

## ANÁLISE DA DISPERSÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ESTRUTURA DE VIDROS TELURITOS $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ VIA MODELO DE WEMPLE - DIDOMENICO

Weverton A. S. Silva<sup>1\*</sup>, Marcio S. Figueiredo<sup>2</sup>, Fábio A. Santos<sup>3</sup>

1. Estudante de IC da Fac.de Ciências Exatas e Tecnologia da UFGD

2. Pesquisador da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da UFGD

3. FACET-UFGD - Física / Orientador

### Resumo:

Neste estudo foram investigadas as relações entre as modificações das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos quando inserido o óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em diferentes concentrações na matriz  $\text{TeO}_2-\text{Li}_2\text{O}$  (TL). Medidas de espalhamento Raman demonstraram as modificações estruturais nas unidades básicas dos vidros  $\text{TeO}_2$  e identificaram as vibrações características das unidades básicas  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{BiO}_6$ , com destaque ao aumento de intensidade da banda em  $770\text{ cm}^{-1}$  para ambas as amostras, o que indica o papel do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como modificador de rede. Para o índice de refração obtemos valores crescentes com o incremento do modificador de rede. Por meio do modelo de Wemple estabelecemos os valores da energia de gap Sellmeier e da dispersão do índice de refração no qual apresenta um aumento com a quantidade de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , deixando explícito a dependência do índice de refração com a energia de dispersão. Tal energia para materiais vítreos de acordo com modelo de Wemple é proporcional a densidade e ao número de coordenação, os quais apresentaram aumentos de acordo com a incorporação do modificador. Os resultados obtidos mostram que uma mudança na composição altera significativamente as propriedades estruturais e que a mesma tem forte influência nas propriedades ópticas.

**Palavras-chave:** Modelo de Wemple, Energia de dispersão, Índice de refração.

**Apoio financeiro:** Universidade Federal da Grande Dourados.

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** UFGD.

### Introdução:

Os vidros teluritos apresentam características interessantes do ponto de vista científico e tecnológico frente a vidros óxidos tradicionais, por exemplo, seu alto índice de refração linear (1,9 a 2,3) e não linear ( $\sim 20$  vezes maiores que de vidros silicatos), ampla

janela de transparência óptica no infravermelho (de 0,4 a 0,6  $\mu\text{m}$ ), baixa energia de fônons ( $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ ), alta constante dielétrica, altos coeficientes de expansão térmica, baixo ponto de fusão ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), boa estabilidade térmica e química, baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g < 400\text{ }^\circ\text{C}$ ), bem como, elevada solubilidade a adição de íons terra-raras [1,2]. Estas características tornam os vidros a base de  $\text{TeO}_2$  materiais com grande potencial para aplicações em dispositivos fotônicos, por exemplo, para puxamento de fibras ópticas que entre muitos, justificam a intensa pesquisa dos vidros a base de telúrio nos últimos anos [3].

É importante ressaltar que propriedades físicas, elétricas, térmicas e ópticas apresentam forte correlação composicional, ou seja, a introdução de modificadores na rede vítrea pode provocar não apenas alterações estruturais, como também mudanças das propriedades supracitadas. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar os efeitos da adição de óxido de bismuto na dispersão do índice de refração linear da matriz vítrea Te-Li, bem como, a relação desta propriedade com sua estrutura utilizando o modelo de Wemple e DiDomenico [4]. Para isto, determinaremos o índice de refração linear dos vidros em diferentes comprimentos de onda utilizando um interferômetro de Michelson modificado, a densidade dos vidros por princípio de Arquimedes; e também a determinação dos modos vibracionais via espalhamento Raman. Além disso, determinaremos os valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  que é um parâmetro importante para definição de uma aplicação óptica do material.

### Modelo de Wemple:

Quando se trata de materiais para aplicação em dispositivos fotônicos, por exemplo, guias de ondas, quantificar a dependência do índice de refração com a frequência da luz é extremamente importante. O modelo de Wemple relaciona o índice de refração com a energia de dispersão através

da equação abaixo:

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

Na qual  $E$  é a energia dos fótons incidentes e  $E_0$  é a energia relacionada à frequência de ressonância do material também chamada de energia de gap Sellmeier. A energia de dispersão do índice de refração dos cristais  $E_d$  obedece a uma relação empírica indicada pela equação:

$$E_d = \beta N_e Z_a N_c \quad (2)$$

onde  $N_e$  é o número de elétrons de valência efetivos por ânion,  $N_c$  é o número de coordenação do cátion,  $Z_a$  é o valência do ânion e  $\beta$  é a ionicidade definida como sendo  $0,26 \pm 0,04$  para compostos iônicos e  $0,39 \pm 0,04$  para compostos covalentes. Para os materiais vítreos é válida a seguinte equação:

$$\frac{E_d^a}{E_d^c} = \frac{\rho^a N_c^a}{\rho^c N_c^c} \quad (3)$$

No qual  $\rho$  é a densidade e os sobrescritos  $c$  e  $a$  são referentes as formas cristalinas e amorfas de modo respectivo [5].

