

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TELURITOS $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ VIA ESPALHAMENTO RAMAN E FTIR

Izabelle M. Lopes<sup>1\*</sup>, Fernanda A. Silva<sup>1</sup>, Patrick O. Guedes<sup>1</sup>, Rony G. Oliveira<sup>2</sup>, Marcilene C. Gomes<sup>3</sup>, Marcio S. Figueiredo<sup>4</sup>, Fábio A. Santos<sup>4</sup>

1. Estudante da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal da Grande Dourados (FAEN-UFGD)
2. Professor do Centro de Pesquisa em Materias da UEMS (CEPEMAT-UEMS)
3. Professora do Instituto Federal de São Paulo (IFSP – S. J. dos Campos)
4. Professor da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia (FACET-UFGD)/Orientador

### Resumo

Vidros teluritos destacam-se pelas propriedades ópticas favoráveis à aplicações em placas fotovoltaicas, especialmente em sistemas dopados com terras-raras aumentando a absorção da radiação solar. Como as propriedades ópticas, físicas e espectroscópicas dependem do arranjo estrutural do material, o objetivo desse trabalho é verificar a influência do óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), que atua como modificador de rede, na estrutura de vidros teluritos puros contendo óxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) e óxido de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). As amostras foram preparadas seguindo a estequiometria:  $100-x\text{TeO}_2+x\text{V}_2\text{O}_5$ , com  $x = 10, 15$  e  $20$  mol%. Medidas estruturais foram realizadas via FTIR e Raman. Os espectros de FTIR revelaram que o incremento de  $\text{V}_2\text{O}_5$  faz com que a banda relativa a  $\text{TeO}_3$  aumente de intensidade, bem como, a banda em  $950\text{ cm}^{-1}$  referente ao octaedro  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Alterações estruturais também são observadas nos espectros Raman.

**Palavras-chave:** óxido de vanádio; propriedades estruturais; espectroscopia.

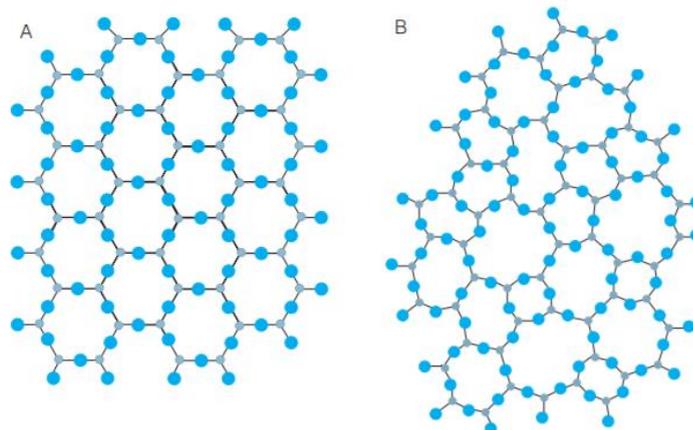
**Apoio financeiro:** CNPq.

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

### Introdução

Vidros são sólidos amorfos, possuem uma rede estrutural com ausência completa de ordem e periodicidade a longo alcance, e apresentam uma região de transição vítrea [1]. Na figura 1, visualizamos a diferença entre a rede tridimensional organizada de um cristal (A) e a rede aleatória de um vidro (B).

Figura 1: Representação Bidimensional: (A) do arranjo cristalino e (B) da rede vítrea do mesmo composto.

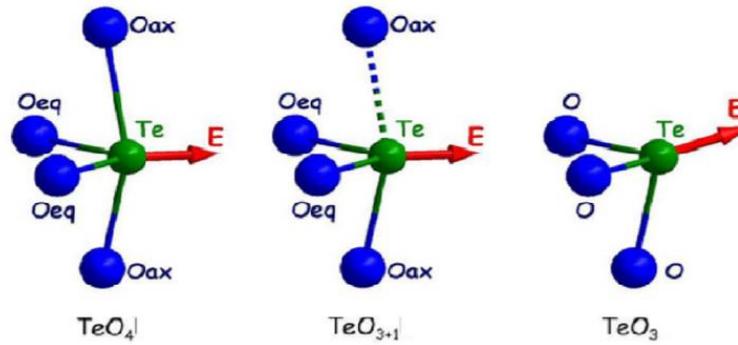


Fonte: Retirado de [1].

