópticos, de alto índice de refração.

Devitrificação: cristalização em vidro.

Dispersão: variação do índice de refração com o comprimento de onda da luz.

Fibra óptica: uma fibra de vidro na qual a luz pode ser transmitida.

Vidro: um produto inorgânico de fusão que sofreu um resfriamento até uma condição rígida sem cristalizar.

- (a) vidro que é tipicamente duro e frágil, e tem uma fratura.
- (b) vidro pode estar sem cor ou colorido. É usualmente transparente, mas pode ser translúcido ou opaco.
- (c) Quando uma espécie de vidro é indicada, de modo que descreve em termos de flint glass, vidro de bário, e vidros de janela,

Lâmina de vidro: lâmina de vidro formada por um processo de laminação, polido em ambos os lados, com superfícies essencialmente planas e paralelas.

Ponto de amolecimento, P.A.: temperatura em que uma fibra de vidro de diâmetro uniforme prolongar-se a uma taxa específica sob seu próprio peso, quando medida por ASTM Test Method C 338,. Por exemplo, para um vidro de densidade $2,5 \text{ g/cm}^3$ e tensão superficial 300 dinas/cm , a temperatura do ponto de amolecimento corresponde a uma viscosidade de $10^{6,6}$ Pa.s.

Estabilidade: (1) resistência á devitrificação

(2) durabilidade química, resistência ao desgaste.

Ponto de deformação P. D.: aquela temperatura corresponde a uma taxa específica de alongamento de uma fibra de vidro quando medida pelo Teste ASTM C 336. No ponto de deformação do vidro as tensões internas são aliviadas em matéria de horas.

Vidro estrutural:

- (1) vidro de superfície plana. Usualmente colorido ou opaco, e freqüentemente polido, usado para propósito estrutural.
- (2) bloco de vidro, usualmente sem valor, usado para propósito estrutural.

Tensão térmica: tensão produzida num corpo de vidro pela temperatura diferencial.

Choque térmico: uma rápida mudança na temperatura imposta sobre um corpo vítreo.

“Weathering”: ataque sobre a superfície de vidro por elementos atmosféricos.

Referência

Capítulo 1

- [1] W. H. Zachariansen, Jour. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 (1931).
- [2] B. E. Warren, Jour. Appl. Phys., 8, 645 (1937).
- [3] H. Rawson, Inorganic Glass-forming System. London: New York, Academic Press, (1967)
- [4] S. A. Dembovskii, L. M. Ilizov, E.A. Chechetkina, Journ. Non-Cryst. Sol., 97-98, 427 (1987).
- [5] S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials. London: Longman 1984, (1990).
- [6] A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut, Mat. Res. Bull., 8, 75 (1973).
- [7] J. Flahaut, H. Guittard, A. M. Loireau-Louzac'h, Glass Techn. 24, 149 (1983).
- [8] R. Reisfeld, A. Borstain, Chem. Phys. Lett. 47(01), 194 (1977).
- [9] P. C. Becker, M. M. Broer, V. G. Lambrecht, A. J. Bruce and G. Nikolak. In: Optical Amplifiers and Their Applications. Vol 17, OSA Technical Digest Paper n° PDPS, (1992).
- [9] D. W. Hewak, R. C. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. Samson, W. S. Brocklesby, D. N. Payne and E. J. Tarbox, Elec Lett., 32, 384 (1996).
- [10] D. W. Hewak, D. J. Brady. In: D. W. Hewak (Ed), Properties, processing and Applications of Glass and Rare Earth Doped Glasses for Optical Fiber. Emis data review series n° 22. The Institution of Electrical Engineering, London, (1998).
- [11] E. G. Nedoshovenko, E. Yu. Turkina, Yu. S. Tver'ysnovich and Z. U. Borisova, Vestn. Leningr. Univ., Ser. 4; Fiz Khim. 2-4, 52 (1986).
- [12] Yu. S. Tver'yanovich, E. G. Nedoshovenko, V. V. Aleksandrov, E. Yu. Turkina, A. S. tver'yanovich and I. A. Sokolov, Glass Phys. Chem., 22 (1), 9 (1996).
- [13] H. Tawarayama, E. Ishikawa, K. Ithoh, H. Aoki, H. Yanagita, K. Okada, K. Yamanaka, Y. Matsuoka and H. Toratani, Proc. OSA - Optial Amplifiers and Their Applications. A. N. Zervas, A. E. Willner and S. Sasaki Ed.vol 16, 141 (1997).
- [14] S. Barnier and M. Palazzi, Solid State Ionics 44 (1990) 81-86
- [15] F. Gan and M. Zhang, Jour. Non-Crystal. Soc., 95 - 96, 539 (1987).

