

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO – FÍSICA

JAQUELINE VALESKI GUNHA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO
SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$**

PONTA GROSSA

2020

JAQUELINE VALESKI GUNHA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO
SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$**

Dissertação apresentada para obtenção do
título de mestre na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, área de concentração em Física.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Andressa Novatski.

PONTA GROSSA

2020

G975 Gunha, Jaqueline Valeski
Caracterização Estrutural e Cinética de Cristalização do Sistema Vítreo TeO_2
- Na_2O - TiO_2 / Jaqueline Valeski Gunha. Ponta Grossa, 2020.
97 f.

Dissertação (Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual
de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Andressa Novatski.

1. Ftir. 2. Crescimento de cristais. 3. Não-isotérmico. 4. Expoente de avrami.
I. Novatski, Andressa. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

Jaqueline Valeski Gunha

**“Caracterização estrutural e cinética de cristalização do sistema
vítrea TeO_2 - Na_2O - TiO_2 ”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora:


Profa. Dra. Andressa Novatski - UEPG/PR


Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz - UEM/PR


Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena - UEPG/PR

Ponta Grossa, 05 de março de 2020.

“Disciplina é a ponte entre metas e realizações” (Jim Rohn)

AGRADECIMENTOS

"But how do you thank someone

Who has taken you from crayons to perfume

It isn't easy but I'll try [...]"(To Sir With Love - Lulu)

Agradeço à Profa. Dra. Andressa Novatski, minha orientadora, pela amizade, pelas valiosas contribuições, direcionamento e por todo o ensinamento científico, as oportunidades que me proporcionou, a confiança e paciência. Obrigada por tudo!

Deixo um agradecimento especial ao Roger Gomes Fernandes, do Instituto de Química -Unesp, pela paciência e dedicação. Apesar do seu escasso tempo, auxiliou-me em todo o processo de análises de dados e escrita sobre os modelos cinéticos de cristalização.

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, do Grupo de Propriedades Mecânicas e de Superfícies, permitindo o uso do laboratório a hora que eu precisasse para as mais diversas tarefas desde a preparação de amostras até os polimentos. E pela paciência e auxílio sempre que eu tive dúvidas.

Ao Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade, por colaborar e auxiliar para que as dúvidas sobre a análise de DRX pudessem ser sanadas e pelas valiosas contribuições na correção da qualificação.

Ao Prof. Dr. Aloisi Somer pela amizade, e sugestões dadas no decorrer do Mestrado, os quais foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e as correção da qualificação.

Ao Prof. Dr Robson Ferrari Muniz, pela correção e sugestões que contribuíram para a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr José Danilo Szezech Junior, coordenador da PPG Ciências/Física, por me auxiliar e ter paciência sempre que era necessário tirar minhas dúvidas.

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Física e da PPG ciências/Física que de maneira direta ou indiretamente me ajudaram neste processo.

Sou grata aos meus pais, Luiz e Silvia, por terem dado educação, valores e por serem especiais na minha vida. Meus irmãos, Edivaldo e Vanderléia, pela compreensão em todos os momentos desta e de outras caminhadas. A minha sobrinha Bianca, desculpa, por não estar sempre presente. Sempre que me ligava, dizia: "tia to com saudades, quando vem me visitar?". Meu cunhado Daniel que de alguma forma também contribuiu.

Também agradeço à todos os meus amigos do grupo de pesquisa GPEViM: Anderson Gonçalves, João Roik, Maurício Ribeiro, Rosiane Antunes e João Luiz por proporcionarem diversos momentos agradáveis (os cafés que não podem faltar) e a colaboração durante esses anos.

Deixo um agradecimento especial à minha amiga Simone Sabino pela amizade, incentivo e pela dedicação do seu escasso tempo ao meu projeto de pesquisa. Muito obrigada por tudo!

À minha melhor amiga Eva Setti, por me encorajar a fazer graduação em física (se não fosse esse empurrãozinho, não teria chegado aqui). Por ser essa pessoa incrível e compreensiva, por respeitar minha ausência nos muitos momentos e eventos. E por esses 15 anos de amizade (irmã) que a vida me deu.

À todos os meus amigos do curso de graduação e pós-graduação que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com o espírito colaborativo.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade e estrutura cedida para os estudos.

Às agências de fomento FINEP, CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Aos funcionários do C-LABMU/UEPG que deram todo suporte necessário para o desenvolvimento da pesquisa.

E finalmente a todos que não foram nominados aqui, mas que fizeram parte desta luta. Muito obrigada!

Por último, mas não menos importante, ao Criador do Universo, porque sem ele nada seria possível.

"Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos"
(Isaac Newton)

RESUMO

No presente estudo foram preparadas amostras no sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ pela técnica de *melting quenching*. Para isso, duas famílias (linhas) de amostras foram sintetizadas. Um primeiro grupo, TiO_2 foi inserido com a retirada do formador de rede TeO_2 , enquanto no segundo grupo, a concentração de TeO_2 foi mantida constante e o Na_2O foi substituído por TiO_2 . A caracterização foi efetuada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopias Raman, UV-Vis, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), absorção óptica, microscopia óptica e eletrônica de . Por meio dessas técnicas foi possível observar que ocorrem alterações nas propriedades térmicas e estruturais com a incorporação de TiO_2 na matriz vítrea. Os resultados de DRX revelaram a presença de três fases cristalinas: $\alpha\text{-TeO}_2$, TiTe_3O_8 e $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. O FTIR indicou um fortalecimento na estrutura com o aumento de TiO_2 . Este é devido a uma mudança nas inter-cadeias Te-O-Te que quebram para formar Te-O-Ti , no entanto, se houver um saturamento de TiO_2 , poliedros de TiO_4 são formados na estrutura. As análises do Raman mostraram um aumento na polarizabilidade das estruturas de TeO_4 , as quais se tornam menos distorcidas. Com a formação dessas unidades de TeO_4 , pode ocorrer uma descontinuidade das ligações $\text{Te-}_{eq}\text{O}_{ax}\text{-Te}$, o qual está relacionado com a adição de Na_2O no sistema, devido a troca de um material. A troca de Na_2O por TiO_2 aumentou os valores de densidade (ρ), que está diretamente ligado às alterações na estrutura, isso pode ser devido a diferença de massa molar dos composto. Os valores de volume molar (V_m) mostraram um comportamento oposto de ρ . Os valores de densidade de empacotamento de oxigênio (OPD) indicaram um aumento do empacotamento na estrutura da rede vítrea com o aumento de TiO_2 . A energia de Band Gap (E_g) indicou que este sistema tem uma banda de transição indireta permitida. Estes resultados indicam que E_g tende a diminuir com a adição da concentração de TiO_2 . A polarizabilidade do íon mostrou um comportamento inverso do esperado, visto que está relacionado ao aumento de ligações simples Te-O-Ti . Os parâmetros térmicos, como a transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura no pico de cristalização (T_p), e o processo de cristalização foram estudados por meio das medidas de DSC. Esses parâmetros indicam um deslocamento para temperaturas mais altas com a adição de TiO_2 . A energia de ativação e o expoente de Avrami foi obtido por estudo não-isotérmico da cristalização. Os resultados de microscopia óptica e eletrônica de varredura corroboram com os resultados obtidos.

Palavras-chave: FTIR, crescimento de cristais, não-isotérmico, expoente de Avrami.

ABSTRACT

In the present study, samples were prepared in the $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ vitreous system using the *melting quenching* technique. The characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, UV-Vis, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and optical absorption. Through these techniques it was possible to observe that changes in the thermal and structural properties occur with the incorporation of TiO_2 in the glass matrix. The XRD results revealed the presence of three crystalline phases: $\alpha\text{-TeO}_2$, TiTe_3O_8 and $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. The FTIR indicates a strengthening of the structure with an increase in TiO_2 . This is due to a change in the Te-O-Te inter-chains that break down to form Te-O-Ti , however, if there is a saturation of TiO_2 , polyhedra of TiO_4 are formed in the structure. Raman analyzes showed an increase in intensity in the bands at 460, 620 and 665 cm^{-1} which is related to the increase in polarizability of TeO_4 structures, which become less distorted. With the formation of these units of TeO_4 , there may be a discontinuity of the $\text{Te}_{-eq}\text{O}_{ax}\text{-Te}$ bonds, which is related to the addition of Na_2O in the system, due to a material change. The exchange of Na_2O por TiO_2 increases the density values (ρ), which is directly linked to changes in structure, this may be due to the difference in molar mass of the compounds. The molar volume values (V_m) show an opposite behavior of ρ . The values of oxygen packing density (OPD) indicate an increase in the packaging in the structure of the glass network with an increase of TiO_2 . The Band Gap energy (E_g) indicates that this system has an allowed indirect transition band. These results indicate that E_g tends to decrease with the addition of TiO_2 concentration. The Urbach tail has the lowest values for the sample 80-15-05, indicating a low disorder in the system. The ion polarizability showed an inverse behavior of the expected, this is related to the increase of simple Te-O-Ti bonds. The thermal parameters, such as the glass transition (T_g), crystallization onset temperature (T_x) and temperature on the crystallization peak (T_p), and the crystallization process were studied using DSC measurements. These parameters indicate a shift to higher temperatures with the addition of TiO_2 . The activation energy and the Avrami exponent were obtained for each peak of the Gaussians. The results were determined by the Kissinger and Vázquez models that point to nucleation with crystalline growth, with different growth conditions.

Key-words: FTIR, crystal growth, non-isothermal, Avrami.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Sólido cristalino apresentando estruturas periódicas a longo alcance; b) Vidro silicato sem estruturas periódicas de longo alcance.	20
Figura 2 – a) Mudança no volume durante o resfriamento; b) Influência da taxa de resfriamento na temperatura de transição vítrea.	22
Figura 3 – Variação da taxa de nucleação(I) e a taxa de crescimento (U) em função da temperatura.	24
Figura 4 – Variação das energias livres volumétricas, superficial e total com o raio do embrião.	25
Figura 5 – Formação de um núcleo cristalino sobre um superfície sólida.	27
Figura 6 – Variação da energia livre em função da distância para o processo de crescimento.	28
Figura 7 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} (c) TeO_3 pirâmide trigonal.	33
Figura 8 – (a) Unidades estrutural de TeO_4 sofrendo ação de Na_2O . (b) Quebra das ligações de TeO_4 gerando 2 NBOs e instabilidade nas unidades estruturais. (c) O enfraquecimento da ligação de oxigênio mais fraca se afastando e então ocorre a quebra.	34
Figura 9 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras. . .	38
Figura 10 – Curva de DSC do vidro $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$	41
Figura 11 – Todas as amostras em bulk.	43
Figura 12 – Difractogramas de todas as amostras estudadas.	44
Figura 13 – Espectros de FTIR obtidos para todas as amostras.	45
Figura 14 – Espectros de FTIR detalhado com o ajuste gaussiano de todas as amostras estudadas.	46
Figura 15 – a) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do FTIR para a Linha 80 TeO_2 . b) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do FTIR para a Linha 10 Na_2O	47
Figura 16 – a) Espectros Raman para a Linha 80 TeO_2 . b) Espectros Raman para a Linha 10 Na_2O	49
Figura 17 – Espectros de Raman detalhado com o ajuste gaussiano de todas as amostras estudadas.	50
Figura 18 – a) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do Raman para a Linha 80 TeO_2 . b) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do Raman para a Linha 10 Na_2O	51
Figura 19 – a) Espectros de absorção óptica obtidos para todas as amostras. b) Espectros das curvas $(\alpha \cdot h\nu)^{1/m}$ em função da energia do fóton.	55

Figura 20	– Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para a amostra 80-05-15, com destaque para a região da cauda de Urbach.	55
Figura 21	– (a) Polarizabilidade eletrônica do íon óxido (η_{O_2}) em função da composição de TiO_2 para as amostras da Linha 80TeO ₂ . (b) Valores da energia de Band Gap (E_g) e cauda de Urbach (ΔE) em função da composição de TiO_2 para as amostras da Linha 80TeO ₂	57
Figura 22	– Curvas DSC das amostras da Linha 80TeO ₂	58
Figura 23	– Curvas DSC das amostras da Linha 10Na ₂ O.	59
Figura 24	– Curva de DSC para a amostra 80-05-15 com taxa de aquecimento de a) 10 K.min ⁻¹ ; c) 13 K.min ⁻¹ ; e) 15 K.min ⁻¹ e g) 20 K.min ⁻¹ . Também para a amostra 80-00-20 com taxa de aquecimento de b) 10 K.min ⁻¹ ; d) 13 K.min ⁻¹ ; f) 15 K.min ⁻¹ e h) 20 K.min ⁻¹ . Na figura são indicadas os três picos de cristalização auxiliares (T_{1p} , T_{2p} , T_{3p} e T_{4p}).	62
Figura 25	– Comportamento da estabilidade térmica para a Linha 80TeO ₂ determinada por: a) H_W e b) ΔT	62
Figura 26	– Comportamento da estabilidade térmica para a Linha 10Na ₂ O determinada por: a) H_W e b) ΔT	63
Figura 27	– (a) Gráfico da $\ln(T_p^2/q)$ versus $1000/T_p$, para as gaussianas da Linha 80TeO ₂ . (b) Gráfico da $\ln(T_p^2/q)$ versus $1000/T_p$, para as gaussianas da Linha 10Na ₂ O.	65
Figura 28	– Curvas da fração cristalizada (α) em função da temperatura (K) para a amostra 80-05-15, a) pico 1; b) pico 2; c) pico 3; d) pico 4; considerando o pico de cristalização das gaussianas. Curvas de $d\alpha/dt$ e) pico 1; f) pico 2; g) pico 3; h) pico 4	67
Figura 29	– Microscopia óptica para a amostra 80-05-15; a) sem tratamento; b) tratamento de 1h; c) tratamento 30 min.	71
Figura 30	– Microscopia óptica para a amostra 80-10-10; a) tratamento 635 K; b) tratamento de 30 min; c) superfície.	72
Figura 31	– Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg.	83
Figura 32	– Principais modos vibracionais no infravermelho.	84
Figura 33	– Exemplo dos modos vibracionais no infravermelho: (a) inativo e (b) ativo.	85
Figura 34	– Esquema dos mecanismos de espalhamento.	86
Figura 35	– Esquema de medida de um espectrofotômetro.	88
Figura 36	– Curva de DSC com as funções gaussianas para as amostras 85-10-05 e 80-20-00.	90
Figura 37	– Curva de DSC com as funções gaussianas para as amostras 80-15-05 e 80-10-10.	91

Figura 38 – Curva de DSC com as funções gaussianas para as amostras 75-10-15 e 70-10-20.	91
Figura 39 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 85-10-05.	92
Figura 40 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-00-20.	92
Figura 41 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-10-10.	93
Figura 42 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-15-05.	93
Figura 43 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-20-00.	94
Figura 44 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 75-10-15.	94
Figura 45 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 70-10-20.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Nomenclatura e composição das amostras preparadas.	37
Tabela 2	– Posição das bandas FTIR e sua atribuição para as amostras estudadas.	45
Tabela 3	– Posição das bandas Raman e sua atribuição para as amostras estudadas.	49
Tabela 4	– Valores de densidade (ρ), volume molar (V_m), densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)	52
Tabela 5	– Valores de densidade (ρ), volume molar (V_m), densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)	53
Tabela 6	– Valores de energia de <i>BandGap</i> (E_g), cauda de Urbach ΔE e de polarizabilidade η_{O2}	56
Tabela 7	– Os valores das temperaturas características observadas nas curvas de DSC para a Linha TeO ₂ : Temperatura de transição vítrea (T_g), pico de início de cristalização (T_x), estabilidade térmica (T_x-T_g), picos gaussianos máximos de cristalização (T_{jp}). O erro experimental para as medições DSC é de $\pm 2K$	60
Tabela 8	– Os valores das temperaturas características observadas nas curvas de DSC para a Linha Na ₂ O: Temperatura de transição vítrea (T_g), pico de início de cristalização (T_x), estabilidade térmica (T_x-T_g), picos gaussianos máximos de cristalização (T_{jp}). O erro experimental para as medições DSC é de $\pm 2K$	61
Tabela 9	– Valores de n para morfologia de cristais.	64
Tabela 10	– Valores de n dependente das condições de transformações.	64
Tabela 11	– Energia de ativação (E_{jp}) para as funções gaussianas do pico máximo cristalização para a Linha 80TeO ₂	65
Tabela 12	– Energia de ativação (E_{jp}) para as funções gaussianas do pico máximo cristalização para a Linha 10Na ₂ O.	66
Tabela 13	– Resultados da Linha 80TeO ₂ das taxas de cristalização máxima ($d\alpha/dt$) e expoentes de Avrami n_{1p} e \bar{n} para o pico máximo e para das funções gaussianas de cristalização.	69
Tabela 14	– Resultados da Linha 10Na ₂ O das taxas de cristalização máxima ($d\alpha/dt$) e expoentes de Avrami n_{1p} e \bar{n} para o pico máximo e para das funções gaussianas de cristalização.	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	Definição Do Termo vidro	17
2.2	Princípios De Formação Dos Vidros	18
2.2.1	Teorias estruturais	18
2.2.2	Teorias cinéticas	21
2.3	Mecanismos De Nucleação	23
2.3.1	Cinética de formação vítrea	23
2.3.2	Processo de nucleação homogênea	24
2.3.3	Processo de nucleação heterogênea	26
2.3.4	Mecanismos de cristalizações	27
2.3.5	Crescimento de cristais	28
2.3.6	Parâmetros cinético de cristalização	29
2.3.7	Estudo cinético isotérmico	30
2.3.8	Estudos cinético por métodos não-isotérmico	31
2.4	Vidros Teluretos	32
2.4.1	Vidros teluretos com Na ₂ O e TiO ₂	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Preparação Das Amostras	37
3.2	Difração De Raios-X	38
3.3	Espetroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)	39
3.4	Espetroscopia Raman	39
3.5	Densidade, Volume Molar E Densidade De Empacotamento De Oxigênio (OPD)	39
3.6	Absorção Óptica	40
3.7	Polarizabilidade Do Íon Óxido	40
3.8	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	41
3.9	Microscopia Óptica E Eletrônica De Varredura	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Propriedades Estruturais	43
4.1.1	Difração de Raios X	43
4.1.2	Espetroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	45
4.1.3	Espetroscopia Raman	49
4.2	Propriedades Físicas	52
4.2.1	Densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)	52
4.3	Propriedades Ópticas	54

4.3.1 Absorção óptica, Energia de Band Gap, Cauda de Urbach e Polarizabilidade do íon óxido	54
4.4 Propriedades Térmicas E Cinética De Cristalização	57
4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	57
4.4.2 Mecanismos De Cristalização	63
4.4.3 Energia de ativação	64
4.4.4 Estudo da fração cristalizada	66
4.4.5 Expoente de Avrami	68
4.4.6 Microscopia Óptica	70
5 CONCLUSÃO	73
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	75
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	83
APÊNDICE B FIGURAS ADICIONAIS DE DSC	90
APÊNDICE C ARTIGOS PUBLICADOS	96

1 INTRODUÇÃO

Em meados dos anos 50, Stanworth (1952) descobriu uma nova classe de vidros baseado em óxido de telúrio (STANWORTH, 1952). Apesar de ser considerado como intermediário para formação de vidros, essa descoberta teve pouca comoção científica nas décadas seguintes (anos 60 e 70). Em 1984, um artigo sobre a preparação de vidros teluretos e suas propriedades físicas foi publicado (LAMBSON et al., 1984). Desde então, vidros teluretos em sistemas binários, ternários e quaternários têm sido estudados com o foco em obter materiais com propriedades ópticas, elétricas, térmicas e elásticas únicas (SIDKEY et al., 2002; EL-MALLAWANY; SAUNDERS, 1987; SIDKEY et al., 1997; EL-MALLAWANY, 1995; EL-MALLAWANY, 1992b; JAYASINGHE et al., 1995). Tais propriedades classificam o processo e a eficiência dos vidros teluretos como *smart materials*, visto que encontramos aplicações em: blindagem contra radiação, células solares, dispositivos Lasers, sensoriamento óptico e vidros bioativos para aplicações em medicina (EL-MALLAWANY, 2018).

Entretanto, o desenvolvimento desses vidros para aplicações tecnológicas exige uma extensa compreensão das características fundamentais, como estrutural, térmica, óptica e as propriedades elétricas (MONTANI; LEVY; SOUQUET, 1992; JAYASINGHE et al., 1995; IDALGO et al., 2006; TONG et al., 2006; AVRAMOV; GUINEV; RODRIGUES, 2000; SABADEL et al., 1997).

A aplicação de vidros teluretos em fibras ópticas já é uma realidade, por meio da qual são fundamentadas, cada vez mais, investigações sobre as propriedades ópticas, estruturais e elétricas. Fatores primordiais para um vidro ser um bom candidato à fibra óptica são: altos valores de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$, onde (T_x temperatura de início de cristalização e T_g transição vítrea)), transparência nas janelas ópticas e baixa energia de fônons. Embora as principais aplicações dos vidros teluretos envolvam o campo da óptica, outras importantes aplicações também são encontradas em outras áreas como, por exemplo, em dispositivos elétricos e em dispositivos de segurança para a prevenção de acidentes, que permitam a fragmentação controlada do vidro (JAYASINGHE et al., 1995).