Os chamados vidros teluritos são conhecidos assim por possuírem maior percentual de  $\text{TeO}_2$  como principal formador de sua rede estrutural, no entanto, o dióxido de telúrio só forma vidro sozinho quando submetido a condições especiais de resfriamento. A fim de facilitar o processo de formação acrescenta-se os chamados modificadores de rede junto ao elemento formador de rede. Com isso, suas unidades estruturais básicas sofrem modificação, sugerindo também modificações em suas propriedades ópticas, elétricas e térmicas. Tais propriedades destacam os vidros teluritos quando comparados a vidros óxidos tradicionais para aplicações em conversores de energia fotovoltaicas, principalmente em sistemas dopados com terras-raras, aumentando a eficiência de absorção da radiação solar. Dentre essas propriedades os vidros de  $\text{TeO}_2$  apresentam elevado índice de refração linear e não-linear, baixa temperatura de fusão e de transição vítrea, baixa energia de fônons e alta solubilidade de íons terra-raras [2]. A Figura 2 representa as unidades básicas  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_3$ ,

presentes nos vidros teluritos.

Figura 2: Unidades estruturais básicas dos vidros de  $\text{TeO}_2$ .



Fonte: Retirado de [3].

Para investigação das unidades estruturais básicas dos vidros é comum utilizarmos métodos espectroscópicos como Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e o espalhamento Raman [2]. No caso do FTIR, registra-se a vibração da molécula devido uma variação no seu momento de dipolo intrínseco provocado pela radiação absorvida, enquanto no Raman captura-se a radiação espalhada devido uma mudança da polarizabilidade da molécula, provocada pela excitação *laser* [4].

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo verificar a influência do modificador de rede óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) nas propriedades estruturais de matrizes vítreas a base de  $\text{TeO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ , via medidas de FTIR e Raman.

## Metodologia

As amostras foram preparadas pelo método de fusão/resfriamento no Grupo de Pesquisa de Materiais Fotônicos e Energia Renovável da Universidade Federal da Grande Dourados (MaFER-UFGD), na qual utilizamos a seguinte estequiometria:  $100-x\text{TeO}_2+x\text{V}_2\text{O}_5$ , com  $x = 10, 15$  e  $20$  mol%. As amostras foram denominadas TV10, TV15 e TV20.

Definidos os percentuais estequiométricos, os reagentes foram pesados em uma balança de precisão da Mettler-Toledo modelo ME204/A (Figura 3), e homogeneizamos a mistura por 30 minutos em almofariz de Ágata. Após esta etapa, os reagentes foram acondicionados em cadinho de Pt-Au e então levados para o processo de fusão. A fusão se deu em um forno mufla modelo W-Three da EDG (Figura 3), na qual utilizamos temperatura de fusão de  $850^\circ\text{C}$  por 60 minutos. Em seguida, o fundido foi vertido em um molde de aço-inox pré-aquecido em aproximadamente  $260^\circ\text{C}$ , e após a vitrificação o molde contendo o vidro foi colocado novamente no forno à mesma temperatura para realização do recozimento (5 horas), necessário para aliviar as tensões mecânicas provenientes do processo de preparo. Após a obtenção das amostras realizamos medidas de densidade via Arquimedes, utilizando água destilada como líquido de imersão.

Para as medidas de FTIR pedaços das amostras foram triturados até obtermos grãos de aproximadamente  $35-42\ \mu\text{m}$  e pastilhados com KBr. Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrômetro JASCO-4100 (Figura 3) entre  $1200-400\ \text{cm}^{-1}$ , região de impressão digital das unidades básicas dos vidros de  $\text{TeO}_2$ .

As medidas de espalhamento Raman, nas amostras como preparadas, foram realizadas no Centro de Pesquisa em Materiais da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (CEPEMAT-UEMS). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com excitação *laser* em  $532\ \text{nm}$  (B&W-Tek) empregando  $150\ \text{mW}$ , e detecção da radiação realizada por uma CCD, acoplada ao monocromador, com tempo de exposição de 60 segundos e 3 acumulações.

Figura 3: Equipamentos utilizados na produção das amostras.



Balança de precisão da marca Mettler Toledo modelo ME204/A utilizada na pesagem dos reagentes



Forno mufla modelo W-Three da EDG usado para fusão das amostras



Espectrômetro JASCO-4100

Fonte: próprio autor.