- [16] M. Juline-Pouzol, S. Jaulmes and C. Dragon, *Acta. Cryst.* B38, 1566 (1982).
- [17] S. Benazeth, M. H. Tuilier, A. M. Loireau-Lozach, H. Dexpert, P. Lagarde and J. Flahaut, *Jour. Non-Crystal. Sol*, 110, 89 (1989).

Capítulo 2

- [1] H. Tolentino, J. C. Cezar, D. Z. Cruz, V. Compagnon-Cailhol, E. Tamura and M. C. M. Alves, *J. Synch. Rad.* 5, 521 (1998).
- [2] Rodrigues, A.R.D, Craievich & A.F. Gonçalves da Silva, CET, *J. Synchrotron Rad.* 5 1157 (1998).
- [3] H. Tolentino, M. C. M. Alves, A.Y. Ramos, R. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar, N. Watanabe and S.B. Betim, submitted *J. Synchr. Rad.*
- [4] M. O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 329 (1979).
- [5] D. E. Sayers and B. A. Bunker, in "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES". D.C. Koningsberger and R. Prins Eds., Wiley-Intersciences, New York, p.211-253 (1988).
- [6] L. Tessler, *J. Physique IV* 7, C2, 269 (1997).
- [7] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers and M.J. Eller, *Phys. Rev. B* 52, 2995 (1995)

Capítulo 3

- [1] S. Barnier, M. Palazzi, *Sol. St. Ion.*, 44, 81(1990).
- [2] P. N. Sem and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* 15, 4030 (1977).
- [3] J. Wang, H. R. Jason, B. Dominic, D. Hewak, B. Brocklesby, M. Kluth, R. Moore and D. N. Payne, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 1753.
- [4] A. Tverjanovich, Yu.S Tverjanovich, S. Loheider, , *J. Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 49
- [5] H. Burger and W. Vogel, *Infr. Phys.*, 25, 12, 395 (1985).
- [6] A. A. Higazy and B. Bridge, *Jour. Mat. Sci.*, 20, 2345 (1985).
- [7] B. Bridge and R. Round, *Jour. Mat. Sci. Lett.*, 7, 63 (1988).
- [8] A. Abdel-Kader, A. A. Higazy and M. M. Elkholy, *Jour. Mat. Sci.*, 2, 157 (1991).

- [9] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53, 769 (1989).
- [10] D. E. Sayers and B. A. Bunker , in "X-ray Absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", D. C. Koningsberger and R. Prins Eds., Wiley-Intersciences, New York, p.211-253 (1988).
- [11] B. K. Teo, in EXAFS: Basic Principles and Data Analysis., edited by Springer-Verlag (Berlin Heidelberg New York Tokyo, 132 (1986).
- [12] A.Mazurier, S. Maneglier-Lacordaire, G. Ghemard and S. Jaulmes *Acta Cryst.* B35, 1046 (1979).
- [13] A.M. Loireau-Losac'h, F. Keller-Besrest and S. Benazeth, *J. Solid State Chem.* 123, 60 (1996).
- [14] S. Benazeth, M.H. Tuilier, A.M. Loireau-Lozac'h, H. Dexpert, P. Lagarde and J. Flahaut, *J. Non-Cryst. Solids* **110** (1989) 89
- [15] H. Poignant, *Elec. Lett.*, 17, 973 (1981)
- [16] H. Wemple, *Appl. Opt.* 18, 31 (1979).
- [17] S. H. Wemple and M. Didomenico,Jr., *Phys. Ver B3.* 1338 (1971).
- [18] M. Didomenico, Jr., *Appl. Opt.* 11, 652 (1972).
- [19] S. J. Louis Nathan, F. D. Bloss, and E. J. Korda, *Am. Mineral*, 63, 394 (1978).
- [20] W. Kauszmann, *Chem. Rev.*, 43, 219 (1948).
- [21] S. Sakka and J. D. Mackenzie, *Journ. Non-Crystal. Sol.*, 6, 145 (1971).
- [22] E. D. Zanotto, *Journ. Non-Crystal. Sol.*, 181, 236 (1993).
- [23] C. A. Angell, 2nd Symp. Halide Glasses, 234 (1983).
- [24] E. M. Marmolejo, E. Granado, O. L. Alves, C. L. Cesar and L. C. Barbosa, *Proc. 18th International Congress on Glass*, San Francisco, CA, pp. 34 (1998).
Journ. Non-Cryst. Sol., 247, 189 (1999).
- [25] A. N. Grant, *Brit. Journ. Appl. Phys.*, 11, 85 (1960).
- [26] E. H. Fontana, *Cer. Bull.*, 486, 594 (1970).
- [27] S. J. Wilson and D. Poole, *Mat. Res. Bull.*, 25, 113 (1990).
- [28] J. S. Wang, E. M. Vogel and E. Snitzer, *Opt. Mat.* 3, 187 (1994).
- [29] A. Abdel-Kader, A. A. Higazy, M. M. Elkaholy, *Jorn. Mat. Sci: Mat. Elec.*, 17, 230 (1995).

