Preparação e Caracterização Estrutural e Óptica de Vidros Teluretos no Sistema TeO_2–BaO–ZnO

FÉLIX, Ana Beatriz Búrigo[1]; GAUGLITZ, Marcos Vinicius[2]; NOVATSKI, Andressa[1]; SOMER, Aloisi[1];

Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Física[1,2]

anabe2005@gmail.com[1]

Palavras-Chave: Vidros teluretos; propriedades ópticas; TBZ.

Resumo

Os vidros teluretos TBZ (TeO_2–ZnO–BaO) apresentam alta transmissão óptica e potencial fotônico. Amostras do sistema TeO_2–BaO–ZnO foram obtidas por *melt-quenching*, com 10% de BaO e variação entre TeO_2 e ZnO. Foram avaliadas densidade, volume molar, OPD, Raman e FTIR. O aumento de TeO_2 elevou massa molar, volume molar e OPD. Os espectros indicaram que o aumento de Zn despolimeriza a rede vítrea, reduzindo ligações Te–O–Te e unidades TeO_4, e favorecendo espécies TeO_{3+1} e TeO_3. Raman confirmou a reorganização estrutural e o aumento da desordem local.

I. Introdução

Os vidros teluretos têm despertado grande interesse devido às suas excepcionais propriedades ópticas e químicas (GONÇALVES, 2016; HRABOVSKY et al., 2022). Sua ampla faixa de transmissão do visível ao infravermelho médio, associada ao elevado índice de refração e à estabilidade térmica, os torna promissores para aplicações em óptica avançada (GONÇALVES, 2021; GUNHA et al., 2023). Estudos anteriores sobre sistemas teluretos contendo TeO_2, ZnO e BaO demonstram que a incorporação de BaO desempenha papel importante na modificação da rede vítrea, contribuindo para o aumento da densidade, da estabilidade térmica e da capacidade de atenuação de radiações ionizantes, além de favorecer propriedades ópticas relevantes para aplicações tecnológicas (NOVATSKI et al., 2019; LINGANNA et al., 2020; MANIKANDAN; RYASNYANSKIY; TOULOUSE, 2012; HRABOVSKY et al., 2022). Além disso, a variação de TeO_2 e ZnO modifica a estrutura vítrea, influenciando diretamente as propriedades ópticas e estruturais.

II. Fundamentação Teórica/Materiais e Métodos

As amostras foram produzidas pelo método *melt-quenching*, utilizando TeO_2 (99,99%, Sigma-Aldrich), ZnO (99,99%, ALFA AESAR) e BaO (99,99%, VETEC). Foram

preparadas seis composições mantendo-se fixa a concentração de BaO em 10 mol% e variando-se os teores de TeO_2 e ZnO de forma complementar. Dessa maneira, as amostras foram representadas pela fórmula geral $x$$TeO_2$–10BaO–(90–$x$)ZnO, em que x = 85, 80, 75, 70, 65 e 60 mol%. A nomenclatura adotada seguiu o padrão TBZ x-10-z, no qual x corresponde à concentração de TeO_2, 10 à concentração fixa de BaO e z à concentração de ZnO.

A caracterização física foi realizada por meio da determinação da densidade pelo método de Arquimedes, utilizando a equação 1.

$$\rho = \frac{MR}{MR - MA}\rho_{\text{água}} \tag{1}$$

Onde: Massa Real (MR) é a massa da amostra no ar, Massa Aparente (MA) é a massa da amostra imersa em água destilada, cuja densidade é considerada como $\rho_{\text{água}}$ = 0,996 g/cm^3 à temperatura de 22,7 °C. Posteriormente, calculamos o volume molar e a densidade de empacotamento de oxigênio (OPD), utilizando as equações 2 e 3, respectivamente.

$$V_m = \frac{MW_g}{\rho_g} \tag{2}$$

Onde MW_g corresponde à massa molar do vidro, considerando a fração molar de cada componente da amostra.

$$OPD = 1000C_0\frac{\rho_g}{MW_g} \tag{3}$$

Onde C_0 representa o número de átomos de oxigênio por unidade de óxido.