Nesse sentido, o conhecimento dos mecanismos de nucleação e cinética de cristalização se torna crucial no desenvolvimento de materiais modernos e de alta qualidade, uma vez que o controle no processo de nucleação e crescimento de determinadas fases cristalinas na matriz vítrea se faz necessário, além de levar em consideração que a presença dessas fases afeta propriedades físicas e térmicas importantes para aplicações tecnológicas.

O objetivo deste trabalho visa estudar a cinética de cristalização relacionando com a caracterização das propriedades físicas e estruturais do sistema $(100-x-y)\text{TeO}_2:x\text{Na}_2\text{O}:y\text{TiO}_2$.

Como objetivos específicos, pretende-se:

- preparar amostras no sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$;
- caracterizar a estrutura;
- determinar as propriedades ópticas;
- determinar os mecanismos de cristalização.

Dessa forma, esta dissertação está organizada, além desta Introdução, em quatro Capítulos e três Apêndices, a saber:

Capítulo 2 (Fundamentação Teórica e Mecanismos de nucleação e cristalização): mostra uma breve história, a definição do que é um vidro e uma breve bibliografia dos vidros binários $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Também apresenta os conceitos para a formação cinética de cristais, os processos de nucleação, os mecanismos de cristalização e os modelos para o estudo da cinética isotérmica e não-isotérmica.

Capítulo 3 (Materiais e Métodos): será apresentado o procedimento experimental para obtenção das amostras e os parâmetros utilizados na realização das medidas pelas técnicas. As propriedades estruturais foram estudadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. As propriedades físicas foram estudadas pela densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD). As propriedades ópticas por absorção óptica (UV-Vis), a partir da qual foi possível determinar o coeficiente de absorção óptica, energia de band gap, Cauda de Urbach e polarizabilidade do íon óxido. As propriedades térmicas dos vidros foram investigadas utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). No estudo foram avaliados a energia de ativação, a fração cristalizada e o expoente de Avrami e as propriedades térmicas dos vidros.

Capítulo 4 (Resultados): retrata os resultados obtidos para cada técnica realizada e a discussão relacionando com os resultados encontrados na literatura.

Capítulo 5 (Conclusões): são apresentadas as conclusões dos resultados obtidos e a indicação de trabalhos futuros.

Apêndice A: Técnicas de caracterização.

Apêndice B: dispõe de figuras adicionais da técnica de DSC.

Apêndice C: Artigos publicados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Definição Do Termo vidro

Cientificamente, para se caracterizar um material como vidro é necessário considerar seu estado sólido, sua composição, sua estrutura e a sua forma de obtenção. Os primeiros estudos nesse sentido foram realizados por Michael Faraday, no ano de 1830. Uma definição proposta por ele é de que “vidros são materiais que mais aparentam uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” (ALVES; MAZALI; VIDROS, 2001). Em 1921, Lebedev propôs a Hipótese do Cristalito para tentar explicar a estrutura dos vidros e, segundo tal hipótese “um vidro era como um fundido comum constituído de cristais altamente dispersos” (GONÇALVES et al., 2016). Com o passar do tempo tanto as técnicas de obtenção de vidros quanto as técnicas de caracterização foram aprimoradas, assim, diferentes definições foram propostas para esses materiais. Em geral, essas definições concordam que vidro é um sólido não cristalino com ausência de simetria e periodicidade de longo alcance e exibe o fenômeno de transição vítrea (ARAUJO, 1998).

Uma das definições mais completas foi proposta por Shelby em 1997 (SHELBY, 1997), na qual o vidro é definido como um sólido amorfo com uma ausência completa de ordem e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material -inorgânico, orgânico ou metal- formado por qualquer técnica que exibe um fenômeno de transição vítrea, é um vidro. O primeiro problema dessa definição seria que ainda é preciso elucidar qual é o fenômeno da transição vítrea. Outra questão é o fato de que as definições anteriores rotulam o vidro como sólido, enquanto sua estrutura pode ser melhor comparada a um líquido super-resfriado. Os vidros se assemelham aos sólidos em uma "escala de tempo humana", possuem rigidez e elasticidade mecânicas e podem fraturar como um sólido. No entanto, eles fluem a qualquer temperatura sob a ação da gravidade, relaxando em direção a um estado líquido super-resfriado (ZANOTTO; MAURO, 2017). Além disso, sugere-se que, após um longo tratamento térmico ou no limite de tempo infinitamente longo, o vidro se cristalize, solidificando.

Após uma discussão dos pontos apresentados, foi proposta uma definição atualizada por Zanotto (ZANOTTO; MAURO, 2017)

Vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.

Portanto, podemos assumir que os vidros são sólidos amorfos, que possuem ausência de simetria e periodicidade de longo alcance. Entretanto, é necessário lembrar que ainda não existe um modelo realista capaz de descrever a natureza das interações de um sistema vítreo.

2.2 Princípios De Formação Dos Vidros

O primeiro trabalho sobre a estrutura dos vidros foi desenvolvido no artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros), publicado por Zachariassen (ZACHARIASEN, 1932), o qual afirmou que a base conceitual para a formação de vidro é por fusão/resfriamento. Para explicar como ocorre a formação de um material considerado vidro, duas teorias foram desenvolvidas: a estrutural e a cinética (IDALGO et al., 2006). A estrutural busca explicar a capacidade de formação dos vidros a partir de aspectos químicos e estruturais; já a cinética, explica a formação vítrea como a capacidade de qualquer material fundido em não cristalizar-se. Os vidros são obtidos a partir do método de fusão/resfriamento (SABADEL et al., 1997).

Historicamente, as aproximações estruturais foram elaboradas antes e fornecem os “critérios de vitrificação”.

2.2.1 Teorias estruturais

Embora existam muitos critérios para a formação estrutural é difícil encontrar o que pode ser aplicado em todas as substâncias formadoras de vidro. Nesse sentido, abordaremos os vidros óxidos.

Critério de Goldschmidt (1926) (BOUDART; MARIADASSOU, 1982): na busca por critérios que explicassem a vitrificação da fórmula estequiométrica R_nO_m , supunha que a formação era a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o do íon do oxigênio que se encontravam entre 0,2 e 0,4. Seguindo as condições clássicas para a estrutura iônica, a razão R está correlacionado com o número da coordenação do cátion central. A configuração proposta implica em coordenação tetraédrica (SHELBY, 1997).

Regra de Zachariassen (1932) (ZACHARIASEN, 1932): uma análise completa mostrou que o critério de Goldschmidt era limitado, pois o BeO satisfaz a razão R e não pode vitrificar. Zachariassen reconsiderou o problema e, por meio de um discurso prático, determinou algumas regras de uma gama importante sobre investigação vítrea. Sua análise tem a seguinte afirmação:

1. A força de ligação interatômica e as propriedades mecânicas devem ser semelhantes tanto no vidro como nos cristais.
2. Os cristais consistem de uma rede tridimensional, mas a característica difusa do espectro de raios-X descreve uma rede periódica e não simétrica.

Considerando que a formação dos vidros óxidos depende de diferentes coordenações, Zachariasen estabeleceu algumas regras para os arranjos estruturais, as quais estão descritas abaixo (ZACHARIASEN, 1932):

1. O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions (Átomos A);
2. O número de átomos de oxigênio em torno dos cátions deve ser pequeno;
3. O poliedro de oxigênios compartilha vértices, mas não faces e arestas;
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (o que dá um caráter tridimensional à rede) (NOVATSKI, 2009);

Zachariesen, generalizou suas regras para vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se (NOVATSKI, 2009):

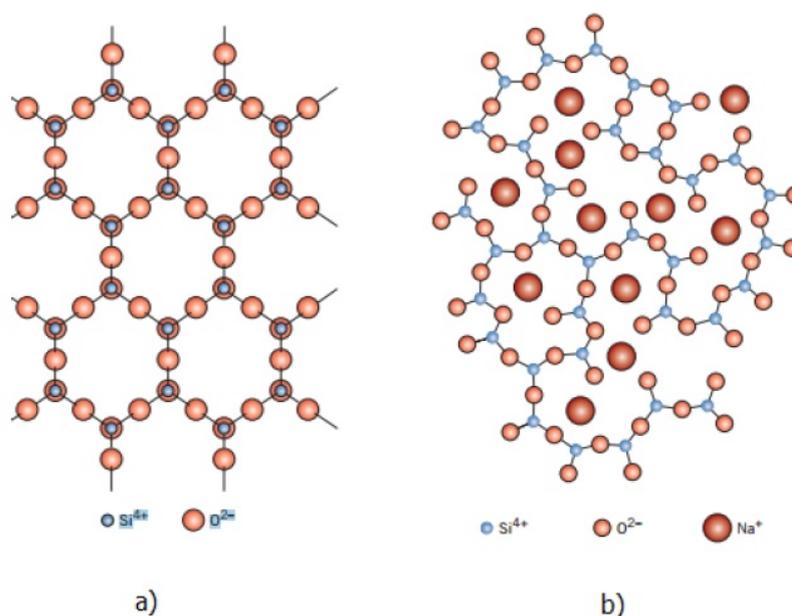
5. A amostra contiver alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios na forma de tetraedros ou de triângulos;
6. Os tetraedros ou triângulos compartilharem apenas vértices entre si;
7. Alguns átomos de oxigênio se ligarem à apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

Isso quer dizer que os vidros óxidos devem ter uma quantidade de cátions susceptíveis para formar óxidos que vitrificam por eles mesmos, os outros cátions podem ser substituídos. Esse mesmo autor, denominou os cátions B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , P^{3+} , Sb^{3+} , Nb^{5+} e Ta^{5+} , como formadores de vidro e, quando associados aos oxigênios, eles formam a rede vítrea do vidro (NOVATSKI, 2009).

A Figura 1-a) ilustra a representação esquemática de Zachariasen para um cristal com uma representação bidimensional sobre a estrutura que possui configuração ordenada com cadeias simétricas e periodicidade de longo alcance. Enquanto a Figura 1-b), traz a representação bidimensional para um vidro que tem estrutura desordenada, em outras palavras, ausência de simetria ou nenhuma periodicidade na rede (JR; RETHWISCH, 2012).

Devido à essas condições, determinou-se os óxidos formadores de rede são aqueles que fazem parte da rede vítrea: e os óxidos modificadores são os que não fazem parte

Figura 1 – a) Sólido cristalino apresentando estruturas periódicas a longo alcance; b) Vidro silicato sem estruturas periódicas de longo alcance.



Fonte: Adaptado. JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012

dela diretamente. Nesse sentido, o termo modificador é justificado pelo comportamento da rede se adicionarmos um óxido não formador de rede (por exemplo, o Na_2O) na sílica (SiO_2). Os oxigênios introduzidos participarão da rede, provocando a quebra de um dado número de ligações. Para cada molécula de Na_2O introduzida na matriz, uma ligação de Si-O-Si é quebrada e o oxigênio suplementar formará um par Si-O⁻. As cargas negativas de oxigênios serão compensadas pela presença de um par de cátions vizinhos de Na^+ , possibilitando a neutralidade do conjunto. Isso ocorre porque durante a fusão, a rede primitiva SiO_2 fica quebrada – despolimerizada (NOVATSKI, 2009). A quebra dessas ligações Si-O deixa a estrutura com dois tipos de oxigênios: os ligados a dois íons de Si são chamados de oxigênios ligados; e os outros, conectados em apenas um íon de Si, são denominados de oxigênios não ligados (non-bridging oxygen - NBO).

Zachariasen (1932), observa que as apenas condições apresentadas anteriormente não são suficientes para que um vidro se forme. É necessário que o material fundido seja resfriado adequadamente, ou seja, ele já antecipava as teorias de formação vítrea baseadas na cinética do processo.

Necessidade de ligações mistas (SMEKAL, 1951): Smekal propôs que a presença de ligações mistas era indispensável para se obter um arranjo desordenado. No entanto, uma ligação puramente covalente, como a C=C do diamante provoca

ligações fixas muito rígidas, o que seria tão inapropriado quanto às ligações iônicas. Dessa forma, para a formação de um vidro necessitamos de óxidos como SiO_2 e de B_2O_3 para os quais as ligações são parcialmente iônicas e parcialmente covalentes.

Critério de eletronegatividade (STANWORTH, 1952): Stanworth sugeriu uma correlação entre o estado de covalência de ligação e a orientação de um óxido para formar vidro. A diferença de eletronegatividade entre os dois elementos possibilita determinar a porcentagem de ionicidade da ligação. Quanto menor for a diferença, mais covalente seria a ligação. Como a eletronegatividade do oxigênio é 3,5, os cátions podem ser agrupados como:

- * eletronegatividade entre 1,8 e 2,1, são formadores de rede; (Si=1,8);
- * eletronegatividade entre 1,5 e 1,8, são intermediários; (Al=1,5);
- * eletronegatividade menor que 1,5, são modificadores de rede; (Mg=1,2 e Ca=1,0).

2.2.2 Teorias cinéticas

A formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser entendida como uma medida de resistência do sistema para induzir cristalização durante o resfriamento do fundido.

No processo de resfriamento, o material pode passar por duas etapas distintas: a transição vítrea e a cristalização (GIEHL, 2011; IDALGO et al., 2006). Se a diminuição da temperatura for lenta no processo de resfriamento, ocorrerá a formação de cristal. Do contrário, com uma diminuição na temperatura rápida, haverá a formação de um vidro (JÚNIOR, 2005).

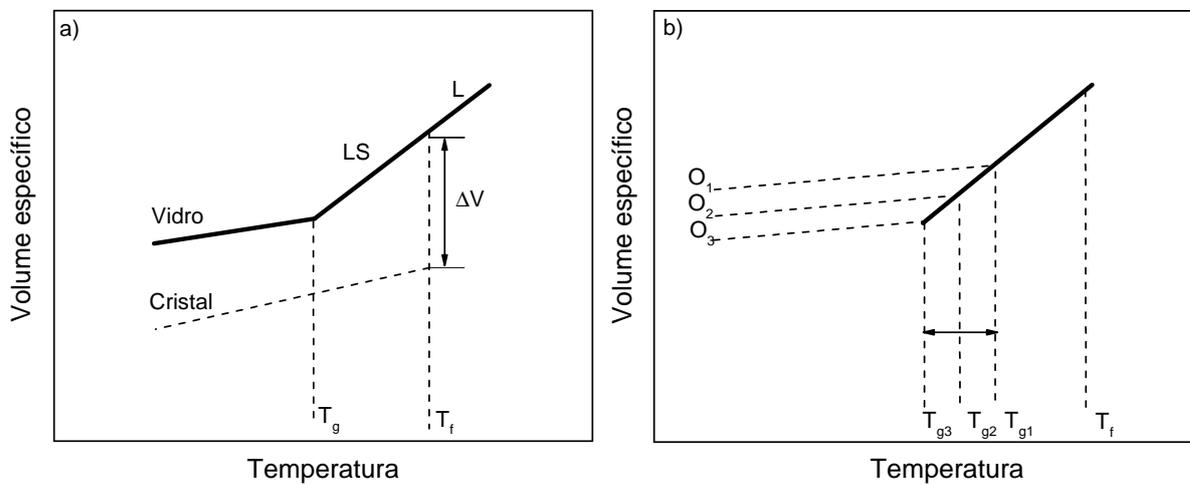
A Figura 2-a) apresenta o esquema dos possíveis fenômenos que podem ocorrer no resfriamento de um líquido a partir da T_f (temperatura de fusão). Considerando o material no estado líquido (L) decrescendo até atingir T_f , dois fenômenos podem ocorrer: a cristalização do material e a vitrificação. Se a taxa for lenta, a ponto de permitir o arranjo atômico, haverá uma descontinuidade no volume, ou seja, o material sofrerá uma contração no volume. No entanto, se a diminuição da temperatura for rápida a ponto de evitar o arranjo atômico, ocorrerá somente uma diminuição contínua no volume, em que o material passará do estado líquido para o super-resfriado. Chegando na temperatura de transição vítrea, o material deixa de ser líquido e passa a ser sólido. Com a continuação do resfriamento teremos a formação de um vidro (IDALGO et al., 2006).

Considerando que a temperatura de transição vítrea não é fixa - já que depende do método e da taxa de resfriamento para se deslocar para altas e baixas temperaturas, influenciando na formação do vidro Figura 2-b)-, a condição necessária para a formação

do vidro é evitar o resfriamento rápido, o que pode ser aplicado pela teorias cinéticas de transformações de fases.

Para que a cristalização ocorra, é necessário ter um intervalo de tempo até que pequenas unidades se orientem e atinjam posições específicas para a formação de um cristal (ZARZYCKI, 1991). Por isso, para que um vidro se forme, é importante que o resfriamento ocorra rápido neste ponto, pois o mesmo faz com que o líquido permaneça no estado metaestável, ou seja, fazendo que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Mais detalhes de cristalização serão discutidos na seção 2.2.

Figura 2 – a) Mudança no volume durante o resfriamento; b) Influência da taxa de resfriamento na temperatura de transição vítrea.



Fonte: o autor.

À medida que a temperatura descesse, o líquido super-resfriado passa para o estado vítreo e, em virtude disso, a T_g é definida como temperatura de transição vítrea. A posição do ponto de transição vítrea (T_g) não é bem definida como a temperatura de fusão (T_f), pois varia ligeiramente com a taxa de resfriamento (ϕ) em que o líquido é submetido. Um resfriamento rápido desloca o T_g para temperaturas mais altas enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g para temperaturas mais baixas (GHRIBI et al., 2015). Por esta razão, o conceito de T_g é o intervalo de transição ou intervalo de transformação, em que o limite superior e inferior é definido, respectivamente, por uma alta e baixa taxa de resfriamento usada para determinar a T_g ; nesse caso a estrutura do vidro depende da taxa de resfriamento térmica (JÚNIOR, 2005).

2.3 Mecanismos De Nucleação

2.3.1 Cinética de formação vítrea

Para compreendermos a capacidade de um material tornar-se vítreo ou cristal, precisamos entender o processo de cristalização. O processo de cristalização é a combinação de dois fatores (ZANOTTO; MATERIAIS, 1990): a nucleação e o crescimento de cristais. O processo de nucleação é a formação de pequenas estruturas cristalinas em uma nova fase- a partir de uma fase já existente e separada por uma superfície definida (GUARANY, 2004). A formação de núcleos depende da formação de embriões que fazem parte do sistema inicial para o desenvolvimento de novas regiões ordenadas, ou seja, esses embriões apresentam constantes variações no seu tamanho quando são criados e destruídos conforme a existência de mudanças estruturais devido à agitação térmica (ZANOTTO; MATERIAIS, 1990)

Se não houver a presença de núcleos não acontecerá o crescimento de cristais, portanto, o material formará vidro (ARAUJO, 1998). No entanto, se existir alguns núcleos presentes, mas não houver o crescimento de cristais, o pequeno tamanho da fração do volume impedirá que sejam detectados, qual seja, o sólido ainda será um vidro. Existe um raio crítico em que os embriões passarão a não serem destruídos e formarão uma nova fase cristalina, ou seja, um núcleo (ARAUJO, 1998). O número de núcleos produzidos por unidade de volume na unidade de tempo (taxa de nucleação (I)) e a velocidade de crescimento dessas partículas (taxa de crescimento (U)), que significa a taxa na qual ocorre o crescimento das partículas, são dependentes da temperatura, como ilustrado na Figura 3.

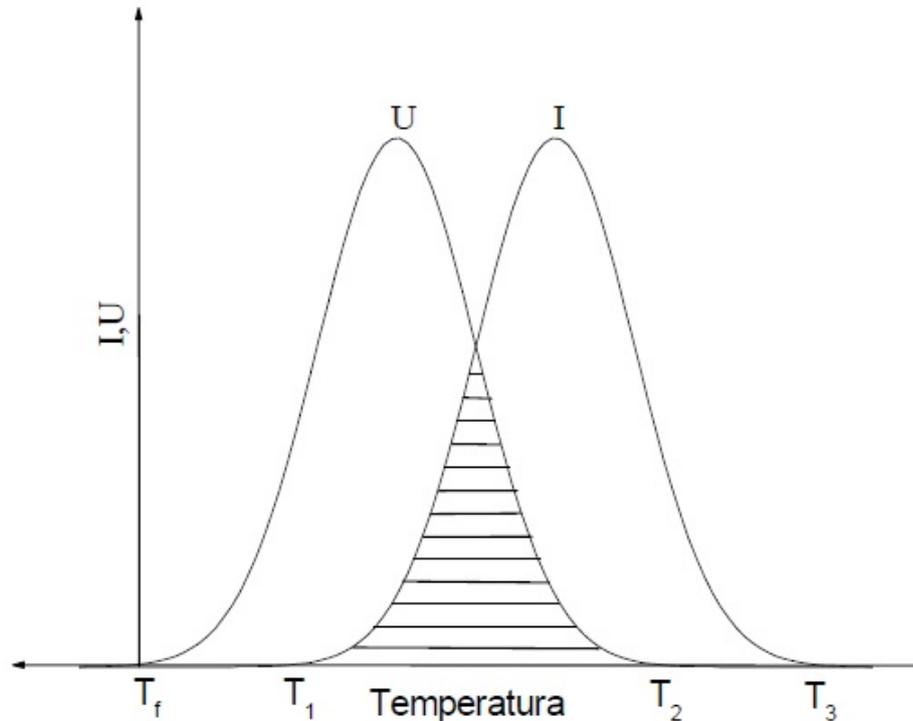
Na Figura 3, podemos analisar o processo de crescimento de cristais que se inicia na região de T_f e termina em T_2 , ocorre também uma formação de núcleos, entre T_1 e T_3 . Para que ocorra o crescimento de cristais, a formação de núcleos é necessária. Teoricamente, o crescimento de cristais pode ocorrer entre a região T_f e T_2 , no entanto, a região de hachura, entre T_1 e T_2 , é que possibilita a cristalização. Como o crescimento de cristais é diretamente dependente da formação de núcleos, a cristalização dependerá do tamanho da hachura, entre T_1 e T_2 , ou seja, do tamanho da área superposta das curvas I e U (região entre T_1 e T_2).