- [30] E. A. Davies and N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 22, 903 (1970).
- [31] M. H. Cohen, H. Fritzche and S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 1065 (1969).
- [32] S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jingujo, S. Mitachi, T. Kanamori and T. Manabe, *Elet. Lett.*, 17, 21 (1981).
- [33] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627 (1977).
- [34] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92, 1324 (1953).
- [35] J. Tauc and M. Zanini, *Journ. Non-Cryst. Sol.*, 23, 349 (1977).
- [36] S. Al. Ani, C. A. Hogarth and R. A. El Malawani, *Journ. Mat. Sci.*, 20, 663 (1983).
- [37] E. M. Vogel, M. J. Weber, D. M. Krol, *Phys. Chems. Glasses*, 32, 6, (1991)
- [38] I. Digonnet, J.F. Michell, "Rare Earth Doped Fiber Lasers And Amplifiers, Marcel Dekker, INC. New York , 260 (1993)
- [39] E. H. Dessurvire, *Erbium -Doped Fiber Amplifiers Principles and Applications. A Willey -Interscience Publication. New York*, 273 (1990).
- [40] C. C. Ye, . W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson and D. N. Payne, *Journ. Non-Cryst. Sol.* 208, 56 (1996).
- [41] C. Wang, *Phys. Rev. B* 92, 20045 (1970).
- [42] J. T. Fournier and E. Snitzer, *IEEE Journ. Quant. Elect.*, QE-10, 473 (1974).
- [43] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* 43, 14, 11978 (1991).
- [44] H. Nasu, H. T. Uchigaki, K. Kamiya, H. Kambara and K. Kubodera, *Jpn, Jpurn. Appl. Phys.*, 31, 3899 (1992).
- [45] L. Canionio, L. Sarger, P. Segonds, A. Ducasse, C. Duchesme, E. Fargin, R. Olazeuaga, G. le Flem, *Sol. Stat. Com.*, 84, 10065 (1992).
- [46] S. Smolorz, X. Liu, L. Qian, F. Wise, J. Wang, B. Brady, D. Heward and D. N. Payne, *Elec. Lett.*, 34, 23, 2268 (1998).
- [47] Powder Diffraction File Search Manual Alphabetical Listing Inorganic 1973 Publication SMA-23, Joint committee on Powder Diffraction Standards. 1601 Park Lane, Swarth more, Pennsylvania 1908 Usa.
- [48] R. Li and A. B. Seddon, *Journ. Non-Cryst. Sol.*, 256&257, 17 (1999).

- [49] S. P. Morgan, L. M. Reaney, R. Buckley, D. Furniss and A. B. Seddon, *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 81, 7, 1913 (1998).
- [50] M. Avrami, *Journ. Phys. Chem.*, 7, 103 (1939); *Journ. Phys. Chem.*, 8, 212 (1940); *Journ. Phys. Chem.*, 9, 177 (1941).
- [51] J. A. Augis and E. Bennett., *Journ. Therm. Anal.*, 13, 283 (1978).
- [52] E. I. Marsaglia, *Journ. Non-Crystl. Sol.*, 41, 31 (1980).
- [53] H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *Journ. Non-Crystal. Sol.*, 54, 264 (1983).
- [54] T. Ozawa, *Pol.* 12, 150 (1971).
- [55] T. Ozawa, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 351 (1965).
- [56] D. W. Henderson, *Journ. Non-Crystal. Sol.*, 30, 301 (1970).
- [57] K. Matusita, S. Sakka and Y. Matsui, *J. mat. Sci.*, 10, 961 (1980).
- [58] K. Matusita and S. Sakka, *Journ. Non-Cryst. Sol.*, 38-39, 741 (1980).
- [59] I. W. Donald, *Journ. Mat. Sci.*, 30, 904 (1995).
- [60] E. B. Shand, "Chemical Durability". In: *Glass Engineering Handbook*, McGraw-Hill Ed. London, 92 (1958).
- [61] M. Juline-Pouzol, S. Jaulmes and C. Dragon, *Acta. Cryst.* B38, 1566 (1982).