## Resultados e Discussão

Após a obtenção das amostras realizamos as medidas de densidade das mesmas via Arquimedes, na qual nota-se uma diminuição da densidade com o aumento da concentração de  $V_2O_5$ , sendo os valores de densidade  $(5,147 \pm 0,001) \text{g/cm}^3$ ,  $(4,942 \pm 0,001) \text{g/cm}^3$ , e  $(4,975 \pm 0,001) \text{g/cm}^3$ , para as amostras TV10, TV15 e TV20, respectivamente. Esta modificação da densidade pode estar relacionada a modificação do empacotamento atômico, e por consequência deve modificar também o índice de refração das amostras.

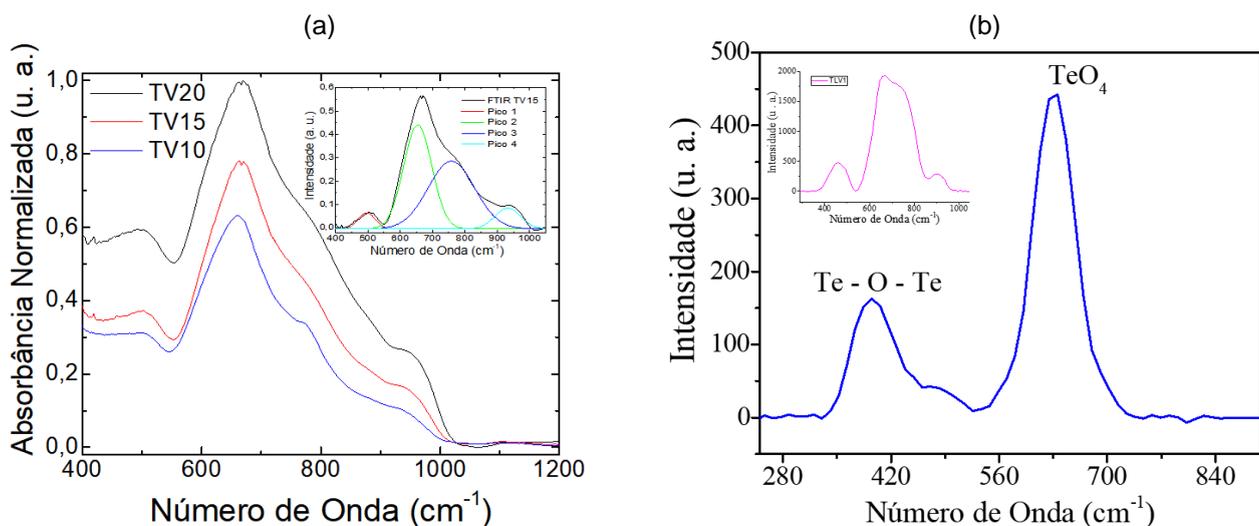
A Figura 4 (a) apresenta espectros de FTIR (absorbância em função do número de onda) para as amostras de TV10, TV15 e TV20 entre 400 e  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros revelam a região de vibração das unidades estruturais básicas dos vidros teluritos e do modificador de rede, na qual identificamos 4 principais bandas centradas em aproximadamente 505, 660, 770 e  $950 \text{ cm}^{-1}$ , referentes à bi-pirâmide trigonal (bpt)  $\text{TeO}_4$ , pirâmide trigonal (pt)  $\text{TeO}_3$  ou  $\text{TeO}_{3+1}$ , e a ligações V-O-V do  $V_2O_5$ , respectivamente. Para obter uma melhor interpretação a respeito da modificação estrutural provocada pela adição do  $V_2O_5$  fizemos o ajuste gaussiano dos espectros de FTIR, como mostra o *inset* da Figura 4 (a).

A Tabela 1 mostra os parâmetros de ajuste gaussiano utilizado para melhor analisar os espectros de FTIR das amostras estudadas, na qual, para cada pico determinamos  $X_c$  posição central em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $W$  a largura de banda a meia altura em  $\text{cm}^{-1}$ , e  $A$  que é a intensidade de ajuste de cada pico. A análise destes parâmetros revelam que com o incremento do modificador  $V_2O_5$  é evidente a modificação estrutural, não apenas pela presença das vibrações referentes às ligações V-O, mas sobretudo pelas variações de intensidade de pico, deslocamento, e aumento de  $W$ .