Há algumas considerações que dependem de como as duas curvas (I e U) estão sobrepostas (ZANOTTO; MATERIAIS, 1990; ARAUJO, 1998):

Quando a região entre T_1 e T_2 é pequena, não ocorrerá cristalização;

Quando ocorre uma superposição razoável na região da hachura e as taxas I e U

Figura 3 – Variação da taxa de nucleação(I) e a taxa de crescimento (U) em função da temperatura.



Fonte: ARAUJO, E. B. de. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. 1998

são grandes, há uma possibilidade de uma cristalização completa;

Quando a taxa de nucleação é grande e a taxa de crescimento é pequena, no intervalo entre T_1 e T_2 , então formará um material parcialmente cristalino, com cristais pequenos;

Quando a taxa de nucleação é pequena e a taxa de crescimento é grande, no intervalo entre T_1 e T_2 , então o material terá um pequeno número de cristais na matriz amorfa.

2.3.2 Processo de nucleação homogênea

A teoria clássica de nucleação (CNT) considera o processo de nucleação homogênea como núcleos que são formados com igual probabilidade em todo o volume. Esses novos núcleos ocorrem de maneira totalmente aleatória no material como um todo, ou seja, não há sítios preferenciais para a cristalização. Para isso ocorrer, é necessário que todos os elementos de volume da fase inicial sejam- estruturalmente, quimicamente e energeticamente- idênticos. Na prática, a nucleação homogênea é difícil de acontecer: a própria superfície constitui uma imperfeição inevitável e existem as impurezas presentes (ARAUJO, 1998).

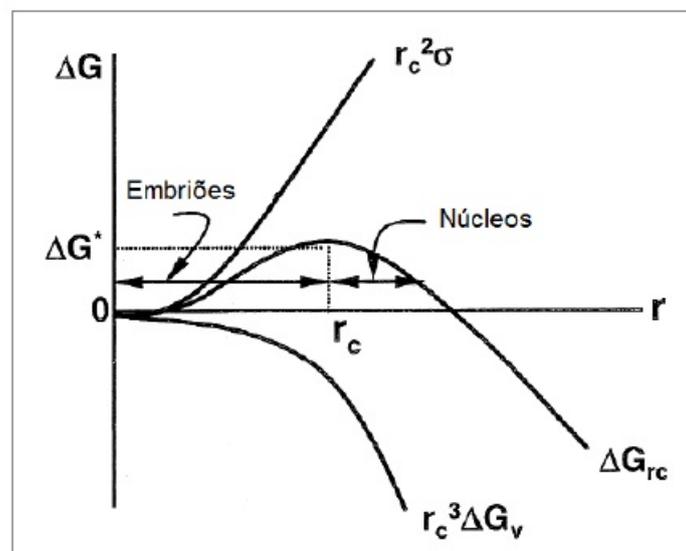
Para ocorrer o processo de formação do núcleo, duas barreiras distintas precisam ser vencidas: a termodinâmica e a cinética. Segundo a termodinâmica, o processo ordena a mudança da energia livre de Gibbs ΔG no sistema, quando ocorre a formação do núcleo. No entanto, a barreira cinética ΔG_D , é o resultado da massa movida ou rearranjada no espaço, para que o processo de crescimento ocorra de um partícula ordenada para uma desordenada (IDALGO et al., 2006).

O processo de variação de energia livre para a formação de um novo embrião esférico de raio r , é dado pela expressão:

$$\Delta G^* = \left(-\frac{3}{4}\pi \cdot r^3 \Delta G_v + 4\pi \cdot r^2 \Delta G_s \right) \quad (2.1)$$

onde ΔG^* é a energia de ativação no processo de nucleação, ΔG_v é a variação de energia livre por volume da transformação de uma fase em outra, ΔG_s é a variação de energia livre por unidade de área entre as duas fases. ΔG_s pode ser aproximado a tensão superficial (σ) e ΔG_v pode ser representado por: $\Delta G^* = \left(\frac{\Delta G}{V_m} \right)$, onde V_m é o volume molar. Conforme a equação 2.1, quanto menor for r , a energia interfacial ΔG^* é positiva, a qual matém uma estabilidade. Porém, quando r diminui ΔG^* é negativo, ou seja, ocorre um aumento na estabilidade, a qual a termodinâmica prevê (ZARZYCKI, 1991; SHELBY, 1997). Na Figura 4, apresentamos um exemplo da variação da energia livre de Gibbs *versus* o raio do embrião em formação.

Figura 4 – Variação das energias livres volumétricas, superficial e total com o raio do embrião.



Na Figura 4, a coordenada de reação é representada por r , que é o raio da partícula; e ΔG^* , que é o valor da energia de ativação no processo de nucleação. Para o cálculo de ΔG^* e r é utilizado a equação 2.1, aplicando o critério de valor máximo e igualando o primeiro termo da derivada a zero em relação a r , temos:

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \right) \quad (2.2)$$

Portanto, os embriões que possuem raio menor que r_c são instáveis e têm uma tendência a se dissolver; no entanto, os que possuem um raio maior que r_c são instáveis e sua tendência é crescer (ZANOTTO, 1992). Dessa forma, podemos ter a taxa de formação de núcleos I, representado pela equação:

$$I_{hom} = exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \left(\frac{\tau_v}{a_0^2}\right) \quad (2.3)$$

onde τ_v é o número de moléculas por unidade de volume, k_B é a constante de Boltzmann, a_0 é a distancia e T é a temperatura.

2.3.3 Processo de nucleação heterogênea

Na nucleação heterogênea, quando a energia necessária para a formação de um núcleo diminui nestes sítios, a nucleação ocorrerá preferencialmente na interface. Mesmo sendo difícil de evitar esse tipo de nucleação é questionável se pode ocorrer uma nucleação totalmente heterogênea. A energia interfacial σ diminui nessas superfícies, proporcionando a redução da barreira termodinâmica para a nucleação. Se a nucleação ocorre entre o vidro e o ar, a cristalização ocorre da superfície em direção ao volume, ou seja, uma nucleação superficial heterogênea (ARAÚJO; IDALGO, 2009).

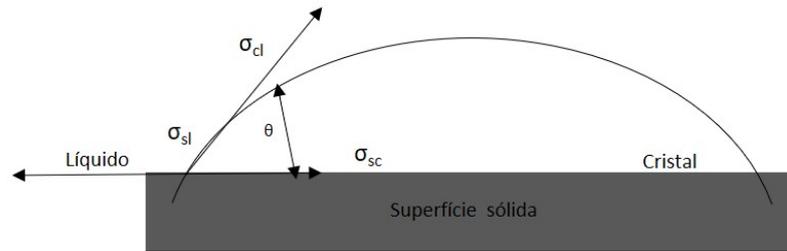
Na Figura 5, temos um núcleo cristalino de forma esférica, de raio r , formado a partir do líquido, L, super-resfriado, em uma superfície plana de fase sólida, S, de impureza. No entanto, o núcleo cristaliza quando ocorre o contato da impureza com o material líquido.

Na medida em que o cálculo da formação de um núcleo esférico crítico da nucleação homogênea é aplicado para a nucleação heterogênea em função do ângulo de contato (SHELBY, 2007), temos:

$$\Delta G^*_{(heterogênea)} \leq \Delta G^*_{(homogênea)} \quad (2.4)$$

Nesse caso, a barreira de energia para a nucleação é reduzida na presença da superfície externa. O ângulo determina a facilidade de nucleação, ao mesmo tempo que o

Figura 5 – Formação de um núcleo cristalino sobre um superfície sólida.



Fonte: O autor

raio crítico do núcleo permanece inalterado. Embora o volume seja menor para a nucleação heterogênea, o ângulo de contato com o líquido afeta a forma de agrupamento do material (SHELBY, 2007).

De acordo com James (JAMES, 1985), a taxa de nucleação, I_{het} , de um sólido sobre um líquido super-resfriado é dada por:

$$I_{het} = N_s \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left\{ - \left[\frac{(\Delta G_{het}^* + \Delta G_D)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.5)$$

onde ΔG_D é o transporte na interface, que está relacionado com o coeficiente de difusão, h é a constante de Planck e N_s é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área. Assim, pode-se concluir que a presença da superfície estranha causa uma redução na barreira termodinâmica da nucleação (SHELBY, 1997).

2.3.4 Mecanismos de cristalizações

O termo usado para a “cristalização” é uma combinação de dois processos: a nucleação e o crescimento do cristal. A cristalização decorre com o aparecimento de um núcleo (nucleação) em que o cristal se desenvolve e, posteriormente, o crescimento de cristal é detectável. No caso do núcleo, ele pode ser homogêneo, quando é formado espontaneamente na massa fundida, ou heterogêneo, formado na superfície devido à imperfeições, como, uma impureza, parede do cadinho etc.

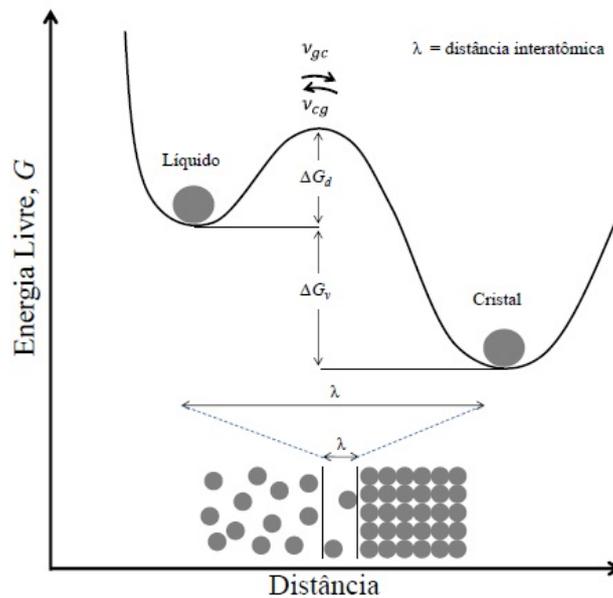
Quando não se tem núcleos presentes na matriz, o crescimento de cristal não ocorre, ou seja, o material vai formar um vidro. Se somente alguns núcleos estiverem presentes na matriz, o crescimento de cristais não pode ocorrer. Mesmo se esses núcleos forem extremamente pequenos, que impeça a sua detecção, isto é, para todos os efeitos práticos, o sólido ainda é um amorfo (SHELBY, 1997).

2.3.5 Crescimento de cristais

A formação de cristais só acontece se os núcleos continuarem crescendo até formarem uma nova fase cristalina. O processo de crescimento é um ponto importante em relação ao processo de nucleação, pois depende das contribuições dos constituintes químicos e até do cristal em desenvolvimento. Tanto a nucleação quanto a cristalização apresentam um máximo pico de velocidade em função da temperatura (FERNANDES, 2017).

Com a formação do novo núcleo, a variação de energia livre se reduz através do contínuo crescimento de cristais. Na Figura 6, podemos observar que a energia livre diminui com o surgimento de núcleos e, em seguida, com a formação de cristais. Este núcleo tem unidades estruturais, átomos ou moléculas, e tenderá a crescer com o tratamento térmico. Ainda assim, para que ocorra o crescimento de cristais, é fundamental que a frequência de saltos do vidro para os núcleos, ν_{gc} , seja maior que o sentido oposto, ν_{cg} . A matéria é transferida por difusão por vários processos (através da fase antiga; atravessando a interface e no interior da nova fase) (FERNANDES, 2017; JÚNIOR, 2005).

Figura 6 – Variação da energia livre em função da distância para o processo de crescimento.



Fonte: FERNANDES, R. G. Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de dióxido de silício detectada por DSC. Tese (Doutorado)—Universidade de São Paulo, 2017.

Essa velocidade de transferência obedece a equação de Arrhenius:

$$k = A.e^{-E/RT} \quad (2.6)$$

onde k é uma constante em função da temperatura, definido como a taxa de reação efetiva, A é uma contante, R a constante dos gases universal, T é a temperatura e E é a energia

de ativação do processo de cristalização. Podemos, ainda, dizer que a energia de ativação determina o limite no processo de transferência de massa (FERNANDES et al., 2019). O processo de nucleação tem duas barreiras distintas a serem vencidas para que o processo de crescimento de cristais ocorra: a barreira termodinâmica (ΔG_d) e a barreira cinética (ΔG_v), também chamada de energia de ativação (FERNANDES et al., 2019). A equação para o crescimento de cristais é:

$$U = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G_v|}{RT}\right)\right] \quad (2.7)$$

onde (ΔG_d) é a barreira termodinâmica, (ΔG_v) é a barreira cinética, λ é a distância de separação interatômica e ν é a frequência de salto do átomo.

Considerando a equação 2.7, temos três possíveis modelos para descrever o crescimento de cristais em vidros: crescimento normal, em espiral e controlado por nucleação secundária. Para pequenos super-resfriamentos, $|\Delta G| \ll RT$, ou seja, U é diretamente proporcional a força motriz termodinâmica ΔG (energia de Gibbs), portanto, U aumenta para pequenos ΔT . Quando $|\Delta G| \gg RT$, neste caso $\log U$ é proporcional a $1/T$, ou seja, U diminui para grandes ΔT (GIEHL, 2011).

Considerando o modelo de equação de Stokes–Einstein (JOHNSON; MEHL, 1939):

$$D = \left(\frac{k_B T}{3\pi\eta\lambda}\right) \quad (2.8)$$

a taxa de crescimento para a nucleação secundária pode ser dada por (JOHNSON; MEHL, 1939):

$$U = \left(\frac{RT}{3\pi N_a \eta \lambda}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (2.9)$$

Podemos encontrar na literatura várias equações, entretanto, são tratadas como modelos diferentes para o crescimento de cristais. De acordo com os modelos para o cálculo do crescimento de cristais encontrados, podemos usar o que representa a equação mais geral, já demonstrado na equação 2.7 (JÚNIOR, 2005; CAMPOS et al., 2002).

2.3.6 Parâmetros cinético de cristalização

O processo da cinética de cristalização foi desenvolvido por Johnson e Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK)(JOHNSON; MEHL, 1939; AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; AVRAMI, 1941; KOLMOGOROV, 1937). Foi empregada essa base teórica para a utilização dos dados experimentais da calorimetria exploratória diferencial (DSC), variando suas taxas de aquecimento. A importância dessa técnica inclui estudos sobre esta-

bilidade de vidros, tempo de devitrificação dos vidros, vitrocerâmicas e o cálculo cinético de formação dos vidros (ZANOTTO, 1992).

Dentre inúmeros autores, destaca-se os estudos de processos isotérmicos e não-isotérmicos e métodos para determinar o expoente de Avrami (LIGERO et al., 1992; KISSINGER, 1956; VAZQUEZ et al., 1998; MATUSITA; KOMATSU; YOKOTA, 1984). A partir dos modelos isotérmico e não-isotérmico é possível determinar a energia de ativação e o expoente de Avrami. A energia de ativação, em geral, é o comportamento oposto de cristalização, sendo que para ter pequenas frações cristalizadas no sistema é necessário uma energia mínima para que ocorra a cristalização (SHALTOUT, 2000; KISSINGER, 1956).

2.3.7 Estudo cinético isotérmico

O estudo cinético isotérmico, normalmente leva um tempo maior para ser realizado do que no caso não-isotérmico. No entanto, os resultados obtidos pelo método isotérmico são de fácil interpretação pela cinética de JMAK. A equação que representa o processo isotérmico é dada em função da fração cristalizada, α , pelo tempo, t , na transformação de fase por (AVRAMI, 1939; JOHNSON; MEHL, 1939):

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (2.10)$$

onde n é o expoente de Avrami que está relacionado com a dimensão de crescimento do cristal (m), k é uma constante em função da temperatura, definida como a taxa de reação efetiva, dada por:

$$k = A.e^{-E/RT} \quad (2.11)$$

onde E representa a energia de ativação, R a constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin e A o fator de frequência, que nos dá a medida da probabilidade que uma molécula com energia E participará da reação (KOZMIDIS-PETROVIĆ; ŠTRBAC; ŠTRBAC, 2007). Aplicando o logaritmo neperiano na equação 2.10 e rearranjando, a equação assume a forma de uma reta, dada por (AVRAMI, 1939):

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (2.12)$$

Logo, a energia de ativação E e o fator de frequência A , podem ser determinados pela forma logarítmica da equação 2.11, por meio do gráfico $\ln k$ versus $1/T$, como o coeficiente angular e linear, representado (LIGERO et al., 1992; MATUSITA; KOMATSU; YOKOTA, 1984):

$$\ln k = \ln A \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.13)$$

A fração cristalizada em função do tempo pode ser determinada por intermédio dos resultados obtidos por DSC, a qual é representada por um curva sigmoideal (forma de “S”).

2.3.8 Estudos cinético por métodos não-isotérmico

De acordo com a literatura (KISSINGER, 1956; AUGIS; BENNETT, 1978; VAZQUEZ et al., 1998), para o estudo pelo método não-isotérmico, existem diversos modelos de transformação de fase baseados nas considerações descritas pelo JMAK e diferentes métodos para analisar os dados experimentais. Pelo método de Kissinger(KISSINGER, 1956), a temperatura do ponto máximo de cristalização seria também onde ocorre a taxa mais alta de reação. Então, não teríamos mais dependência com a equação de Arrhenius. Considerando que a taxa de aquecimento é constante, para uma cristalização não-isotérmica, a temperatura do sistema varia com o tempo de uma temperatura inicial T_0 de acordo com:

$$T = T_0 + qt \quad (2.14)$$

Neste caso, a eq. 2.10 se torna:

$$x = 1 - \exp \left[\left(-\int_0^t k(t)dt \right)^n \right] \quad (2.15)$$

Considerando que a velocidade atinge o máximo valor no pico de cristalização dos dados de DSC, e que a segunda derivada da eq.2.15 é nula, a eq. de Kissinger pode ser escrita como:

$$\ln \left[\frac{q}{T_p^2} \right] = -\frac{E}{RT_p} + \text{constante} \quad (2.16)$$

onde, q é a taxa de aquecimento, T_p é a temperatura do pico de cristalização e E é a energia de ativação do crescimento do cristal (KISSINGER, 1956).

Outro modelo similar ao de Kissinger que descreve o mesmo comportamento para a energia de ativação, foi desenvolvido por Angis e Bennett (AUGIS; BENNETT, 1978) e Vázquez (VAZQUEZ et al., 1998), o qual assume que a energia de ativação, E , pode ser determinada através do máximo pico de cristalização, T_p . Pelos resultados de DSC em função da taxa de aquecimento linear e de acordo com os modelos desenvolvidos por Vázquez et al. e Augis e Bennett, temos:

$$\ln \left[\frac{T_p^2}{q} \right] = \frac{E}{RT_p} - \text{constante} \quad (2.17)$$

As equações 2.16 e 2.17 são equivalentes, portanto, utilizaremos somente a equação 2.16 do método de Kissinger no nosso trabalho, para o cálculo do valor da energia de ativação efetiva para cristalização. A dependência linear de Arrhenius pode ser calculada pelo ajuste linear dos dados experimentais dispostos no gráfico de $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ versus $1/T_p$. A energia de ativação E é obtida por meio do coeficiente angular da reta que acontece no mecanismo de cristalização.

A partir dos resultado obtidos de energia de ativação, podemos determinar o expoente de Avrami, o qual parte do pressuposto que o sistema de transformações de fase é composto por um embrião. Quando ocorre uma transformação de fase ou se inicia uma mudança, alguns desses embriões tendem a crescer até atingir um raio crítico, transformando-se em núcleos (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; AVRAMI, 1941). Nesse processo, pode ocorrer dois eventos com o passar do tempo: embriões que se transformam em núcleos e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento.

Vázquez propõem algumas modificações na equação de Kissinger e chega ao mesmo resultado de Gao e Wang (GAO; WANG, 1986), o qual é determinado no modelo de Vázquez para o expoente de Avrami, dada por (VAZQUEZ et al., 1998):

$$n = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p \frac{RT_p^2}{0.37qE} \quad (2.18)$$

onde $\left(\frac{dx}{dt}\right)_p$, é a taxa de cristalização no pico máximo de cristalização, T_p .