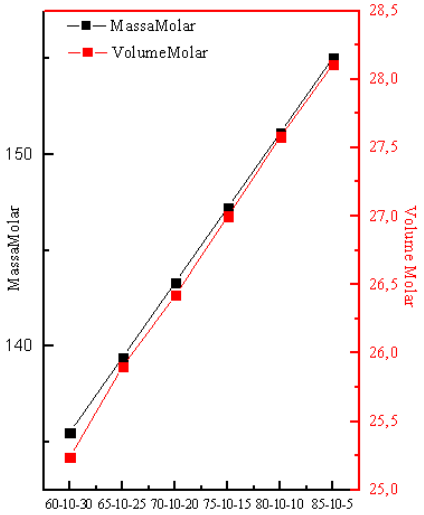
III. Resultados

A Figura 1 mostra a massa molar e o volume molar de cada amostra analisada.

Apesar do aumento da massa molar, observou-se redução da densidade, indicando expansão da rede vítrea. Também foi verificado aumento da OPD, associado ao maior número de oxigênios presentes na estrutura e às modificações estruturais induzidas pelo TeO_2, como mostrado na Figura 2. Esses resultados sugerem que a substituição gradual de ZnO por TeO_2 altera significativamente a organização estrutural do vidro.

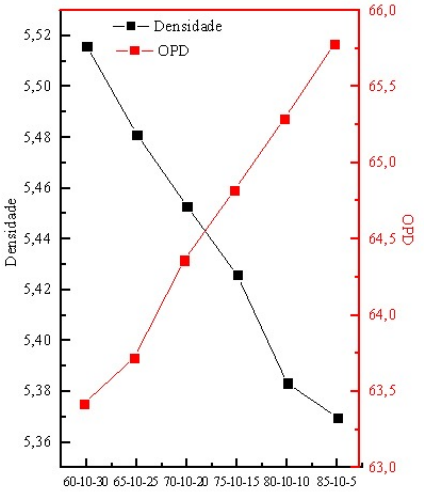
O espectro de Raman ilustrado na Figura 3(a) mostra que o aumento de Zn em substituição ao TeO_2 promove mudanças estruturais na rede vítrea, indicando uma

Fig. 1. Gráfico do comportamento: volume molar (V_m) e massa molar (M).



Fonte: A autora.

Fig. 2. Gráfico do comportamento: densidade (ρ) e densidade de empacotamento do oxigênio (OPD).



Fonte: A autora.

tendência à despolimerização. Com isso, há redução das unidades mais conectadas, como TeO_4, e aumento de espécies menos coordenadas, como TeO_{3+1} e TeO_3, associadas à quebra de ligações Te–O–Te e à formação de oxigênios não ligantes.

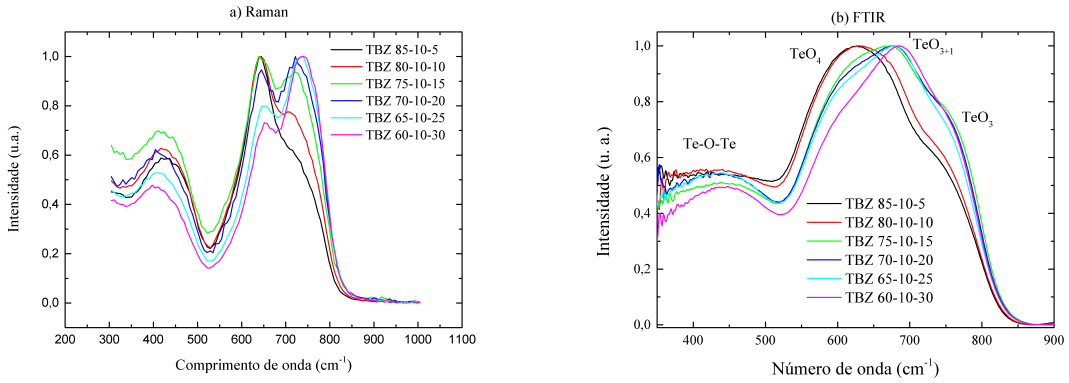
A banda na faixa de 300–450 cm^{-1} está relacionada às vibrações da rede telúrica e necessita de análise mais precisa para resultado definitivo. Já a região entre 630–800 cm^{-1} é a mais intensa e sensível às mudanças estruturais, sendo associada principalmente aos modos vibracionais das unidades telúricas; o aumento de Zn faz essa banda se tornar mais evidente, confirmando a modificação da estrutura local.