Com relação a largura de banda  $W$  é possível destacar que a razão entre os valores correspondentes aos picos 2 [ $\text{TeO}_4$ ] e 3 [ $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ ] diminui consideravelmente com o incremento do modificador de rede, 1,2 (TV10); 0,6 (TV15); e 0,5 (TV20), indicando que as pt  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$  estão sobressaindo-se frente ao  $\text{TeO}_4$ . Isto sugere que propriedades ópticas como índice de refração linear e não linear tem forte tendência a diminuir uma vez que as unidades  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$  são menos polarizáveis pelo campo incidente [5]. Analisando os parâmetros para o pico 4, verificamos que todos são alterados com o incremento do  $V_2O_5$ , destacando um deslocamento de  $X_c$ , estreitamento de  $W$ , bem como, aumento de  $A$ . Estas modificações são relativas a vibração de estiramento simétrico das ligações V-O-V e O-V-O do  $V_2O_5$  [6].

De outro modo, as medidas de espalhamento Raman não apresentaram um bom sinal como esperado para os vidros de  $\text{TeO}_2$ . Na figura 4 (b), podemos visualizar o espectro para a amostra com menor concentração de vanádio (TV10), na qual observa-se duas bandas destacadas em 410 e  $650 \text{ cm}^{-1}$  referentes à vibrações Te-O-Te e  $\text{TeO}_4$ , respectivamente. No entanto, a intensidade deste espectro é muito baixa quando comparada com tradicionais medidas Raman de vidros teluritos [5], o que pode estar relacionado a configuração do aparato experimental e a alta absorção da amostra na região de excitação uma vez que a mesma tem uma coloração bem escura. O *inset* da Figura 4 (b), destacado na cor rosa, exemplifica um resultado esperado de Raman para vidros teluritos com vanádio, resultado este que vem sendo estudado em outro trabalho do grupo com vidros teluritos ternários.

Figura 4: (a) Espectros FTIR, e (b) Raman para amostras TV.



Fonte: próprio autor

Tabela 1: parâmetros de ajuste gaussiano para os espectros de FTIR.

Pico	TV10			TV15			TV20		
	Xc	W	A	Xc	W	A	Xc	W	A
	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(u.a.)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(u.a.)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(u.a.)
1	489	57,5	3,3	496	52,0	4,5	491	72,0	10,6
2	657	96,0	52,0	654	87,2	48,5	654	95,1	55,4
3	772	80,0	17,3	758	143,6	52,1	768	189,1	91,0
4	900	95,1	6,0	932	79,4	8,8	954	61,2	9,5

Fonte: próprio autor

## Conclusões

Amostras binárias de telúrio-vanádio foram obtidas em diferentes concentrações pelo método de fusão resfriamento, sendo que o aumento da concentração de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> faz com que a densidade diminua. Além disso, verifica-se mudanças na rede estrutural observadas através das medidas de FTIR realizadas, destacando o aparecimento da banda em 950 cm<sup>-1</sup> referente ao modificador de rede óxido de vanádio, e principalmente um aumento das unidades básicas TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>3+1</sub> frente a TeO<sub>4</sub>. Com isto supõem-se alterações nas propriedades térmicas, ópticas e elétricas do material, uma vez que estão fortemente ligadas as suas propriedades estruturais.

## Referências bibliográficas

- [1] Alves, O. L., Gimenez, I. F. e Mazale, I. O., Vidros, **Química Nova na Escola**, 2001, Ed. Especial.
- [2] Giehl, J. M., **Estudos das Propriedades Estruturais e Ópticas de Vidros Teluritos**, Tese de doutorado apresentada a Universidade de São Paulo, 2011.
- [3] Santos, F. A. **Geração de Segundo Harmônico em Vidros Teluritos TeO<sub>2</sub> – LiNbO<sub>3</sub>**, Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, 2013.
- [4] Oliveira, L. F. C., Espectroscopia Molecular, **Química Nova na Escola**, 2001, Nº 4.
- [5] Santos, F. A., Figueiredo, M. S., Barbano, E. C., Misoguti, L., Lima, S. M., Andrade, L. H. C., Yukimitu, K. e Moraes, J. C. S., Influence of lattice modifier on the nonlinear refractive index of tellurite glass, **Ceramics International**, 2017, 43.
- [6] Frechero, M. A., Quinzani, O. V., Pettigrosso, R. S., Villar, M. e Montani, R. A., IR Absorption Spectra of Lithium and Silver Vanadium-Tellurite Based Glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2007, 353.