O valor de n é uma referência que indica a maneira que ocorre o mecanismo de cristalização. Valores de n próximos de 1, indicam a cristalização superficial; e valores próximos de 3, implicam em cristalização volumétrica (IDALGO et al., 2006).

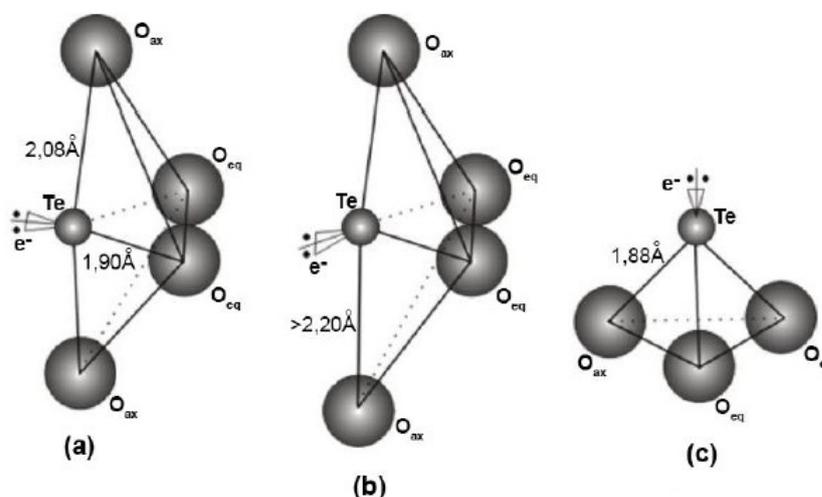
2.4 Vidros Teluretos

Conforme comentado anteriormente, vidros que possuem como óxido formador de rede o TeO_2 são classificados como teluretos. Na forma cristalina, o TeO_2 se apresenta basicamente em duas maneiras estáveis (EL-MALLAWANY, 2016), com duas modificações, α - TeO_2 (paratelureto) β - TeO_2 (telureto) (THOMAS, 1988). Normalmente, um vidro telureto é formado por diferentes polimorfos de TeO_2 , sendo estes, uma distorção do α - TeO_2 (paratelureto).

No entanto, o telúrio se apresenta de três formas na estrutura TeO_n , como ilustrado na Figura 7. Onde n pode assumir os valores de 4, 3 ou um intermediário entre 3 e 4 (descrito com $3 + 1$).

Na coordenação de número quatro, o átomo de telúrio está no centro da bipirâmide trigonal. Podemos observar essa configuração na figura 7-a), onde há 2 átomos de oxigênio

Figura 7 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} (c) TeO_3 pirâmide trigonal.



Fonte: GONÇALVES, A. et al. Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2016

axiais e 2 átomos de oxigênios equatoriais, sendo que uma terceira posição equatorial é ocupada por um par de elétrons isolado (ARNAUDOV et al., 1982). A distância da ligação Te-O é maior nas ligações axiais, sendo esta, da ordem de $2,08 \text{ \AA}$, enquanto as ligações equatoriais são da ordem de $1,90 \text{ \AA}$. O par de elétrons livres está disposto no plano formado pelos oxigênios equatoriais (GONÇALVES et al., 2016).

Na figura 7-b), o átomo de telúrio com coordenação 3+1 é um poliedro assimétrico, onde uma ligação axial Te-O é menor e a outra é mais alongada, que é uma representação do $\beta\text{-TeO}_2$, estrutura bipirâmide trigonal. Quando uma quarta ligação, Te-O_{ax} , torna-se grande o suficiente para fazer com que sua interação seja desprezível. Como o átomo de telúrio está ligado a três átomos oxigênio, e a um quarto átomo a uma distância superior a $2,20 \text{ \AA}$, diz-se que essa unidade é do tipo TeO_{3+1} . Essas unidades surgem devido à incorporação de óxidos modificadores na composição vítrea, fazendo com que as unidades de TeO_4 passem à unidades de TeO_{3+1} (NOVATSKI, 2009; GONÇALVES et al., 2016).

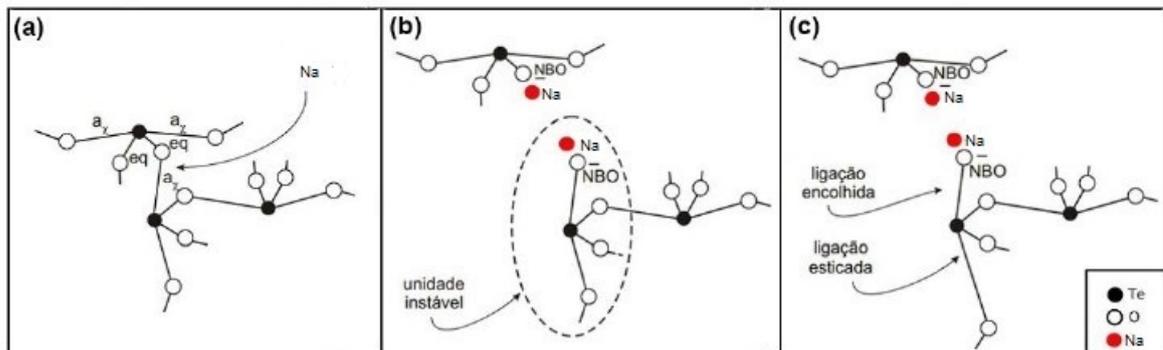
O agrupamento desses átomos está representado na figura 7-c), que descreve uma pirâmide trigonal TeO_3 , onde no topo está localizado o átomo de telúrio e a base é formada pelos átomos de oxigênio. A estrutura é formada quando a distância da ligação Te-O_{ax} na coordenação de TeO_{3+1} é maior que $2,58 \text{ \AA}$. As outras três ligações curtas Te-O apresentam uma distância em torno de $1,88 \text{ \AA}$ (STANWORTH, 1952). Essas três ligações são curtas Te-O , ou seja, podemos afirmar que a coordenação resulta em uma evolução progressiva: $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$ (BERTHEREAU et al., 1996; CHOWDARI; TAN; LING, 1998).

2.4.1 Vidros teluretos com Na_2O e TiO_2

Sabe-se que o TeO_2 vítreo é obtido somente com taxa de resfriamento ultrarrápida (SARJEANT; ROY, 1967). No entanto, a adição de óxidos modificadores, como alcalinos (Li_2O , Na_2O , K_2O), diminui as taxas de resfriamento para 1 kJ/s, possibilitando a obtenção desses vidros pela técnica de *melt-quenching* (EL-MALLAWANY, 1992a; SOURI; SHAHMORADI, 2017).

Incorporando um óxido modificador a uma base de TeO_2 , este irá quebrar as ligações Te–O–Te entre as unidades de TeO_4 . Essa quebra é essencial para facilitar a vitrificação, uma vez que ocorra a transformação das unidades de TeO_4 em TeO_{3+1} e TeO_3 . A Figura 8 representa essa mudança estrutural causada pelo Na_2O até a formação de unidade de TeO_{3+1} .

Figura 8 – (a) Unidades estrutural de TeO_4 sofrendo ação de Na_2O . (b) Quebra das ligações de TeO_4 gerando 2 NBOs e instabilidade nas unidades estruturais. (c) O enfraquecimento da ligação de oxigênio mais fraca se afastando e então ocorre a quebra.



Fonte: Adaptado. GONÇALVES, A. et al. Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2016

Neste modelo, considera-se que o oxigênio equatorial de uma unidade de TeO_4 está ligado a um oxigênio axial, onde todos os oxigênios são interligantes, do tipo BO (*bridging oxygen*) Figura 8 (a). Com a adição do modificador de rede, Na_2O , ocorre a quebra da ligação entre as duas unidades de TeO_4 gerando 2 NBOs e uma instabilidade na unidade em destaque Figura 8 (b). Na Figura 8 (c) é mostrado o efeito da instabilidade devido ao óxido modificador, causando um afastamento do oxigênio axial inferior devido à aproximação do oxigênio axial superior com o átomo de telúrio. O enfraquecimento dessa ligação esticada acaba rompendo-a e criando uma unidade de TeO_3 e NBO (GONÇALVES et al., 2016).

A adição de Na_2O em TeO_2 foi relatada pela primeira vez por Kavaklıoğlu et al. com uma gama de formação de vidro entre $10 \leq x \leq 46,5$ mol% (KAVAKLIOĞLU

et al., 2015). O Na_2O óxido desempenha o papel de modificador de rede, causando a transformação da unidade estrutural básica de TeO_4 para TeO_{3+1} , quebrando as ligações Te-O-Te (SEKIYA et al., 1992). Nishida et al (NISHIDA; SARUWATARI; TAKASHIMA, 1988) propuseram que essa transformação ocorre devido à mudança da matriz vítrea de uma estrutura de rede de três ou duas dimensões para uma dimensão mais baixa. Essas mudanças estruturais, por consequência, diminuem as propriedades térmicas e a temperatura de transição vítrea (T_g) (HIMEI et al., 1994).

Outros autores também observaram mudança significativas, tanto estrutural como térmicas. Takebe (TAKEBE; PUJINO; MORINAGA, 1994) observou que a adição Na_2O no sistema vítreo faz com que ocorra uma queda na densidade e no T_g com relação a amostra $80\text{TeO}_2-20\text{Na}_2\text{O}$. Heo (HEO et al., 1992) observa o mesmo comportamento para a amostra $90\text{TeO}_2-10\text{Na}_2\text{O}$, que tem um decréscimo na densidade e no índice de refração com a adição de Na_2O . Segundo Jayasinghe, as propriedades térmicas tem um decréscimo quando se tem uma adição de Na_2O (JAYASINGHE et al., 1995). Em outro artigo, o autor (JAYASINGHE et al., 1997) comprova que Na_2O entra na rede vítrea como modificador de rede, e que a energia de ativação para a condutividade térmica tende a aumentar de forma pré-exponencial.

Além de óxidos alcalinos, podemos adicionar materiais pesados que podem ser polarizados com grande facilidade (Pb^{2+} , Be^{3+} , Tl^{4+}) ou metais de transição que podem atuar tanto como modificador quanto formador de rede (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Cr^{6+}) (CHEN et al., 2014). Trabalhos recentes mostram que a estabilidade térmica aumenta com a adição de TiO_2 na matriz vítrea, que foi atribuído à substituição de ligações Te-O-Te por Te-O-Ti (GHRIBI et al., 2015). De acordo com Zaki et al. (ZAKI et al., 2018) a adição de TiO_2 na rede até 18% mol ajuda a manter a organização de TeO_2 . Os autores ressaltam que o número decrescente de unidades TeO_4 e TeO_3 é compensado pelo aumento nas ligações Te-O-Ti (~ 450 e 615 cm^{-1}) e ligações térmicas (em $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$) no Raman.

Segundo Shaltout (SHALTOUT, 2000), o sistema $85\text{TeO}_2-15\text{TiO}_2$, mostrou três picos de cristalização durante as análises, que foram calculados pelo método de Kissinger e foram determinadas as seguintes energias de ativações para cada uma das gaussianas: $E_1=94,8 \text{ kJ/mol}$, $E_2=219,3 \text{ kJ/mol}$ e $E_3=155,6 \text{ kJ/mol}$. Esses valores indicam que os vidros tratados e não-tratados termicamente, apresentam uma única fase cristalizada Titanium-Tellurite TiTe_3O_8 . Segundo o autor, essas fases cristalizadas são correspondentes aos picos de cristalização observados nas curvas de DSC. As mesmas fases cristalizadas são identificadas após o tratamento térmico No trabalho de Shaltout, e a fase identificada foi Paratellurite TeO_2 e ao Titanium-Tellurite TiTe_3O_8 , para o sistema $85\text{TeO}_2-10\text{TiO}_2-5\text{Fe}_2\text{O}_3$. Nesse sistema foi comparado amostras tratadas termicamente e não tratadas. A frequências do IR apresenta o mesmo comportamento para ambos no processo. Essas bandas mais estreitas em 773 e 672 cm^{-1} e a banda larga em 485 e 630 cm^{-1} correspon-

dem a banda do TeO_2 cristalino. Essa semelhança indica que ambos possuem bandas com unidades de TeO_4 desordenada.

A influência de TiO_2 na estrutura e na intensidade de luminescência de *upconversion* foram discutidas por Zhang (JIHONG et al., 2007), o qual mostrou que a menor densidade de energia de fônons tornou a intensidade dos íons mais forte e que essas janelas nos vidros teluretos são muito atraentes. Um outro ponto que destaca-se ao adicionar TiO_2 , é que a energia de *Band Gap* tende a diminuir, o que foi observado por (GHRIBI et al., 2015). Quando uma mudança ocorre nos níveis **d**, via redução de valência, aparece uma absorção ressonante na janela óptica, ou seja, o aparecimento de uma banda de absorção na região UV-Vis, devido a redução dos íons ao estado de menor valência (LINES, 1991).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação Das Amostras

As amostras foram preparadas nas dependências do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica (GEOFA) da UEPG. Os componentes óxidos utilizados foram: TeO_2 (Sigma-Aldrich 2N 99,99%), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich 99,5%), TiO_2 (Synth 99,5%). No sistema $(x-y-100)\text{TeO}_2:x\text{Na}_2\text{O}:y\text{TiO}_2$, onde foi substituído TeO_2 e Na_2O por TiO_2 em mol %.

Para a preparação das amostras foi utilizado o método convencional de fusão/resfriamento (*melt quenching*) em atmosfera ambiente. A composição e a nomenclatura das amostras consta na Tabela 1.

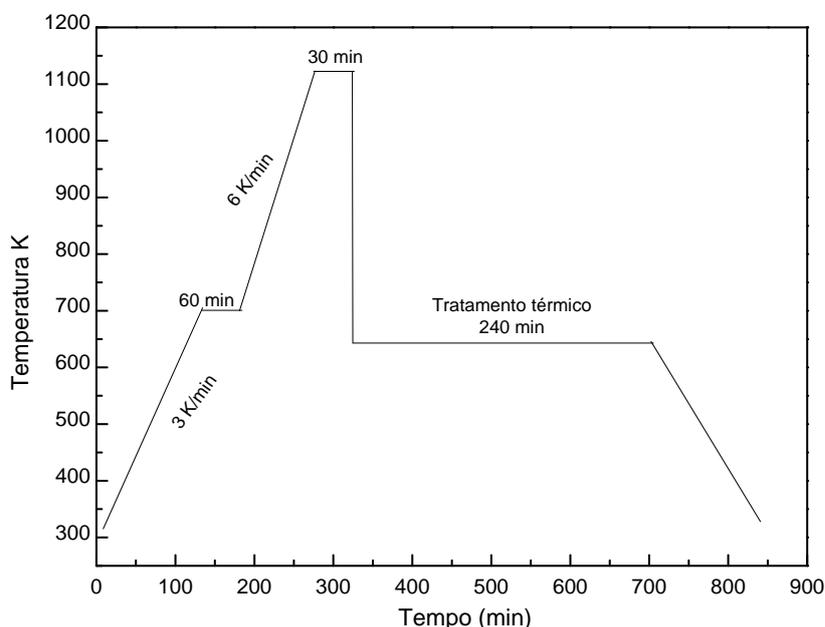
Tabela 1 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.

Amostra	Composição (mol%)		
	TeO_2	Na_2O	TiO_2
85-10-05	85	10	05
80-20-00	80	20	00
80-15-05	80	15	05
80-10-10	80	10	10
80-05-15	80	05	15
80-00-20	80	00	20
75-10-15	75	10	15
70-10-20	70	10	20

Fonte: O autor

Para a síntese, quantidades pré-calculadas dos reagentes analíticos foram pesadas em balança de precisão 10^{-4} g, totalizando uma massa de 6 gramas, e então misturadas e homogeneizadas durante uma hora em almofariz de ágata. A mistura foi colocada em um cadinho de platina para iniciar o processo de fusão em uma mufla EDGCON F-1800. A rampa de aquecimento é mostrado na Figura 9. Primeiramente, o forno foi programado com rampa inicial de 3 K/min até atingir a temperatura de 673 K, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos; esse processo é realizado para que ocorra a calcinação e também para que possíveis impurezas orgânicas sejam eliminadas. Decorrido os 60 minutos, a temperatura foi elevada a uma taxa de 6 K/min até atingir a temperatura de fusão (~ 1173 K), permanecendo nessa temperatura por 30 minutos para uma maior homogeneidade do material fundido. Em seguida, o líquido fundido foi vertido em um molde de latão pré-aquecido a uma temperatura de ~ 610 K, permanecendo nessa temperatura durante 4 horas para evitar tensões mecânicas residuais devido ao choque térmico.

Figura 9 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.



Fonte: O autor

Após o tratamento, a amostra permaneceu no interior do forno até atingir a temperatura ambiente, seguindo a inércia de resfriamento do forno. Esse tratamento foi realizado para eliminar as devidas tensões mecânicas geradas no processo de vitrificação. Por fim, as amostras foram cortadas, maceradas e polidas para as medidas térmicas, estruturais e espectroscópicas.

3.2 Difração De Raios-X

A técnica de difração de raios-X por pó foi utilizada para identificar a característica amorfa dos vidros e as possíveis fases cristalinas. Uma breve descrição sobre os princípios físicos dessa técnica pode ser encontrada no Apêndice ??.

Para as medidas de difração de raios-X (DRX) foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima-IV pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-labmu) da UEPG. As amostras foram trituradas e separadas em tamanhos de partícula $< 53 \mu\text{m}$. Os difratogramas são do tipo $\theta - 2\theta$ na geometria Bragg-Bretano, com a fonte de raios X operando sob 40 kV e 30 mA contra um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), com ângulo inicial ($i-\theta$) de 5° e ângulo final ($f-\theta$) de 60° . A velocidade de varredura utilizada foi no modo contínua de $1^\circ/\text{min}$ com passos de $0,02^\circ$.

3.3 Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)

As medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR), foram realizadas no C-labmu/UEPG utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR-Prestige 21, feitas em modo absorção no intervalo entre 400 a 4000 cm^{-1} , com varredura de 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Para a realização das medidas as amostras foram trituradas e separadas em tamanhos de partícula $< 53 \mu\text{m}$, uma pequena porção de cada amostra foi dispersa em pastilhas de KBr (brometo de potássio) e prensadas em uma prensa uniaxial a uma pressão de 80 kN. Maiores detalhes sobre a técnica estão no Apêndice ??.

3.4 Espectroscopia Raman

Para a realização das medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Senterra e pertencente ao C-labmu/UEPG, com um laser de excitação com comprimento de onda de 532nm, grade de 1200 linhas/mm, microscópio acoplado com uma lente objetiva de 50X com abertura numérica de 0,40. As medidas foram feitas com as amostras em bulk, no intervalo de 100 a 1500 cm^{-1} e tempo de integração de 5 s. Maiores detalhes sobre a técnica estão no Apêndice ??.

3.5 Densidade, Volume Molar E Densidade De Empacotamento De Oxigênio (OPD)

As medidas de densidade das amostras foram feitas pelo método de Arquimedes. Foi utilizada uma balança da marca Shimadzu, modelo AY220, com precisão de 10^{-4} g pertencente ao C-labmu/UEPG. Primeiramente, mediu-se a massa das amostras quando imersa em ar (m_R)- e então, com o aparato adequado, mediu-se a massa aparente (m_A) das amostras mergulhadas em água destilada. Para cada amostra foram feitas três medidas tanto para a massa real quanto para a massa aparente.

Para determinar a densidade ρ_g , usamos a seguinte equação:

$$\rho_g = \left(\frac{m_R}{m_R - m_A} \right) \rho_L \quad (3.1)$$

onde m_R é a massa real, m_A é a massa aparente e ρ_L é a densidade da água destilada 0,9978 g/cm^3 .

A partir dos dados de densidade, o volume molar (V_m) foi determinado, utilizando a seguinte equação:

$$V_m = \left(\frac{M_{W_g}}{\rho_g} \right) \quad (3.2)$$

onde o M_{W_g} é a massa molar do vidro para uma porcentagem molar (mol):

$$M_{W_g} = (1 - x - y)M_{W_{TeO_2}} + (x)M_{W_{Na_2O}} + (y)M_{W_{TiO_2}} \quad (3.3)$$

onde $xy = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$ são frações molares, considerando as massas molares de cada componente das amostras: $M_{W_{TeO_2}} = 159,61 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{W_{Na_2O}} = 61,97 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_{W_{TiO_2}} = 79,86 \text{ g mol}^{-1}$. Com base na literatura, a partir dos valores de ρ e V_m também é possível calcular a densidade de empacotamento de oxigênio (OPD), usando a seguinte equação (ÇELIKBILEK; ERSUNDU; AYDIN, 2013; DIMITROV; SAKKA, 1996):

$$OPD = 1000C_0 \frac{\rho_g}{M_{W_g}} \quad (3.4)$$

onde $C_0 = (1-x-y)q + xs + yu$ é o número de átomos por oxigênio em óxido, q , s e u são o número de átomos de oxigênio em cada cátion, A, B e C correspondem a átomos de Te, Na e Ti (DIMITROV; KOMATSU, 2010; DIMITROV; KOMATSU, 2015).