### Metodologia:

As matrizes vítreas utilizadas neste trabalho foram preparadas no Grupo de Vidros e Cerâmicas da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP (GVC-FEIS) pelo método de fusão/resfriamento. As amostras foram preparadas com as composições:  $(80-x)\text{TeO}_2 + 20\text{Li}_2\text{O} + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ , com  $x = 0, 5, 10, 15$  mol%, referidas no texto como TL, LTBi5, LTBi10 e LTBi15, respectivamente. As modificações estruturais provocadas pela adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na matriz TL foram investigadas através do espalhamento Raman, utilizando para estas medidas um Micro- Raman Olympus BX51, com excitação em 785 nm, do GVC-FEIS. Medidas de densidade foram realizadas através do método de Arquimedes utilizando água destilada a 25 °C como fluido de imersão e uma balança de alta precisão. Para determinação da dispersão do índice de refração utilizamos um Interferômetro de luz branca (lâmpada de tungstênio) de Michelson montado no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (GEOF-UEMS).

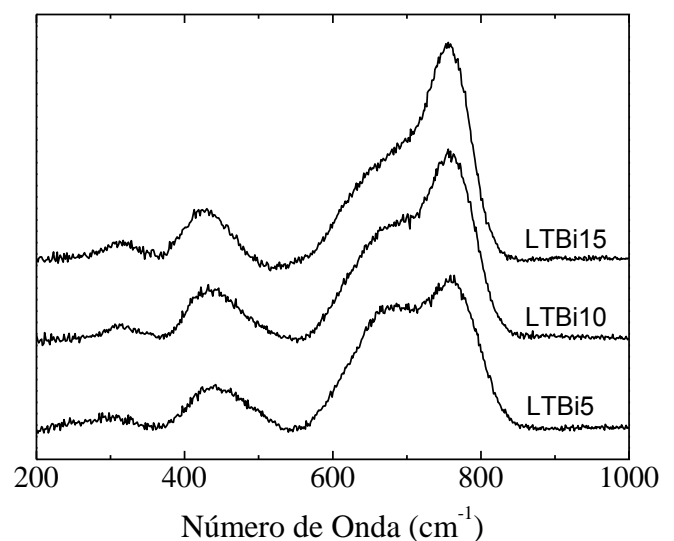
As medidas foram realizadas em amostras com espessura de aproximadamente 860  $\mu\text{m}$ . O padrão de interferência foi projetado em uma fibra óptica ligada a um espectrômetro Ocean Optics modelo USB 2000+UV-Vis-ES com o software Spectra Suite e analisado em um computador no intervalo de

190-875 nm. O padrão de interferência obtido foi então ajustado em software computacional, na qual, se utiliza o modelo de Cauchy para determinar os valores de  $n$ .