A análise do FTIR das amostras, presente na Figura 3(b), mostra que a substituição gradual de TeO_2 por Zn promove modificações significativas na rede vítrea.

Observa-se a diminuição relativa da banda associada às ligações Te–O–Te, indicando ruptura parcial das ligações ponte e redução da conectividade da rede. Paralelamente, as contribuições atribuídas às unidades TeO_4 diminuem, enquanto as bandas relacionadas a TeO_{3+1} e TeO_3 tornam-se mais evidentes, evidenciando a transformação de uma estrutura mais polimerizada para uma rede mais despolimerizada. Esse comportamento sugere que a incorporação de Zn favorece a reorganização estrutural do vidro, resultando em uma matriz menos conectada, mais desordenada e com maior proporção de unidades telúricas de menor coordenação.

Fig. 3. (a) Espectros Raman das amostras analisadas; (b) FTIR das amostras.

(a) (b)



Fonte: A autora.

IV. Conclusões

As amostras do sistema TeO_2–BaO–ZnO foram obtidas com sucesso e apresentaram comportamento consistente com a literatura. O aumento do teor de TeO_2 resultou em aumento da massa molar, volume molar e OPD, acompanhado por redução da densidade. Além disso, os resultados de Raman indicam que a substituição de TeO_2 por Zn promove despolimerização da rede vítrea, com redução das unidades TeO_4 e aumento relativo de TeO_3 e TeO_{3+1}, evidenciando alterações na organização estrutural da matriz. De forma complementar, a análise de FTIR mostrou diminuição relativa das bandas associadas às ligações Te–O–Te e às unidades TeO_4, com aumento das contribuições ligadas a TeO_{3+1} e TeO_3, confirmando a ruptura parcial da rede e a formação de uma estrutura menos conectada. Dessa forma, tanto as propriedades físicas quanto as análises espectroscópicas confirmam que a composição influencia diretamente a estrutura dos vidros preparados.

Agradecimentos

Agradecemos ao Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais (GPEViM) da UEPG pela estrutura e ao CLabMu-UEPG. Os autores agradecem pelas agencias de fomento CNPq e Fundação Araucária.

Referências

GONÇALVES, A. **Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema TeO_2–Li_2O–BaO**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

GONÇALVES, A. **Caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros teluretos TeO_2–Li_2O–ZnO dopados com Er_2O_3**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.

GUNHA, J. V. et al. The effect of fluorine replacement on the physical properties of oxyfluorotellurite glasses TeO_2-Li_2O-ZnO-ZnF_2. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 602, p. 122083, 2023.

HRABOVSKY, J. et al. Glass formation and properties of the TeO_2-ZnO-BaO tellurite optical glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 582, p. 121445, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121445>.

LINGANNA, K. et al. Engineering of TeO_2-ZnO-BaO-based glasses for mid-infrared transmitting optics. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5829, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/24/5829>.

MANIKANDAN, N.; RYASNYANSKIY, A.; TOULOUSE, J. Thermal and optical properties of TeO_2–ZnO–BaO glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 947–951, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.003>.

NOVATSKI, A. et al. Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 231, p. 150–158, 2019.