3.6 Absorção Óptica

Para as medidas de espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), e utilizou-se um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 pertencente ao C-Labmu/UEPG, na região do espectro entre 200 e 800 nm, pelo método de transmitância. As amostras foram preparadas com espessuras de aproximadamente 300 μm e polimento óptico em ambos os lados. A partir dessas medidas foi possível obter os valores de band gap. Uma descrição mais detalhada sobre a técnica e a determinação do Band gap pode ser observada no apêndice ??

3.7 Polarizabilidade Do Íon Óxido

A partir dos dados obtidos pelo band gap e volume molar é possível calcular os valores de polarizabilidade eletrônica média dos íons óxidos (η_{O_2-}), tendo em vista a relação apresentada por Dimitrov and Sakka. De acordo com a literatura (DIMITROV; SAKKA, 1996), o comportamento da polarizabilidade do íon eletrônico é:

$$\eta_{O_2-}(E_g) = \left[\frac{V_m}{2.52} \left(1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \right) - \sum p\eta_i \right] (q)^{-1} \quad (3.5)$$

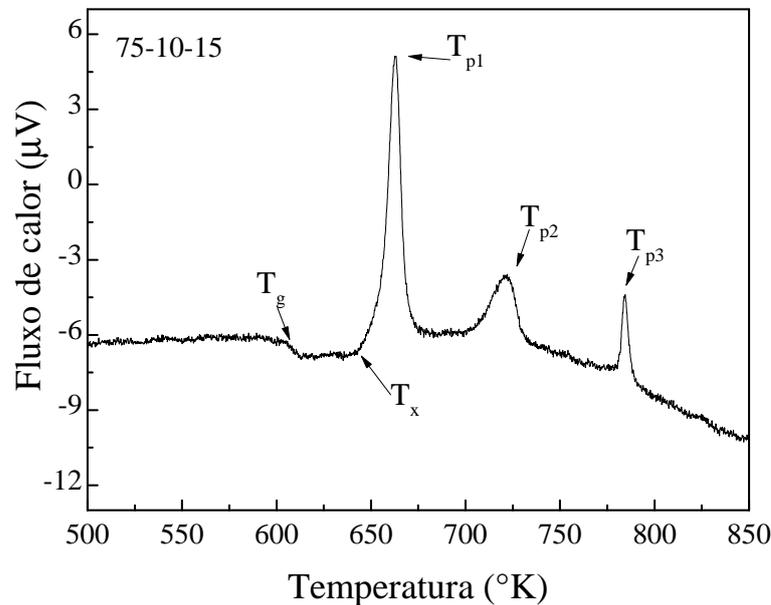
onde η é uma polarizabilidade do cátion, V_m é o volume molar, p denota o número de cátions e íons de óxido q , respectivamente, na fórmula química A_p e O_q .

Neste trabalho, essa relação foi expandida para ser aplicada em um sistema ternário com nomenclatura geral $XA_pO_q-YB_rO_s-ZC_tO_u$, com X, Y e Z representando a fração molar de cada óxido. Sendo assim, a Equação 4.1 tem V_m como volume molar da amostra, $\sum \eta_i$ se refere à polarizabilidade molar dos cátions dada por $Xp\eta_A + Yr\eta_B + Zt\eta_C$ e $(q)^{-1}$ se refere ao número de íons óxidos na fórmula química dado por $Xq + Ys + Zu$. A polarizabilidade molar dos cátions $\sum \eta_i$ foi estimada com dados para polarizabilidade de cátions da literatura (DIMITROV; SAKKA, 1996).

3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os ensaios de DSC foram realizados utilizando um equipamento da Setaran Instrumentation, modelo Labsys Evo, pertencente ao C-Labmu/ UEPG. O processo não isotérmico (método direto de medida) foi realizado para amostras em pó com tamanho de partícula $< 53 \mu\text{m}$. Foram efetuadas medidas com diferentes taxas de aquecimento- $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $13 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, e $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ - da temperatura ambiente até 873 K . As medidas foram realizadas em cadinhos de alumina sob atmosfera de Argônio, com uma vazão de $20 \text{ ml}/\text{min}$, utilizando aproximadamente 25 mg de amostra.

Figura 10 – Curva de DSC do vidro $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$.



Fonte: Dados da pesquisa, 2020

Na Figura 10, observa-se a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de início de cristalização (T_x), que são determinadas pela interseção da reta que extrapola a linha de base com a linha tangente ao ponto de inflexão da curva. A temperatura do pico de cristalização (T_p) é indicada pelo ponto máximo no pico exotérmico da curva de

DSC; pode-se notar que para essa composição tem mais de um pico de cristalização (T_p), os quais estão relacionados com os picos de cristalização.

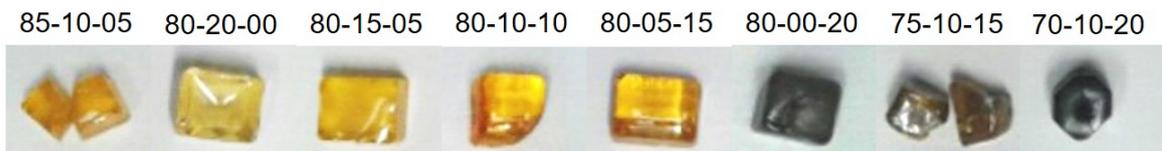
3.9 Microscopia Óptica E Eletrônica De Varredura

As imagens de MO foram obtidas em um microscópio Olympus modelo BX51, locado no Laboratório de Física dos Materiais do Departamento de Física da UEPG. As imagens de FEG foram obtidas por um equipamentos da marca Tescan, do Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 11 apresenta a imagem de todas as amostras obtidas e caracterizadas neste trabalho. Observa-se que ao substituírmos o óxido de Na_2O por TiO_2 , as amostras foram adquirindo uma coloração escura, para a mesma quantidade de TeO_2 ; o mesmo comportamento é observado quando fixamos o Na_2O , variando do amarelo para o marrom.

Figura 11 – Todas as amostras em bulk.



Fonte: o autor

Para as análises, as amostras foram divididas em dois grupos: Linha 80TeO_2 (80-20-00, 80-15-05, 80-10-10, 80-05-15 e 80-00-20) e Linha $10\text{Na}_2\text{O}$ (85-10-05, 80-10-10, 75-10-15 e 70-10-20).

4.1 Propriedades Estruturais

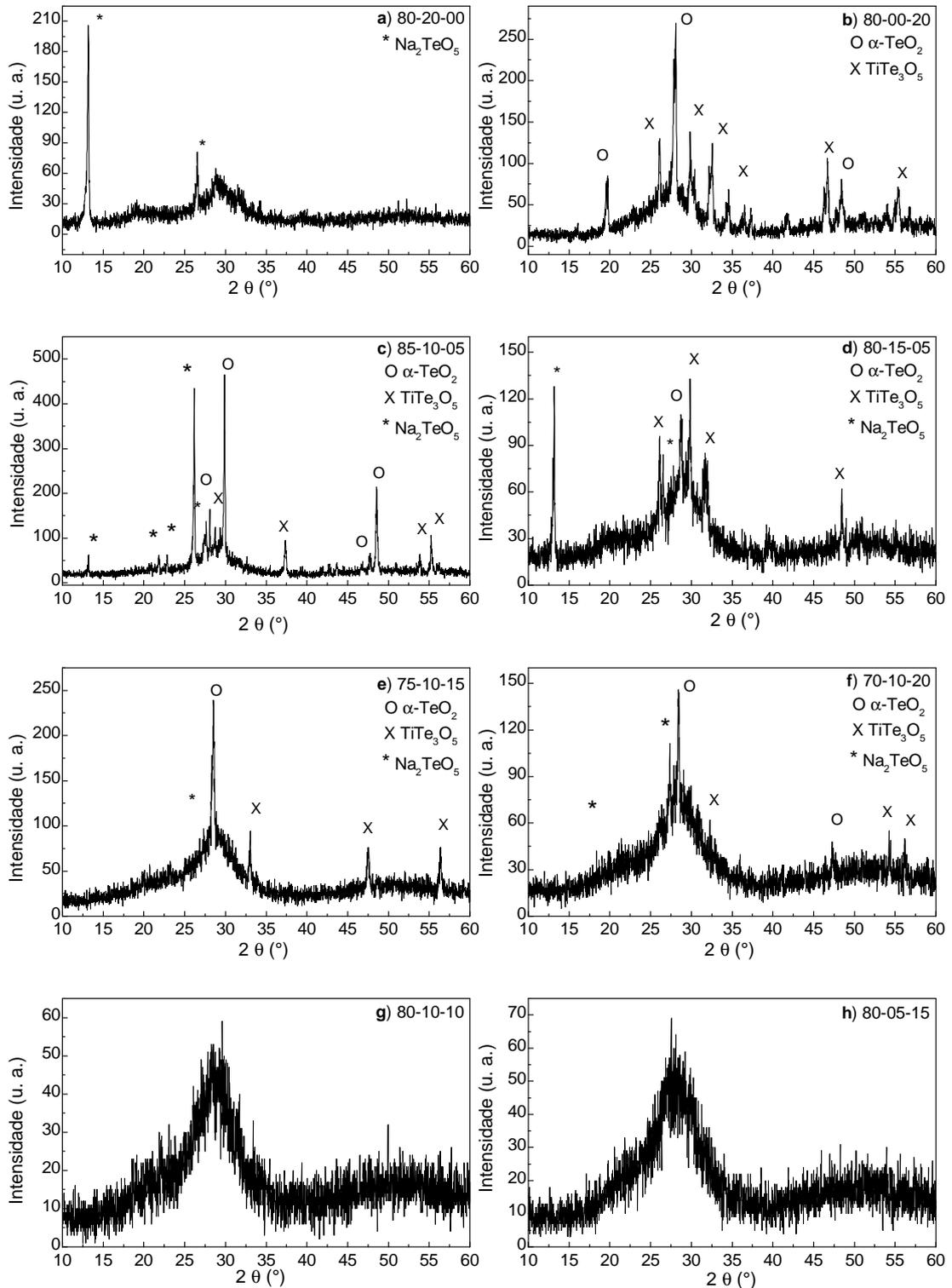
4.1.1 Difração de Raios X

A Figura 12 apresenta os resultados de DRX das amostras estudadas. Podemos notar que a amostra $80\text{TeO}_2-20\text{Na}_2\text{O}$ (Figura 12-a) é parcialmente cristalizada, pois apresenta dois picos em $13,3$ e $26,5^\circ$, assim como os halos amorfos devido à fase vítrea. Esta amostra foi observada como higroscópica, comportamento que está de acordo com a literatura para o sistema binário $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Na}_2\text{O}$. Sendo assim, os picos das fases cristalinas foram atribuídos à presença do composto hidratado, na fase $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KAVAKLIOĞLU et al., 2015).

Observa-se que a amostra $80\text{TeO}_2-20\text{TiO}_2\text{O}$ (Figura 12-b), contém uma quantidade significativa de fases cristalinas. Esta amostra apresenta vários picos definidos, os quais são atribuídos as fases $\alpha\text{-Te}_2\text{O}$ ($19,7$; $28,0$; $28,7$; $47,5$ e $48,5^\circ$) e TiTe_3O_8 ($26,1$; $29,8$; $32,0$; $32,6$; $34,6$; $37,0$; $46,7$; $53,4$; $55,4$ e $56,4^\circ$) (SHALTOUT, 2000). Para as Figuras 12-c), 12-d), 12-e) e 12-f), notamos que elas apresentam picos de cristalização em $13,3$; $21,6$; $22,8$; $26,0$; $26,3$; $26,5$ e $27,40^\circ$, os quais são relacionados à presença da fase $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (KAVAKLIOĞLU et al., 2015). Os picos em $26,1$; $29,8$; $32,0$; $32,6$; $34,6$; $37,0$; $46,7$; $53,4$; $55,4$ e $56,4^\circ$ são atribuídos à presença de TiTe_3O_8 (SHALTOUT, 2000). A fase $\alpha\text{-TeO}_2$ apresenta picos em $28,7$; $47,5$ e $48,5^\circ$ (KAVAKLIOĞLU et al., 2015; SHALTOUT, 2000;

GUNHA et al., 2019a). A Figura 12-g) e 12-h), mostra o difratograma característico de um material no estado amorfo, com a ausência de picos e a presença de halos amorfos centrados em 28 e 50 °.

Figura 12 – Difratogramas de todas as amostras estudadas.

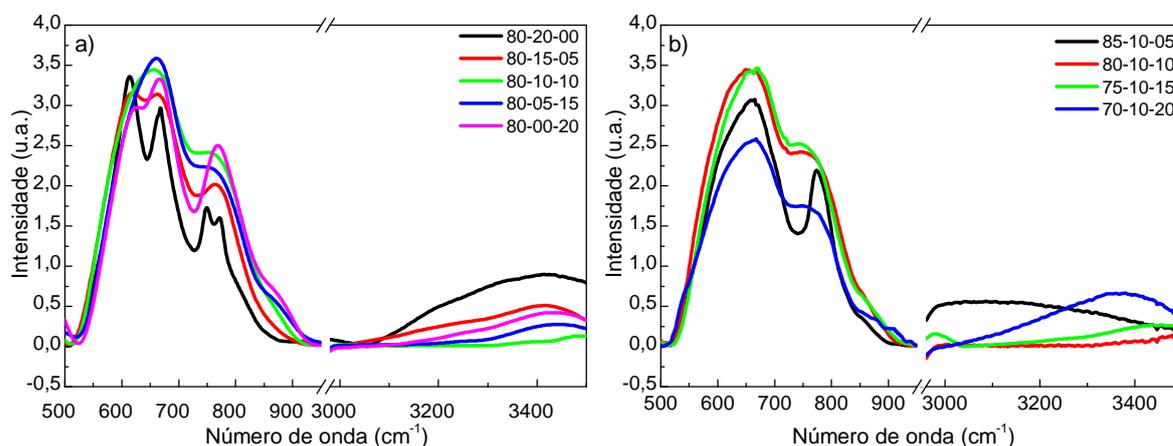


Fonte: O autor.

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 13 apresenta os espectros obtidos por FTIR para todas as amostras. Os espectros foram normalizados pela área integrada sob a curva. Essa normalização foi efetuada para que seja possível comparar os espectros entre diferentes amostras. De acordo com a literatura, na região de 500 a 1000 cm^{-1} , há pelo menos oito regiões características correspondentes às diferentes unidades estruturais presente nos vidros teluretos com TiO_2 : $\sim 580, 620, 660, 710, 750, 780, 800-830, 852-890$ (STAMBOULI; ELHOUCHE; FERID, 2012; KAVAKLIOĞLU et al., 2015; SHALTOU, 2000; IDALGO et al., 2006; SAPIAN; YUSOF; YAHYA, 2014; ÇELIKBILEK; ERSUNDU; AYDIN, 2013). A Tabela 2 resume a posição das bandas e as atribuições conforme a literatura.

Figura 13 – Espectros de FTIR obtidos para todas as amostras.



Fonte: O autor

Tabela 2 – Posição das bandas FTIR e sua atribuição para as amostras estudadas.

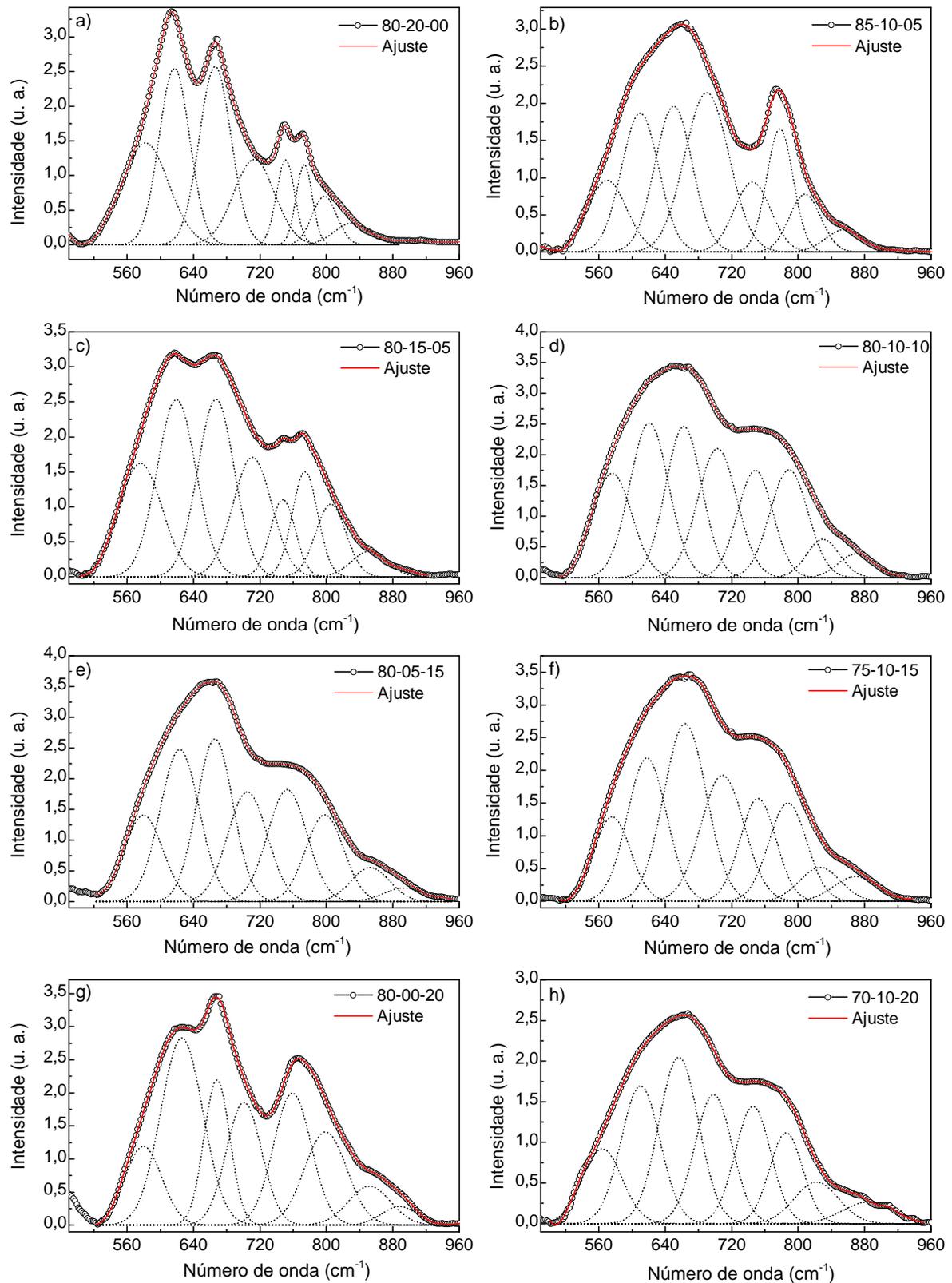
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições da banda FTIR	Referências
578	estiramento das ligações Te-O de unidades TeO_4 ou TeO_{3+1}	(DIMITROV; KOMATSU, 2010)
620	ligações Te-O de unidades deformadas de TeO_4	(HEO et al., 1992)
667	estiramento assimétrico de ligações Te-O (axial) em unidades TeO_4	(DIMITROV; KOMATSU, 2010)
708	estiramento assimétrico de ligações Te-O (equatorial) em unidades TeO_3	(MANSOUR, 2012)
750	estiramento assimétrico das ligações Te-O em unidades TeO_{3+1} com NBO	(SAPIAN; YUSOF; YAHYA, 2014)
785	estiramento Te-O TeO_3 com NBO	(SAPIAN; YUSOF; YAHYA, 2014)
830	estiramento Ti-O-Ti	(STAMBOULI; ELHOUCHE; FERID, 2012; UDOVIC et al., 2006)
870	estiramento das ligações Ti-O-Ti que conectam unidades TiO_4	(STAMBOULI; ELHOUCHE; FERID, 2012; UDOVIC et al., 2006)

Fonte: O autor

Com base nessas informações, uma deconvolução gaussiana foi efetuada com o objetivo de analisar as possíveis variações estruturais em função da composição. A Figura 14 apresenta os resultados dessa deconvolução para cada espectro.