### Resultados e Discussão:

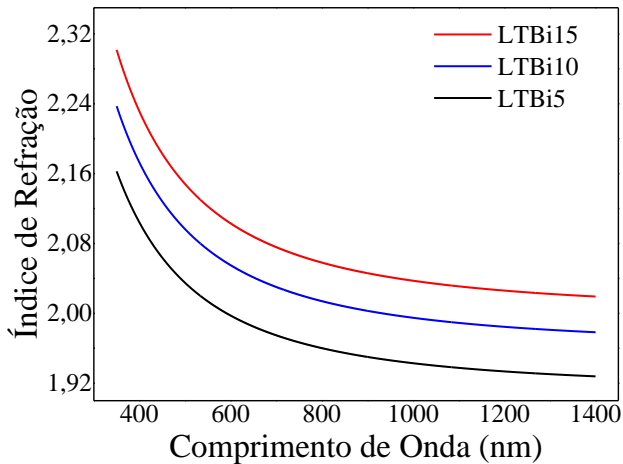
A Figura 1 exibe os espectros Raman na região de 200-900  $\text{cm}^{-1}$  para diferentes concentrações de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  adicionados na matriz TL. Para a amostra LTBi5 nota-se as bandas centradas em 450  $\text{cm}^{-1}$  e 500  $\text{cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramento e dobra das ligações Te-O-Te atribuídas à estrutura  $\text{TeO}_4$ , bem como, a banda centrada em 660  $\text{cm}^{-1}$  também atribuída à bipirâmide trigonal  $\text{TeO}_4$ , e a banda centrada em 770  $\text{cm}^{-1}$  que surge devido a adição de modificadores de rede em vidros teluritos, sendo atribuída a pirâmide trigonal  $\text{TeO}_3$  e/ou  $\text{TeO}_{3+1}$  [3]. Com a adição de 10 mol% de bismuto na matriz TL em substituição ao telúrio, a diferença das intensidades relativas entre as bandas 660  $\text{cm}^{-1}$  e 770  $\text{cm}^{-1}$  aumenta acompanhado do acréscimo de uma quinta banda em 425  $\text{cm}^{-1}$ . Com o aumento da concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para 15 mol% as intensidades o aumento se mantém e destaca-se também um aumento de intensidade da banda centrada em 425  $\text{cm}^{-1}$ . Tal fato evidencia a contribuição do bismuto na modificação da estrutura do vidro TL, uma vez que, a vibração em 425  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação Te-O-Bi [6]. Estes resultados evidenciam que a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no vidro telurito TL favorece uma modificação estrutural.

**Figura 1:** Espalhamento Raman para as diferentes matrizes vítreas.



A Figura 2 exibe a dispersão do índice de refração para as amostras aqui estudadas, no intervalo de comprimento de onda de 350-1400 nm. Nota-se, que o aumento da concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na rede vítrea promoveu um aumento do índice de refração para todas as amostras, evidenciando a dependência do índice de refração com a composição. Nossos resultados concordam com aqueles observados por Capanema *et. al.* [7] na matriz vítrea  $80\text{TeO}_2+(20-x)\text{Li}_2\text{O}+x\text{TiO}_2$ , quando alterou a concentração do modificador de rede.

**Figura 2:** Dispersão do índice de refração para as diferentes matrizes.

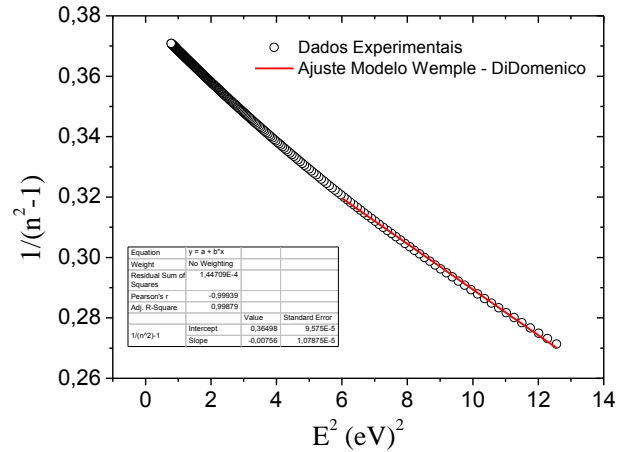


Neste sentido, a dependência do índice de refração com a composição é investigada através do modelo de Wemple - DiDomenico.

A Figura 3 exibe a curva  $1/(n^2 - 1)$  em função de  $E^2$  obtido a partir dos dados de dispersão do índice de refração e aplicação do modelo de Wemple. Utilizando os coeficientes do ajuste linear desta curva determinamos os valores de  $E_d$  e  $E_0$ . Este procedimento foi aplicado na análise de dados para todas as matrizes.

A Tabela 1 exibe os valores de  $E_d$ , que cresce com o incremento do óxido de bismuto, e também exibe os valores de  $E_0$  que decrescem com a adição de bismuto, destacando uma maior variação de valores para  $E_d$ . Para o melhor entendimento da variação observada em  $E_d$  e sua relação com o índice de refração fizemos o uso das equações 2 e 3 no cálculo dos parâmetros apresentados na tabela.

**Figura 3:** Gráfico de  $1/(n^2 - 1)$  em função de  $E^2$ , baseado no método de Wemple.



**Tabela 1:** Energia de dispersão ( $E_d$ ), energia de gap Sellmeier ( $E_0$ ), densidade ( $\rho$ ), número de coordenação ( $N_c$ ) e susceptibilidade de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ).