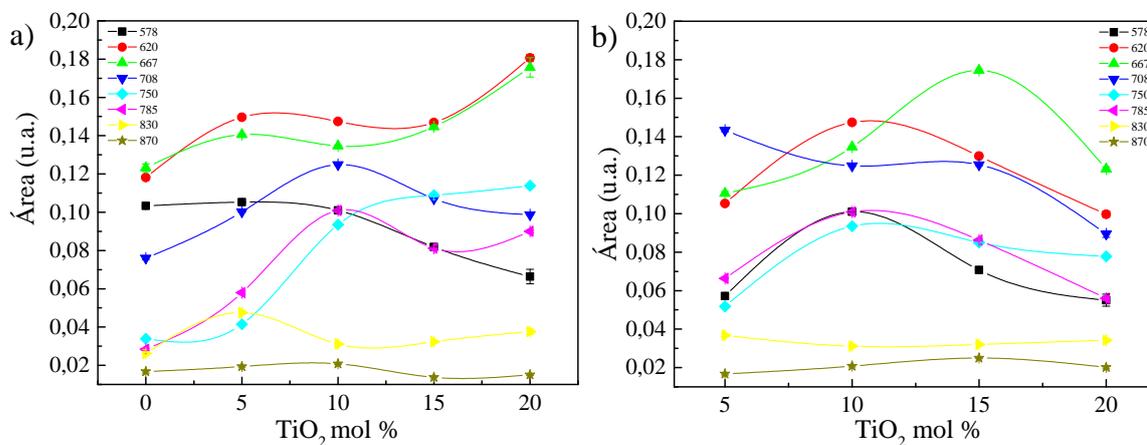
Para uma melhor visualização, o comportamento da área das bandas é apresentado em função da quantidade de TiO_2 para a Linha80 TeO_2 Figura 15 (a) e para a Linha10 Na_2O Figura 15 (b).

Figura 14 – Espectros de FTIR detalhado com o ajuste gaussiano de todas as amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Figura 15 – a) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do FTIR para a Linha 80TeO₂. b) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do FTIR para a Linha 10Na₂O.



Fonte: O autor

Na Figura 15 (a), temos o comportamento das áreas das gaussianas em relação as bandas da Linha 80TeO₂ e seus respectivos erros (a barra de erro é do tamanho do ponto). Na Figura 15 (b), temos as áreas em relação as bandas da Linha 10Na₂O e seus respectivos erros (a barra de erro é do tamanho do ponto).

A banda centrada em 578 cm⁻¹ é atribuída às unidades TeO₄, permanecendo na mesma posição, para a Linha 80TeO₂. No entanto, a sua área diminui com o incremento de TiO₂, ou seja, temos uma diminuição das unidades de TeO₃₊₁ (DIMITRIEV; DIMITROV; ARNAUDOV, 1983). Desse modo, podemos inferir que o óxido TiO₂ muda seu papel na rede vítrea de modificador para formador de rede quando mais que 10 mol% desse óxido é adicionado. No entanto, para a Linha 10Na₂O, um pequeno aumento na área é notado; conforme comentado anteriormente, esse aumento indica a formação de unidades TeO₃₊₁, indicando a quebra das unidades de TeO₄ com a adição de TiO₂.

A área das bandas em 620 cm⁻¹ e 667 cm⁻¹ aumentam com a adição de TiO₂ para a Linha 80TeO₂, sendo estas bandas atribuídas as unidades TeO₄. Esse comportamento indica que o TiO₂ inibe a ação do Na₂O de criar unidades TeO₃ e TeO₃₊₁ provenientes da quebra das unidades de TeO₄ (HEO et al., 1992; KAVAKLIOĞLU et al., 2015). Para a Linha 10Na₂O, a quebra das unidades de TeO₄ reforça a ideia do aumento das unidades de TeO₃ e TeO₃₊₁ quando analisamos as áreas das bandas centradas em 620 e 667 cm⁻¹ (as quais diminuem). Observamos um acréscimo na área em 708 cm⁻¹, com a incorporação de TiO₂, para a Linha 80TeO₂O, esta banda é atribuída às unidades de TeO₃ (DIMITRIEV; DIMITROV; ARNAUDOV, 1983). No entanto, diminui para a Linha 10Na₂O, com a incorporação de TiO₂, a qual é atribuída as unidades de TeO₃, ou seja, os tetraedros TeO₄ não estão sendo convertidos em TeO₃ (quebra), pois esta ocorrendo uma alongação da ligação Te-O, formando assim TeO₃₊₁

A banda em 750 cm^{-1} é atribuída a unidades de TeO_{3+1} com NBOs, a qual aumenta com o incremento de TiO_2 para a Linha $80\text{TeO}_2\text{O}$, aumento atribuído a vibrações de estiramento das ligações Te-O^- entre os átomos de telúrio e os NBOs na estrutura (MANSOUR, 2012). No entanto, para a Linha $10\text{Na}_2\text{O}$, tem-se um pequeno decréscimo a partir de 10 mol% TiO_2 , indicando novamente uma diminuição dessas unidades.

A banda em 785 cm^{-1} é atribuída a TeO_3 com NBOs (SAPIAN; YUSOF; YAHYA, 2014). A posição dessa banda varia de 773 a 797 cm^{-1} para a Linha 80TeO_2 , deslocamento atribuído a uma distorção nas unidades estruturais. A distorção dessas unidades pode ser devido a um aumento na distância entre os átomos de telúrio e NBOs e também com a mudanças dos ângulos inter-tetraédricos das ligações Te-O-Te . Para algumas amostras, esta vibração se sobrepõe com a banda em 800 cm^{-1} a qual é atribuída a unidades de TeO_3 (SHALTOUT, 2000; KAVAKLIOĞLU et al., 2015). No entanto, a Linha 80TeO_2 dessa banda diminui.

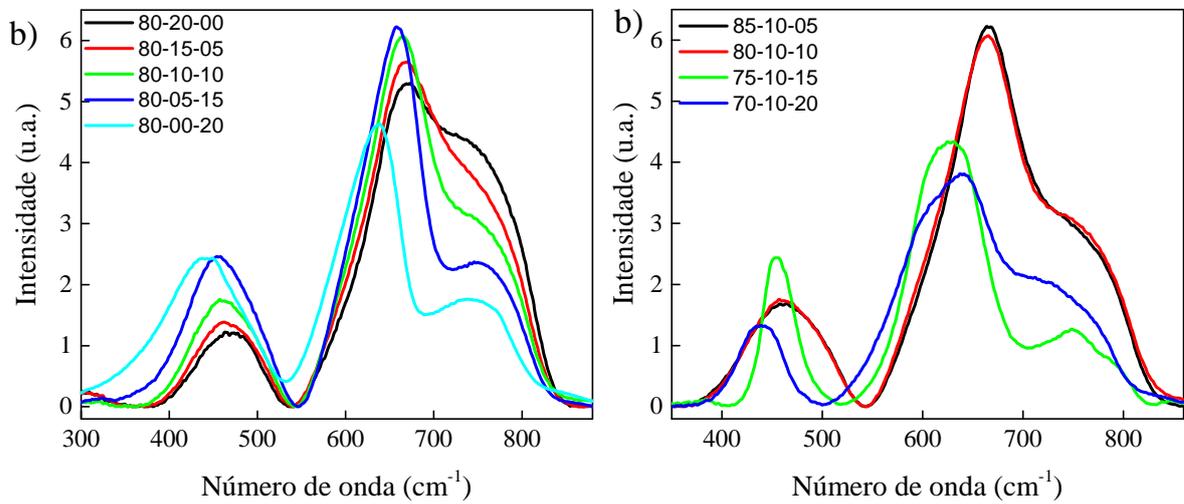
As bandas em 830 e 870 cm^{-1} são atribuídas às ligações simples de Ti-O-Ti . Podemos notar uma mudança de 810 para 840 cm^{-1} e de 850 para 883 cm^{-1} com o aumento de TiO_2 . Estas bandas estão relacionadas com a vibração do alongamento de Ti-O , ou seja ligações Ti-O-Ti (SAPIAN; YUSOF; YAHYA, 2014; STAMBOULI; ELHOUCHEH; FERID, 2012). O aumento de TiO_2 no sistema faz com que ocorra a substituição das inter cadeias de Te-O-Te por Te-O-Ti , no entanto, quando se tem um saturamento de TiO_2 , alguns poliedros de TiO_4 são formados na estrutura (UDOVIC et al., 2006; STAMBOULI; ELHOUCHEH; FERID, 2012). As análises de FTIR indicam um fortalecimento na estrutura da rede com a inserção de TiO_2 , o qual é incorporado na inter cadeia Te-O-Te formando ligações simples Te-O-Ti , dificultando a quebra dessa ligação e comprovando que ele atua como formador de rede com composições acima de 10 mol% (STAMBOULI; ELHOUCHEH; FERID, 2012; GHRIBI et al., 2015). Embora na Linha $10\text{Na}_2\text{O}$, permanecem aproximadamente constantes, ou seja, o número de ligações simples de Ti-O-Ti não varia. Portanto, para mesma quantidade de Na_2O , o TiO_2 atua também como modificador de rede.

A região entre 2900 - 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (SAPIAN; YUSOF; YAHYA, 2014; MAWLUD et al., 2017; O'DONNELL, 2004). Na Figura 13, uma diminuição dessa banda com o aumento de TiO_2 é observada. Também com o aumento de Na_2O ocorre um aumento nesta banda, mostrando a tendência da amostra ser higroscópica, reforçando os resultados obtidos pelo DRX.

4.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 16 apresenta os espectros Raman obtidos para todas as amostras. Segundo a literatura, para o TeO_2 puro, podemos considerar cinco bandas características- 450, 611, 659, 716 e 773- (SEKIYA et al., 1992; ZACHARIASEN, 1932; EL-MALLAWANY, 1992a; HIMEI et al., 1994), as quais se referem aos modos vibracionais do TeO_2 . Com a adição do óxido modificador Na_2O e do intermediário TiO_2 , esses centros de bandas deslocaram-se para 465, 620, 665, 723 e 785 cm^{-1} . Na Tabela 3 temos a relação da posição das bandas com as atribuições baseadas na literatura.

Figura 16 – **a)** Espectros Raman para a Linha 80 TeO_2 . **b)** Espectros Raman para a Linha 10 Na_2O .



Fonte: O autor

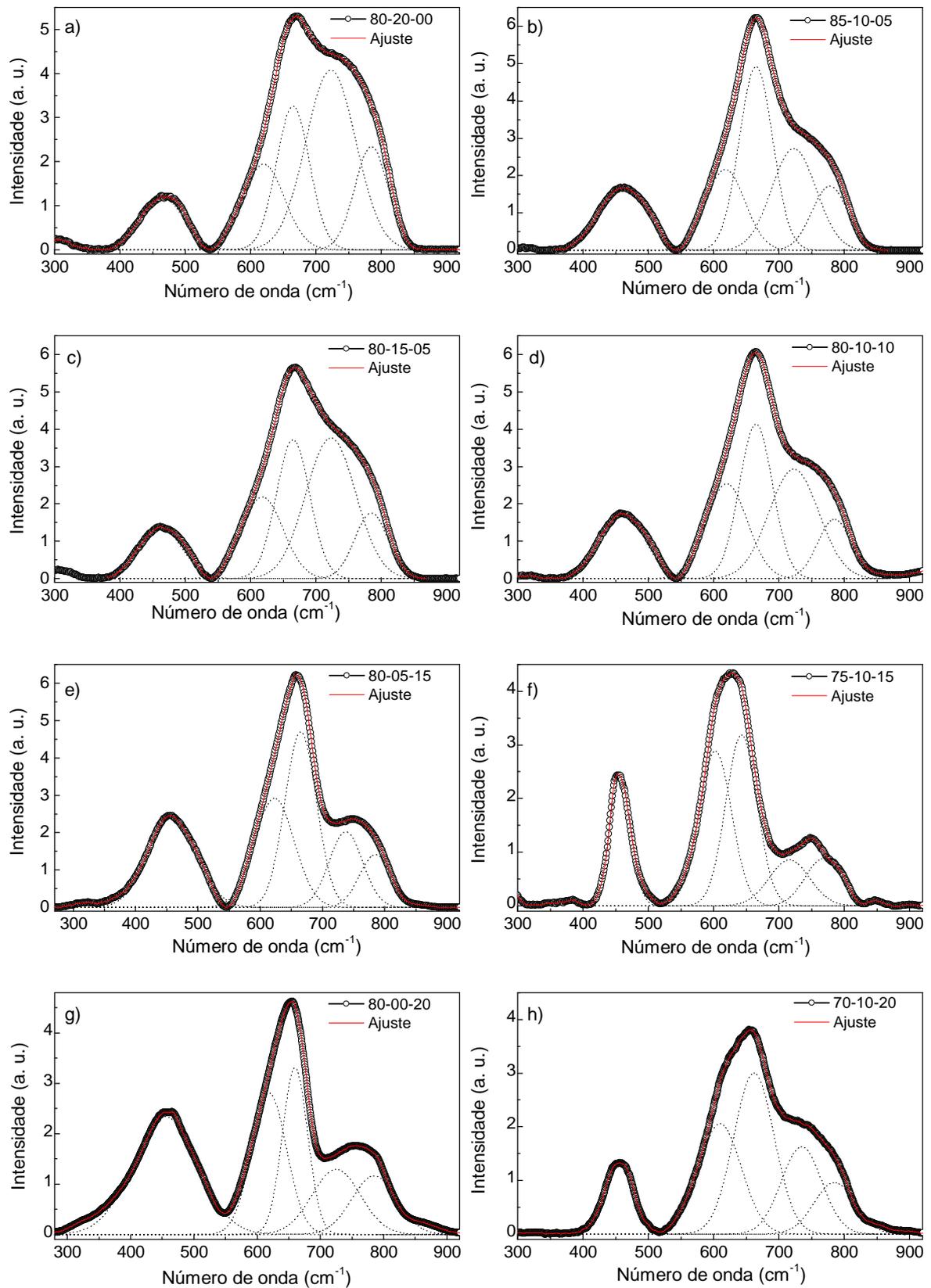
Tabela 3 – Posição das bandas Raman e sua atribuição para as amostras estudadas.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições da banda Raman	Referências
465	estiramento Te-O-Te	(SHALTOUT, 2000; ÇELIKBILEK; ERSUNDU; AYDIN, 2013)
620	TeO_4	(ZACHARIASEN, 1932; SEKIYA et al., 1992)
665	TeO_4 com NBO	(ZACHARIASEN, 1932; HIMEI et al., 1994)
723	TeO_3	(ZACHARIASEN, 1932; EL-MALLAWANY, 2018)
785	TeO_{3+1} com NBO	(GONÇALVES et al., 2016)

Fonte: O autor

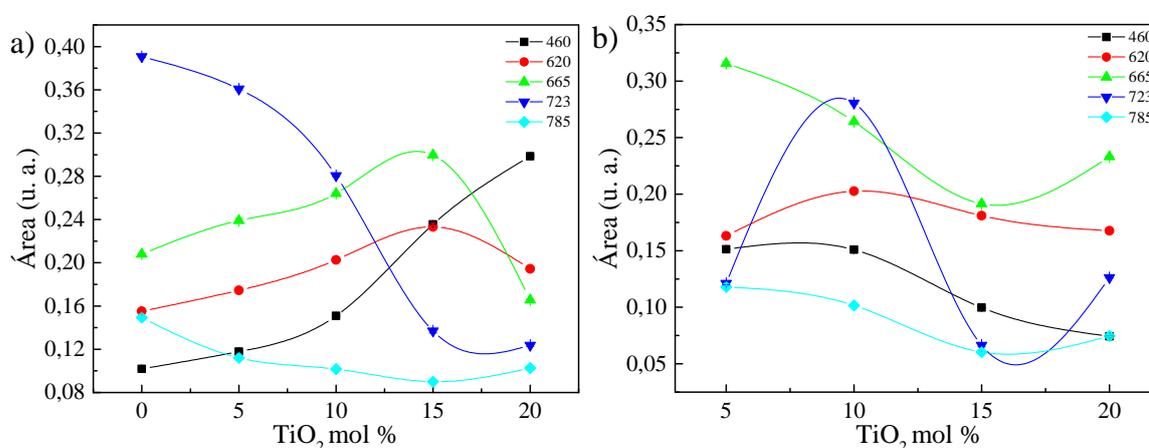
A Figura 17 mostra a deconvolução de todos os espectros Raman obtidos para as amostras analisadas de 350 a 920 cm^{-1} . A normalização foi pela razão do espectro obtido sob a área da curva. De acordo com os resultados obtidos a partir da Figura 17, foi feita uma deconvolução gaussiana para todas as amostras. A Figura 18 apresenta o comportamento das áreas das gaussianas para a Linha 80 TeO_2 Figura 18 (a) e para a Linha 10 Na_2O Figura 18 (b) e seus respectivos erros (barra de erro é do tamanho do ponto).

Figura 17 – Espectros de Raman detalhado com o ajuste gaussiano de todas as amostras estudadas.



Fonte: O autor.

Figura 18 – a) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do Raman para a Linha 80TeO₂. b) Áreas dos centros de bandas das deconvolução gaussiana do Raman para a Linha 10Na₂O.



Fonte: O autor

A banda 460 cm⁻¹, indica a coexistência das ligações de Te–O–Te ou O–Te–O, que são formados pela ligação dos vértices das unidades estruturais, ou seja, indica a conectividade da rede. Observamos um aumento da área dessa banda para a Linha 80TeO₂ indicando uma polimerização da rede vítrea devido ao número crescente de ligações Te–O–Te com BOs. Além disso, para algumas composições ocorre o deslocamento dessa banda para ~ 486 cm⁻¹, o qual é atribuído às ligações Te–O–Ti. Para composições intermediárias de Na₂O e TiO₂, estes modos vibracionais são sobrepostos e são apresentados como banda larga (SHALTOUT, 2000; IDALGO et al., 2006; ÇELIKBILEK; ERSUNDU; AYDIN, 2013). Já para a Linha 10Na₂O Figura 18 (b) observamos somente a diminuição da área dessa banda; neste caso, o TiO₂ está atuando somente como modificador de rede.

As bandas em 620 e 665 cm⁻¹ são atribuídas às unidades de TeO₄ sem e com NBO, respectivamente. Observamos que para a Linha 80TeO₂ ocorre um aumento até 15% de TiO₂ e depois uma diminuição. Já para a Linha 10Na₂O, a área da banda em 620 cm⁻¹ se mantém praticamente constante e, para a banda em 665 cm⁻¹ ocorre uma diminuição até a amostra com 15% de TiO₂ seguido de um aumento para a amostra com 20% de TiO₂, o que indica que a adição de TiO₂ está aumentando a quantidade de NBO na rede vítrea.

A banda centrada em 723 cm⁻¹ é atribuída as unidades de TeO₃. À medida que é incorporado TiO₂ no sistema, observamos que a área diminui, isto quer dizer que ocorre uma diminuição na formação de unidades de TeO₃ para a Linha 80TeO₂. Já para a Linha 10Na₂O, essa área aumenta para a amostra com 10% de TiO₂, diminui para a amostra com 15 % de TiO₂ e, em seguida, tende a aumentar. Para esta linha é possível inferir que o TiO₂ auxilia na criação de unidades de TeO₃, desde que a quantidade de Na₂O seja igual a TiO₂.

A banda em 785 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento de ligações Te-O^- (NBO) das unidades de TeO_{3+1} . Para a Linha 80TeO_2 , a área dessa banda tende a um decréscimo e depois se mantém constante. Já para a linha $10\text{Na}_2\text{O}$, ocorre um decréscimo até 15% mol e, em seguida, um aumento para a amostra com 20% de TiO_2 (GONÇALVES et al., 2016).

Esses resultados corroboram com os obtidos para o FTIR, nos quais observamos a substituição das ligações simples de Te-O-Te por Te-O-Ti aumentando a conectividade da rede, já que TiO_2 passa a atuar como formador de rede a partir de 15% de TiO_2 . O aumento na banda em 665 cm^{-1} para a Linha 80TeO_2 , indica um aumento na polarizabilidade das unidades de TeO_4 , o qual está associado com a diminuição da distorção (SEKIYA et al., 1992). Na formação dessas unidades de TeO_4 , pode ocorrer uma descontinuidade das ligações $\text{Te-}_{eq}\text{O}_{ax}\text{-Te}$ a qual está relacionado com a adição de TiO_2 no sistema. As possíveis mudanças na polarizabilidade com o estiramento das duas ligações $\text{Te-}_{eq}\text{O}$ e $\text{Te-}_{ax}\text{O}$, pode contribuir com as modificações na intensidade da banda. A maior polarizabilidade é atribuída para ligações $\text{Te-}_{eq}\text{O}^-$ (NBO) do que para a $\text{Te-}_{eq}\text{O}$ (BO - oxigênio ligado), pois nota-se que a intensidade maior são para amostras com alta concentração de TiO_2 , ou seja, ocorre um aumento na formação de unidades de TeO_4 com menor distorção contendo uma ligação $\text{Te-}_{eq}\text{O}^-$ (NBO). Essa variação na polarizabilidade das amostras será discutida na seção 4.3.1.

4.2 Propriedades Físicas

4.2.1 Densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)

Os resultados dos parâmetros físicos: densidade (ρ), volume molar (V_m) e o de densidade de empacotamento de oxigênio (OPD) estão apresentados nas Tabelas 4 e 5 para a Linha 80TeO_2 e Linha 10TeO_2 , respectivamente.