Amostra	$E_d$ (eV)	$E_0$ (eV)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$N_c$	$\chi^{(3)}$ (10 <sup>-13</sup> esu)	Referências
$\text{Te}_2\text{O}^c$	23,2		5,99	6		[7]
$\text{Li}_2\text{O}^c$	16,6		2,01	4		[7]
$\text{Bi}_2\text{O}_3^c$	24,96		8,9	6		
$\text{TL}^c$	33,2		5,19	5,6		autor
LTBi5 <sup>c</sup>	33,2		5,34	5,6		autor
LTBi10 <sup>c</sup>	33,2		5,48	5,6		autor
LTBi15 <sup>c</sup>	33,2		5,63	5,6		autor
$\text{TL}^a$	19,04	6,95	5,05	3,3	6,57	autor
LTBi5 <sup>a</sup>	19,39	7,03	5,29	3,3	6,45	autor
LTBi10 <sup>a</sup>	20,42	6,89	5,60	3,4	8,25	autor
LTBi15 <sup>a</sup>	21,23	6,77	5,87	3,4	10,15	autor

Os resultados revelam que o número de coordenação médio é de 3,4, não apresentando uma significativa mudança com a adição do modificador, já a densidade aumenta, o que nos permite justificar o acréscimo no índice de refração devido ao aumento da densidade eletrônica [8]. Os valores de  $N_c$  obtidos concordam com as medidas de Raman onde temos o aumento da banda referente a estrutura  $\text{TeO}_{3+1}$ .

Além da relação dos parâmetros ópticos lineares com a estrutura do material destacamos também a obtenção da susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  calculado através da teoria de Lines, que baseia-se na dispersão do índice de refração linear [9]. É importante destacar que o parâmetro  $\chi^{(3)}$  está diretamente relacionado ao índice de refração não linear  $n_2$ , cujo valor é relevante para definição de uma aplicação deste tipo de material na área de telecomunicações. Os resultados obtidos para  $\chi^{(3)}$  exibidos na Tabela 1 revelam um aumento com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , corroborando com a dispersão do índice de refração linear e os

demais parâmetros obtidos para nossas amostras. Os valores de  $\chi^{(3)}$  para nossas amostras são coerentes com aqueles obtidos para outras matrizes de vidros teluritos encontrados na literatura [10].

### Conclusões:

A partir das medidas de espalhamento Raman podemos observar que o acréscimo do óxido de bismuto na matriz TL favorece a formação de pirâmides trigonais em substituição das bipirâmides confirmado pelo aumento da banda em  $770\text{ cm}^{-1}$  evidenciando o papel do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como modificador de rede. Para o índice de refração obtemos valores crescentes com o incremento do modificador de rede. Por meio do modelo de Wemple estabelecemos os valores da energia de gap Sellmeier com variação pouco significativa e da dispersão do índice de refração no qual apresenta um aumento com o incremento de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , deixando explícito a dependência do índice de refração com a energia de dispersão. Tal energia para materiais vítreos de acordo com modelo de Wemple são proporcionais a densidade e ao número de coordenação onde os mesmos apresentaram aumentos de acordo com a incorporação do modificador. Os resultados obtidos mostram que uma mudança na composição altera significativamente as propriedades estruturais e que a mesma tem forte influência nas propriedades ópticas provocando alterações significativas no índice de refração e na susceptibilidade elétrica de terceira ordem sugerindo promissoras aplicações em geração de terceiro harmônico.

### Referências bibliográficas

- [1] Santos, F. A., *Estudo Estrutural dos Vidros Teluretos por Espectroscopia Infravermelho e Raman*, Monografia apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira, 2010.
- [2] Figueiredo, M. S., *Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  para avaliação fotônica*, Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira, 2013.
- [3] Idalgo, E., Araújo, E. B., Structural and thermal properties of tellurite  $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ . *Cerâmica*, 55(2007), 325-333.
- [4] Wemple, S. H., Refractive-Index Behavior of Amorphous Semiconductors and Glasses, *Physical Review Letters*, 7(1973), 3767-3777.
- [5] Wemple, S. H., DiDomenico, M. Jr., Optical Dispersion and the Structure of Solids, *Physical Review Letters*, 23(1969), 1156-1160.
- [6] Srinivasu, C., et. al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 1051-1055.
- [7] Capanema, W. A., et al. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. *Optical Materials*, 33(2011), 1569-1572.
- [8] Capanema Junior, W. A., *Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear*, Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira, 2007.
- [9] Yousef, E. S., et al., The effect of CdS on linear and non-linear refractive indices of glasses in the system  $\text{TeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2008) 4675-4680.
- [10] T. Fujiwara, T. Hayakawa, M. Nogami, P. Thomas, Structures and Third-Order Optical Nonlinearities of  $\text{BiO}_{1.5}\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$  glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1434-1439.