Tabela 4 – Valores de densidade (ρ), volume molar (V_m), densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)

Amostra	ρ (g/cm ³)	V_m cm ³ /mol	OPD (mol/L)
80-20-00	$4,81 \pm 0,04$	$29,1 \pm 0,2$	$61,9 \pm 0,5$
80-15-05	$4,97 \pm 0,02$	$28,4 \pm 0,1$	$65,2 \pm 0,3$
80-10-10	$5,09 \pm 0,01$	$27,8 \pm 0,05$	$68,2 \pm 0,1$
80-05-15	$5,16 \pm 0,03$	$27,7 \pm 0,1$	$70,4 \pm 0,4$
80-00-20	$5,28 \pm 0,01$	$27,3 \pm 0,05$	$73,3 \pm 0,1$

Fonte: O autor

Pelos dados da Tabela 4, observamos que a troca de Na_2O por TiO_2 aumenta os

valores de ρ . Isso ocorre devido a diferença de massa molar dos compostos, visto que o Na_2O (61,98 g/mol) possui uma massa molar menor que o TiO_2 (79,87 g/mol). Podemos também atribuir esse aumento às variações estruturais, pois o Na_2O desempenha o papel de modificador de rede, mudando a coordenação do átomo de $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$, que possuem um oxigênio não ligado (NBO) (UDOVIC et al., 2006). Com o aumento de TiO_2 , formam-se ligações covalentes, promovendo um aumento das ligações simples Te-O-Ti (HAYAKAWA et al., 2010). O valor da densidade obtido para a amostra 80TeO₂-20Na₂O está de acordo com o valor apresentado na literatura (GIEHL, 2011).

A mudança estrutural também contribui com os parâmetros físicos do volume molar (V_m) e a densidade de empacotamento de oxigênio (OPD). V_m foi calculada usando equação 3.2, e para determinarmos o valor do OPD usou-se a Equação 3.4. Os valores de V_m e OPD estão apresentados na Tabela 4 para a Linha 80TeO₂ e na Tabela 5 para a Linha 10Na₂O.

Para a Linha 80TeO₂ observamos que, com o aumento de TiO_2 , os valores de V_m diminuem de 29,1 para 26,9, exibindo um comportamento oposto de ρ , como esperado. Os valores de OPD aumentam, indicando um empacotamento na estrutura da rede com o aumento de TiO_2 . Esse empacotamento pode ser relacionado à intensidade do campo do cátion e do raio do cátion (BACHVAROVA-NEDELICHEVA et al., 2019). Visto que os valores para o raio iônico de Na^+ e Ti^{4+} são 0,98 nm e 0,64 nm (DIMITROV; KOMATSU, 2010), a média de intensidade no campo do cátion aumenta com a inserção de TiO_2 , conseqüentemente, aumentando o valor de OPD. Os íons de Ti podem estar ocupando posições intersticiais, não afetando a estrutura tridimensional dos vidros estudados (SIDEK et al., 2013).

A Tabela 5 apresenta os valores para a Linha 10Na₂O. Observamos que ρ tem comportamento oposto da Linha 80TeO₂, porém, os valores de V_m e OPD continuam aumentando.

Tabela 5 – Valores de densidade (ρ), volume molar (V_m), densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)

Amostra	ρ (g/cm ³)	V_m cm ³ /mol	OPD (mol/L)
85-10-05	5,28 ± 0,04	28,5 ± 0,2	66,8 ± 0,5
80-10-10	5,09 ± 0,01	27,8 ± 0,05	68,2 ± 0,1
75-10-15	4,90 ± 0,01	27,6 ± 0,05	68,8 ± 0,1
70-10-20	4,71 ± 0,01	26,9 ± 0,05	70,5 ± 0,1

Fonte: O autor

Na troca de TeO_2 por TiO_2 ocorre uma diminuição de ρ . Nesse caso, incluímos um segundo fator que pode estar influenciando no valor da densidade e do V_m que continua diminuindo. O qual está associado ao raio iônico, como Na^+ (0,098 nm) é constante, e a

troca e de Te^{4+} (0,089 nm) por Ti^{4+} (0,069 nm), isto é, a média de intensidade no campo do cátion aumenta com TiO_2 , causando um campo mais intenso e por consequência o valor de OPD aumenta.

Esses resultados corroboram com os resultados de FTIR e Raman, pois indicam que a substituição das ligações Te-O-Te por Te-O-Ti , fortalece as ligações covalentes.

4.3 Propriedades Ópticas

Conforme visto nas seções anteriores, a adição de TiO_2 no sistema $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ pode ocasionar variação na polarizabilidade da rede vítrea. Essa variação influencia diretamente as propriedades ópticas e, portanto, uma investigação dessas propriedades irá nos fornecer mais detalhes sobre as alterações estruturais do sistema estudado.

Os resultados dessa seção foram analisados somente para a Linha 80 TeO_2 . Não foi possível analisar a amostra 80-00-20, uma vez que era completamente opaca, mesmo para 300 μm de espessura, optamos por manter o mesmo método de medida e análise para todas as amostras (espectros obtidos por transmitância no espectrofotômetro).

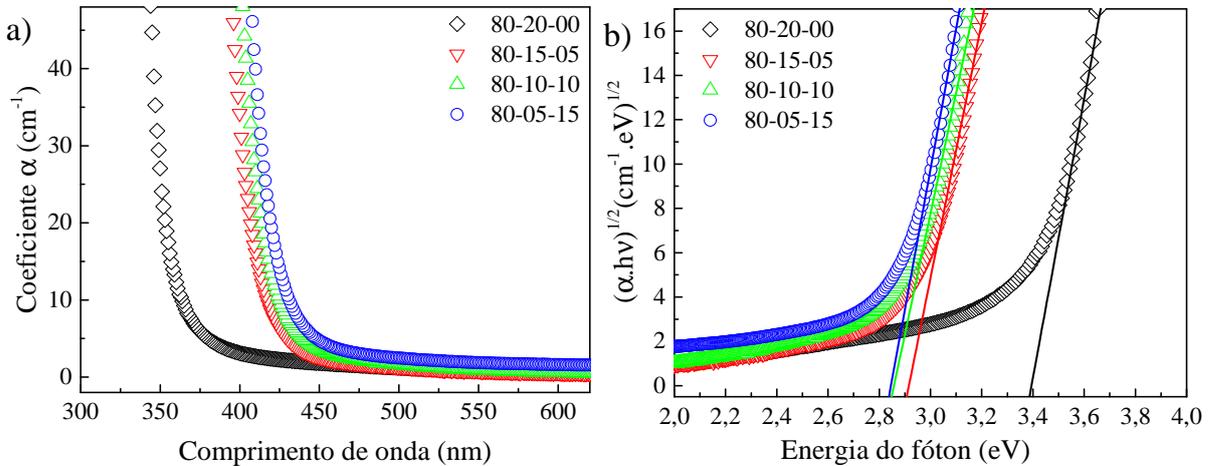
4.3.1 Absorção óptica, Energia de Band Gap, Cauda de Urbach e Polarizabilidade do íon óxido

Na Figura 19 são apresentados os resultados para o coeficiente de absorção óptica (α) em função do comprimento de onda na região de 300 a 600 nm. A partir desses dados determinamos os valores de Band Gap, conforme descrito no Apêndice ???. Para o caso das amostras analisadas, o melhor ajuste foi obtido para $m = 2$, indicando uma transição indireta permitida (URBACH, 1953). Os ajustes são apresentados na Figura 19 (b) e os valores estão listados na Tabela 6.

Observamos que os valores de E_g diminuem com a adição de TiO_2 e que há uma tendência a diminuir a energia de Band Gap, conforme o aumento da quantidade molar de TiO_2 e a diminuição de Na_2O . Esses resultados indicam que as amostras com maior quantidade de TiO_2 possuem uma quantidade maior de defeitos onde as estruturas podem conter cargas livres em excesso ou falta de elétrons, esses, igualmente podem ser bastante distorcidos e altamente polarizáveis que podem influenciar os valores da energia de Band Gap.(GHRIBI et al., 2015).

Além do Band Gap, outra forma de observarmos características estruturais é a cauda de Urbach, que considera a dependência exponencial do coeficiente de absorção óptica (URBACH, 1953) na equação A.7. Desse modo, a curva de $\ln(\alpha)$ versus a energia

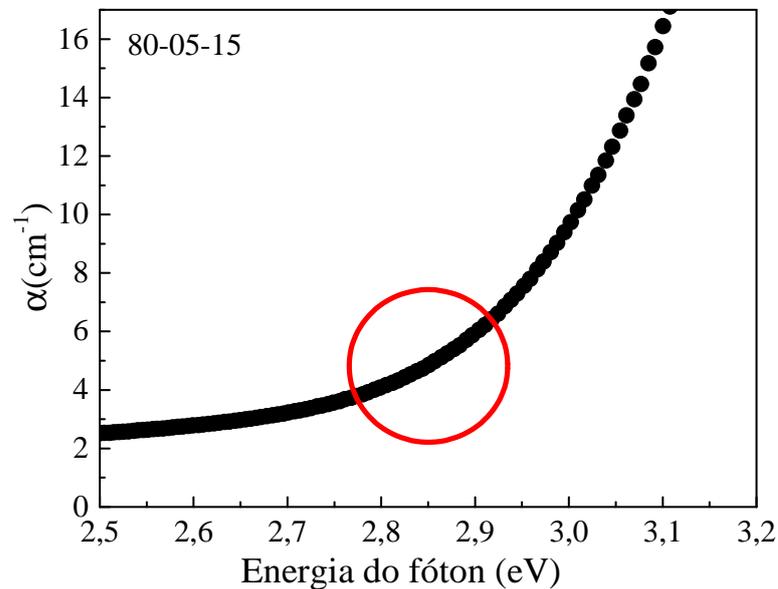
Figura 19 – **a** Espectros de absorção óptica obtidos para todas as amostras. **b** Espectros das curvas $(\alpha.h\nu)^{1/m}$ em função da energia do fóton.



Fonte: O autor

do fóton fornece, através do coeficiente angular da reta obtida, o valor de $1/\Delta E$. A Figura 20 mostra a curva para a amostra 80-05-15 como exemplo.

Figura 20 – Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para a amostra 80-05-15, com destaque para a região da cauda de Urbach.



Fonte: O autor

O ΔE corresponde às transições ópticas entre os estados localizados adjacentes à banda de valência e estados estendidos na banda de condução acima da banda de mobilidade (SINDHU et al., 2005). Os valores do coeficiente de absorção (em escala de log) foram graficados em função das energias de fótons. Os valores de ΔE foram obtidos por um ajuste linear dessas curvas, onde o ΔE é o valor do coeficiente angular. Analisando os valores para ΔE , pode-se notar que eles diminuem com a inserção de 5% a TiO₂, mas

com adições acima de 10% voltam a aumentar. A desordem em um material pode ser associada com os valores da energia da cauda de Urbach. De acordo com o modelo de Mott e Davis (DAVIS; MOTT, 1970), essa energia nos mostra o grau da desordem e dos defeitos da estrutura. Quanto maior a energia da cauda maior é a desordem, portanto, os valores encontrados para a cauda nas amostras estudadas estão dentro dos valores estabelecidos para semicondutores, a qual apresenta uma tendência de ser baixo para a amostra 80-15-05. Neste caso, nota-se fortemente a influência do TiO_2 no comportamento, ou seja, tem uma tendência a aumentar conforme a inserção de TiO_2 (ZAKI et al., 2018).

O comportamento da polarizabilidade do íon eletrônico a partir dos valores da energia da Band Gap, pode ser determinado como segue a equação 4.1, conforme já mencionada na seção 3.7:

$$\eta_{O2-}(E_g) = \left[\frac{V_m}{2.52} \left(1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \right) - \sum p\eta_i \right] (q)^{-1} \quad (4.1)$$

onde η é uma polarizabilidade do cátion, V_m é o volume molar, p denota o número de cátions e íons de óxido q , respectivamente, na fórmula química A_p e O_q .

Neste trabalho, essa relação foi expandida para ser aplicada em um sistema ternário com nomenclatura geral $XA_pO_q-YB_rO_s-ZC_tO_u$, com X, Y e Z representando a fração molar de cada óxido. Os resultados dos valores de E_g , ΔE e η_{O2} são apresentados na Tabela 6. A Figura 21 apresenta o comportamento dos valores obtidos na Tabela 6 em função da composição de TiO_2 .

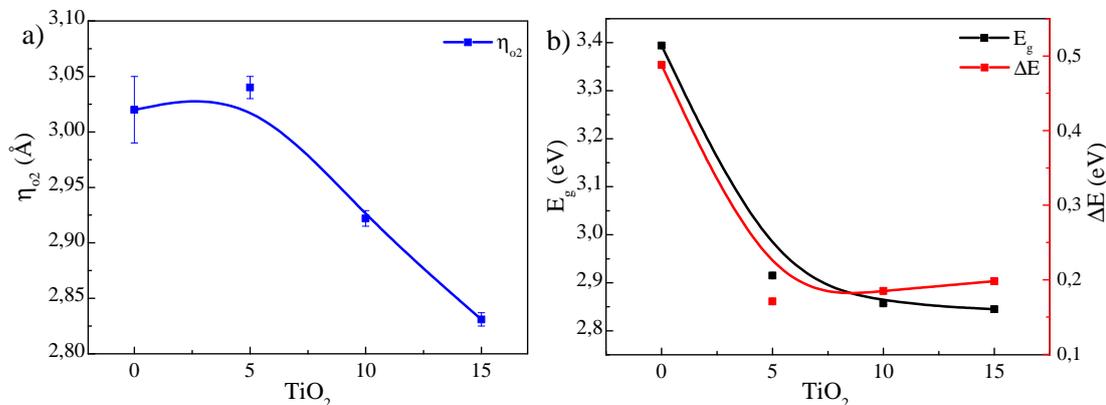
Tabela 6 – Valores de energia de *BandGap* (E_g), cauda de Urbach ΔE e de polarizabilidade η_{O2} .

Amostra	E_g (eV) ($\pm 0,003$)	ΔE (eV) ($\pm 0,004$)	η_{O2} (E_g)
80-20-00	3,394	0,488	$3,02 \pm 0,03$
80-15-05	2,915	0,171	$3,04 \pm 0,01$
80-10-10	2,857	0,185	$2,922 \pm 0,007$
80-05-15	2,845	0,198	$2,831 \pm 0,006$

Fonte: O autor

De acordo com a literatura, o comportamento da polarizabilidade deve ser inverso ao banda Gap, no entanto, esse comportamento não é observado para nosso sistema. Podemos relacionar essa tendência à substituição de Na_2O por TiO_2 , visto que ocorre um aumento da ligação simples média Te–O–Ti (DIMITROV; KOMATSU, 2013) diminuindo a polarizabilidade média da rede vítrea. Esse aumento na ligação simples média é observado a partir de uma certa quantidade de TiO_2 sugerindo, assim, o aparecimento de fortes ligações químicas na rede de vidro, o que também concorda com os resultados de Raman e FTIR, que mostram uma diminuição das ligações simples média de Te–O–Te e

Figura 21 – (a) Polarizabilidade eletrônica do íon óxido (η_{O_2}) em função da composição de TiO_2 para as amostras da Linha 80TeO₂. (b) Valores da energia de Band Gap (E_g) e cauda de Urbach (ΔE) em função da composição de TiO_2 para as amostras da Linha 80TeO₂.



Fonte: O autor

um aumento nas Ti–O–Te para as amostras. Pode-se concluir que os resultados das propriedades ópticas concordam com os resultados estruturais, ou seja, o fato de que o TiO_2 começa a mudar seu comportamento de modificador para formador de rede, formando bandas de absorção na região visível com a introdução de TiO_2 .

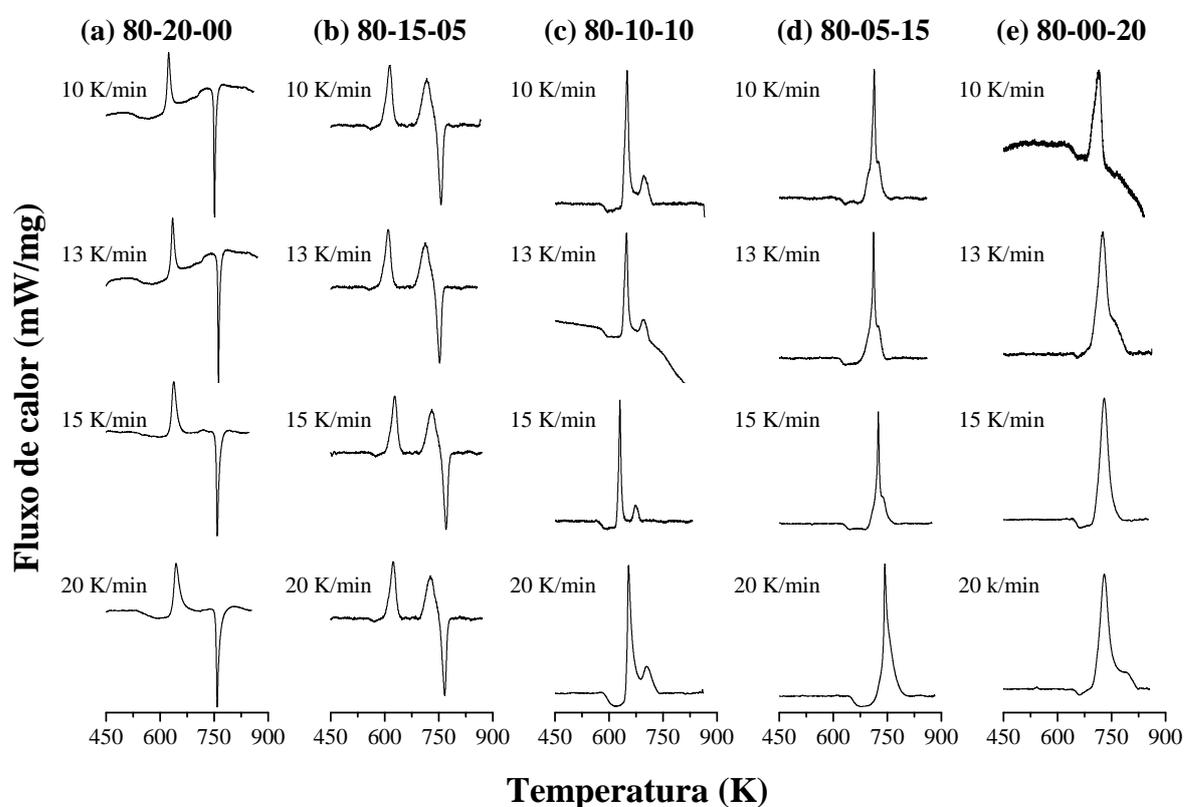
4.4 Propriedades Térmicas E Cinética De Cristalização

4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A análise térmica dos materiais foi realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com o objetivo de determinar o comportamento térmico de cada amostra. As curvas típicas são apresentadas nas Figuras 23 e 22 com diferentes taxas de aquecimento: de 10, 13, 15 e 20 K/min. É possível perceber dois distintos tipos de transições: uma transição de primeira ordem, com um pico exotérmico, evidenciada por sua assimetria; e uma transição de segunda ordem, caracterizada por uma mudança na linha de base. A partir desses dados foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x), a temperatura de estabilidade térmica (ΔT) e o pico exotérmico de cristalização (T_{1p}). A temperatura de transição vítrea (T_g) é determinada pela intersecção da tangente à linha de base e à tangente do ponto de inflexão do primeiro pico endotérmico. A temperatura de início de cristalização (T_x) pode ser determinada pela intersecção da tangente à linha de base com a tangente ao ponto de inflexão do primeiro pico exotérmico. A temperatura de pico de cristalização, é o ponto mais alto do primeiro pico exotérmico. Todos os valores encontrados estão apresentados

nas Tabelas 7 e 8.

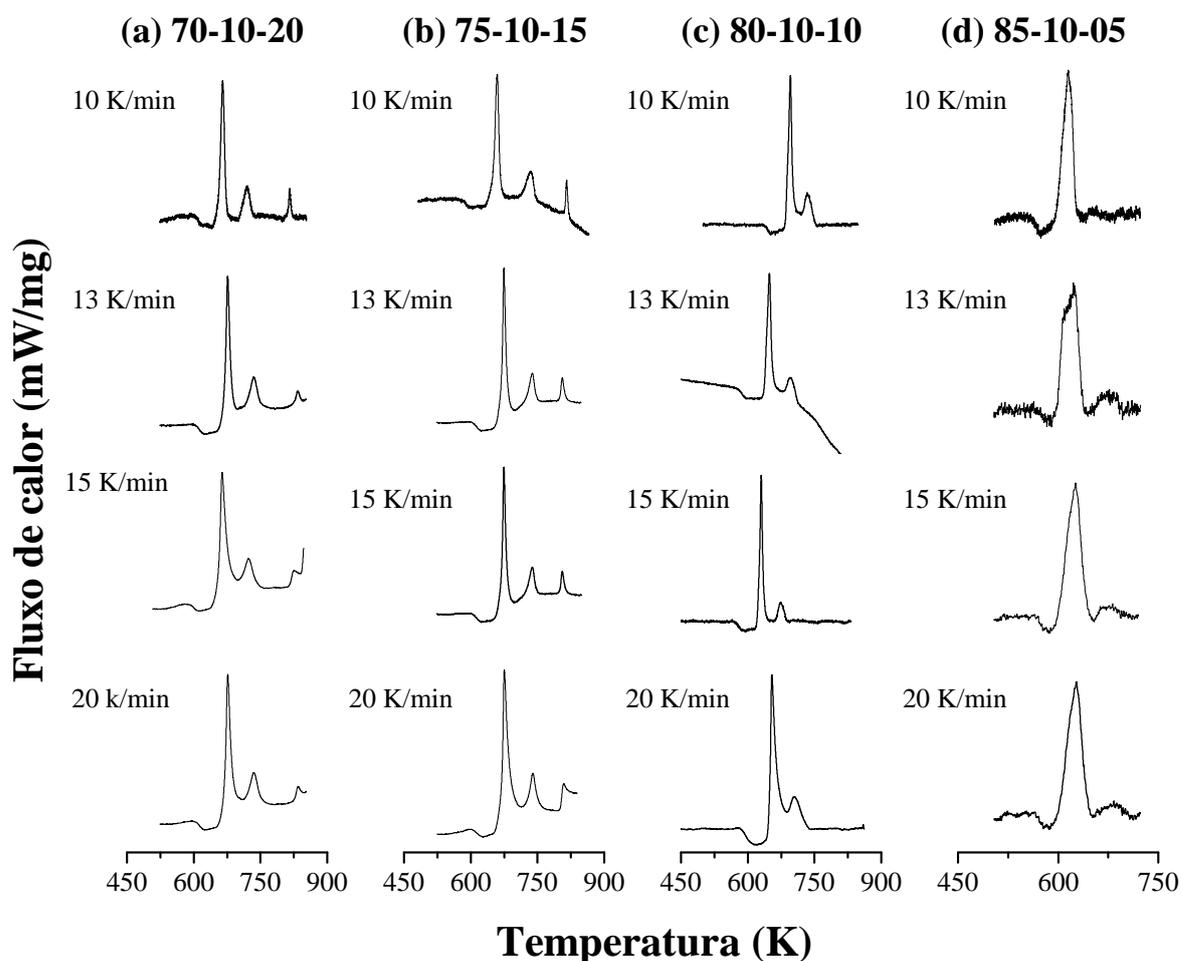
Figura 22 – Curvas DSC das amostras da Linha 80TeO₂.



Fonte: O autor

O pico de cristalização T_p tem informações sobre as fases de cristalização, que proporciona a decomposição em picos auxiliares e podem ser atribuídos às diferentes mecanismos de cristalização que se formam. As funções gaussianas do pico de cristalização podem ser observados na Figura 24, resultados para as amostras 80-05-15 e 80-00-20; as curvas gaussianas das demais amostras estão no Apêndice B. Observa-se uma linha tracejada representando as funções gaussianas para cada pico de cristalização e, a reta, é o ajuste teórico para o pico. Os máximos desses picos de cristalização auxiliares estão detalhados nas Tabelas 7 e 8. Estes pontos foram associados aos máximos das funções gaussianas usadas para ajustar os picos de cristalização (T_p) observados nas curvas de DSC, os resultados serão discutidos conforme a Linha TeO₂ e Linha Na₂O.

Podemos observar, nas Tabelas 7 e 8, que os valores de T_g , T_x e T_{1p} são deslocadas para altas temperaturas com a adição de TiO₂ na matriz vítrea. T_g aumenta de 518 para 642 K com a substituição de Na₂O por TiO₂ na Linha 80TeO₂. Esse aumento pode estar relacionado com o reforço na rede vítrea devido ao elevado número da coordenação do Ti⁴⁺ (4 ou 6) (CHEN et al., 2014). Além disso, o aumento de Ti favorece a formação de ligações Te–O–Ti, o qual aumenta a organização da rede, deixando a matriz mais densa, reforçando os resultados obtidos nas seções anteriores. A mudança em T_x de 594 a 648

Figura 23 – Curvas DSC das amostras da Linha 10Na₂O.

Fonte: O autor

K, com a incorporação TiO_2 , é um indicativo do aumento da concentração de núcleos no vidro, portanto, a probabilidade de cristalização na matriz vítrea aumenta. Como conseqüências, temos o TiO_2 que está passando de intermediário para formador de rede, e a presença de $\alpha\text{-TeO}_2$, como observado nos resultados do DRX (GUNHA et al., 2019a; IDALGO et al., 2006).

Em binários, a adição excessiva de um modificador de rede diminui a possibilidade de vitrificação devido à estabilidade decrescente das unidades de TeO_4 , aumentando os valores de T_g e diminuindo a capacidade de formação de vidro (KAVAKLIOĞLU et al., 2015). No entanto, com a inserção de TiO_2 , resulta na formação de uma rede com uma alta conectividade, constituída pela ligação dos elétrons desemparelhados da bipirâmide de TeO_2 (GHRIBI et al., 2015). Assim, a adição de até 5% mol de TiO_2 faz com que esse óxido desempenhe um papel de modificador de rede. No entanto, para composições acima de 10% mol, o TiO_2 assume o papel da formador de rede, rearranjando a quebra causada pelo Na_2O e formando unidades de TeO_3 e TeO_{3+1} que dificulta a formação da fase $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, observada no DRX (KAVAKLIOĞLU et al., 2015; GUNHA et al., 2019a).

Tabela 7 – Os valores das temperaturas características observadas nas curvas de DSC para a Linha TeO₂: Temperatura de transição vítrea (T_g), pico de início de cristalização (T_x), estabilidade térmica ($T_x - T_g$), picos gaussianos máximos de cristalização (T_{jp}). O erro experimental para as medições DSC é de $\pm 2K$.

Amostra	q (K/min)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	H_W (K)	T_{1p} (K)	T_{2p} (K)	T_{3p} (K)	T_{4p} (K)
80-20-00	10	518	618	100	0,193	627	632	636	-
	13	519	617	98	0,189	630	636	645	-
	15	520	618	98	0,188	633	639	648	-
	20	518	617	99	0,191	636	643	650	-
80-15-05	10	544	586	42	0,077	600	610	618	-
	13	542	584	42	0,075	602	611	618	-
	15	545	592	47	0,087	603	613	620	-
	20	547	596	49	0,091	607	615	623	-
80-10-10	10	578	634	56	0,097	642	648	652	-
	13	578	634	56	0,096	643	649	654	-
	15	580	637	57	0,098	644	650	655	-
	20	584	641	57	0,097	646	652	657	-
80-05-15	10	617	682	65	0,105	702	709	714	726
	13	617	685	68	0,110	703	713	716	729
	15	613	678	65	0,106	704	715	719	731
	20	622	686	64	0,102	708	719	725	735
80-00-20	10	642	689	47	0,073	698	709	718	-
	13	642	684	42	0,065	706	720	729	-
	15	643	695	52	0,081	710	722	732	-
	20	642	691	49	0,076	716	728	739	-

Fonte: O autor

Isso afeta diretamente a forma do pico T_{1p} , que é mais estreito para as amostras com composições de 5 e 10% mol para a Linha 80TeO₂, deslocado para altas temperaturas, indicando uma menor concentração de núcleos que induzem a cristalização. No entanto, para as composições 15 e 20% mol da Linha 10Na₂O, esse deslocamento ocorre para baixas temperaturas, ou seja, um indicativo que ocorre um aumento na concentração de núcleos.

A estabilidade térmica foi determinada utilizando-se dois critérios: $\Delta T = T_x - T_g$, que é usado frequentemente para materiais vítreos, e o parâmetro de Weinberg $H_W = (T_x - T_g)/T_g$ que também é conhecido como a estabilidade térmica ponderada (KOZMIDIS-PETROVIĆ, 2010b; KOZMIDIS-PETROVIĆ, 2010a). Esses dados são apresentados nas Tabelas 7 e 8. O comportamento das curvas estão apresentado nas Figuras 25 e 26. Quando comparados em termos da concentração de TeO₂ (Linha 10Na₂O), observa-se que, de forma geral, ocorre uma diminuição nos parâmetros de estabilidade térmica com a inserção de TiO₂. Esse comportamento está de acordo com os resultados do DRX, uma vez que a amostra 80-10-10 apresentaram um comportamento amorfo mostrando que o

Tabela 8 – Os valores das temperaturas características observadas nas curvas de DSC para a Linha Na₂O: Temperatura de transição vítrea (T_g), pico de início de cristalização (T_x), estabilidade térmica ($T_x - T_g$), picos gaussianos máximos de cristalização (T_{jp}). O erro experimental para as medições DSC é de ± 2 K.

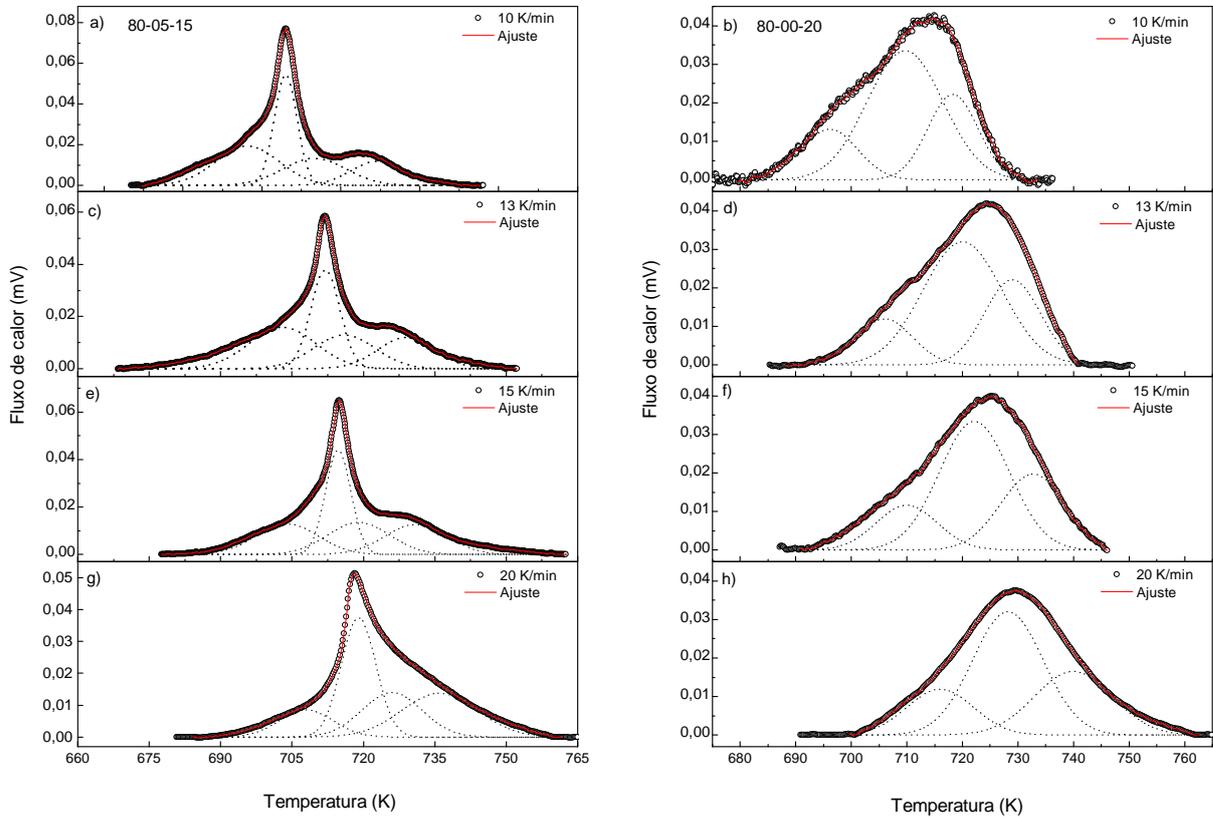
Amostra	q (K/min)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	H_W (K)	T_{1p} (K)	T_{2p} (K)	T_{3p} (K)	T_{4p} (K)
85-10-05	10	559	594	35	0,063	607	615	621	-
	13	562	599	37	0,065	609	618	624	-
	15	553	595	42	0,075	611	620	626	-
	20	554	596	42	0,076	614	626	635	-
80-10-10	10	578	634	56	0,097	642	648	652	-
	13	578	634	56	0,096	643	649	654	-
	15	580	637	57	0,098	644	650	655	-
	20	584	641	57	0,097	646	652	657	-
75-10-15	10	601	646	45	0,075	663	668	670	-
	13	603	655	52	0,086	670	676	675	-
	15	604	657	53	0,088	672	677	686	-
	20	604	657	53	0,088	674	679	688	-
70-10-20	10	600	648	48	0,080	662	664	673	-
	13	603	657	54	0,089	670	675	681	-
	15	608	656	48	0,079	678	682	690	-
	20	604	655	51	0,085	680	684	691	-

Fonte: O autor

método convencional de fusão/resfriamento (*melt quenching*), em atmosfera ambiente, foi realizada adequadamente para essas duas composições. Estes resultados endossam a mudança do papel do óxido de 5 % TiO₂ de modificador para formador de rede, com a diminuição da estabilidade térmica (HEO et al., 1992; GUNHA et al., 2019a). Além disso, o H_W diminui com a troca de Na₂O por TiO₂ até 5% mol para a Linha 80TeO₂. Isso sugere um aumento na tendência de cristalização, que indica uma substituição das ligações de Te–O–Te por ligações mais fortes de Te–O–Ti favorecendo o caráter covalente da rede, como observado no Raman (SABADEL et al., 1999; WEINBERG, 1994; GUNHA et al., 2019b; GUNHA et al., 2019a).

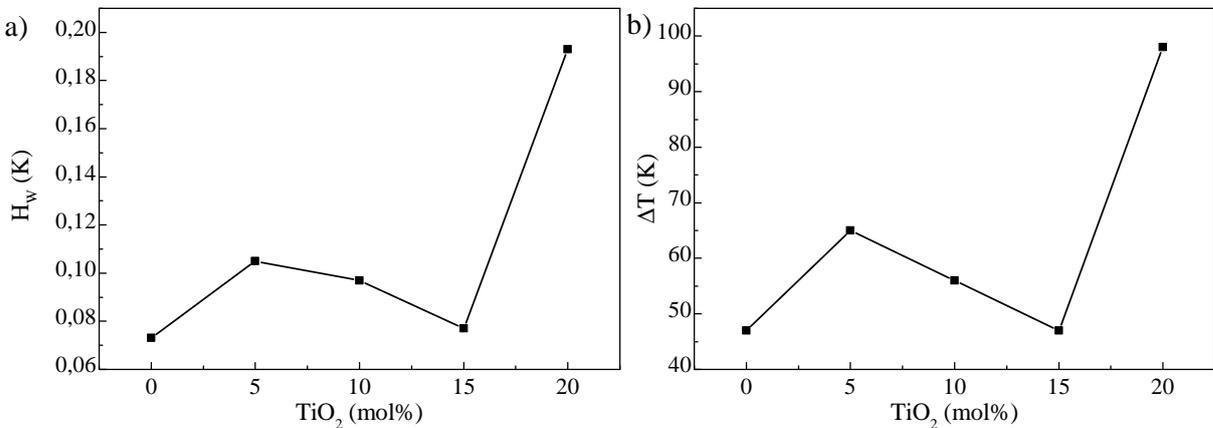
As ligações Te–O–Ti causam diferenças nos sítios cristalinos, o que permitiria a incorporação de grandes quantidades de TiO₂; no entanto, existe um limite de porcentagem molar de inserção desses átomos. Nesse caso, na composição acima de 10% mol de TiO₂ ocorre a quebra das longas cadeias de Te, formando ligações cruzadas com Ti e aumentando a conectividade da rede, ou seja, aumentando os valores de T_g e, consequentemente, diminuindo a estabilidade térmica. Essas afirmações são reforçadas por ρ , que aumenta com a incorporação de TiO₂ para a Linha 80TeO₂ e diminui para a Linha 10Na₂. Os valores de V_m aumentam para as duas linhas que resultam na mudança da coordenação do átomo de TeO₄ \rightarrow TeO₃, que possui um oxigênio não ligado (Non – Bridging

Figura 24 – Curva de DSC para a amostra 80-05-15 com taxa de aquecimento de a) 10 K.min⁻¹; c) 13 K.min⁻¹; e) 15 K.min⁻¹ e g) 20 K.min⁻¹. Também para a amostra 80-00-20 com taxa de aquecimento de b) 10 K.min⁻¹; d) 13 K.min⁻¹; f) 15 K.min⁻¹ e h) 20 K.min⁻¹. Na figura são indicadas os três picos de cristalização auxiliares (T_{1p} , T_{2p} , T_{3p} e T_{4p}).



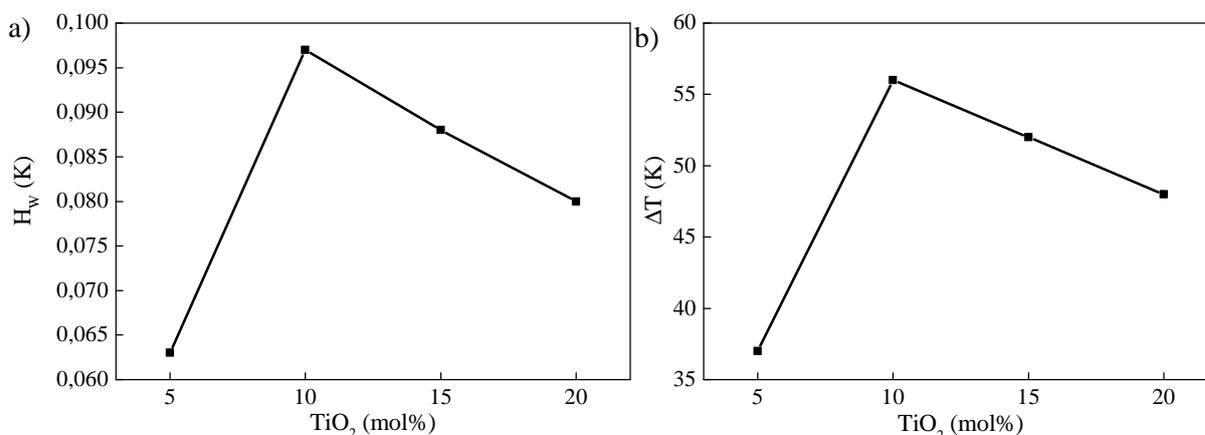
Fonte: O autor

Figura 25 – Comportamento da estabilidade térmica para a Linha 80TeO₂ determinada por: a) H_W e b) ΔT .



Fonte: O autor

Figura 26 – Comportamento da estabilidade térmica para a Linha 10Na₂O determinada por: a) H_W e b) ΔT .



Fonte: O autor

oxygen – NBO) (UDOVIC et al., 2006), resultando em ligações covalentes Te–O–Ti. Os resultados de OPD indicam um empacotamento na estrutura da rede vítrea, ou seja, a média de intensidade no campo do cátion aumenta.

Para a Linha 10Na₂O observamos que, para as amostras 75-10-15 e 70-10-20 (concentrações maiores de TiO₂), apresenta um comportamento térmico semelhante com três picos de cristalização. Os valores observados para as amostras 75-10-15 e 70-10-20 para o primeiro pico, são 675 e 663 K; já para o segundo pico, são 739 e 734 K. Em altas concentrações de TiO₂ constata-se um aumento das ligações de Te–O–Ti, favorecendo a formação de poliedros de TiO₄, o qual promove uma diminuição no valor de T_g (ZAKI et al., 2018). O terceiro pico de cristalização se torna evidente em 785 e 834 K, com o aumento de TiO₂ favorecendo a formação de uma nova fase cristalina.

A presença de três picos de cristalização, em princípio, está associada à formação de pelo menos duas fases cristalinas diferentes. A partir dos resultados de DRX observamos que para grandes concentração de TiO₂ ocorre a superposição da fase α -TeO₂ e, conseqüentemente, a da fase cristalina TiTe₃O₈. No entanto, com uma concentração alta de Na₂O ocorre a formação da fase cristalina Na₂Te₂O₅. O surgimento dos segundo e terceiro picos, pode ser atribuído as essas fases.

4.4.2 Mecanismos De Cristalização

Foram realizados estudos cinéticos nas amostras em forma de pó, utilizando o método não-isotérmico. A partir desses resultados, determinou-se a energia de ativação (E) para cada pico das gaussianas, sendo possível, também, determinar o expoente de Avrami

(n). Os valores do expoente de Avrami (n) dependem do mecanismo de cristalização que podem variar de acordo com as Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Valores de n para morfologia de cristais.

Mecanismo de Cristalização		Constante de Avrami	Morfologia dos cristais
Esferas	esporádico/homogêneo	4	Tridimensional
	pré-determinado/heterogêneo	3	
Discos	esporádico/homogêneo	3	Bidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	2	
Cilindros	esporádico/homogêneo	2	Unidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	1	

Fonte: Adaptado. WUNDERLICH, B. *Macromolecular physics*. [S.l.]: Elsevier, 2012

Tabela 10 – Valores de n dependente das condições de transformações.

Crescimento controlado por interface	
Condição de transformação	n
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	3
Crescimento controlado por difusão	
Condição de transformação	n
Taxa de nucleação crescente	>2,5
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5-2,5
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	1,5
Alargamento dos cilindros e crescimento volumoso	1-1,5
Alargamento de grandes placas	0,5

Fonte: Adaptado. WUNDERLICH, B. *Macromolecular physics*. [S.l.]: Elsevier, 2012

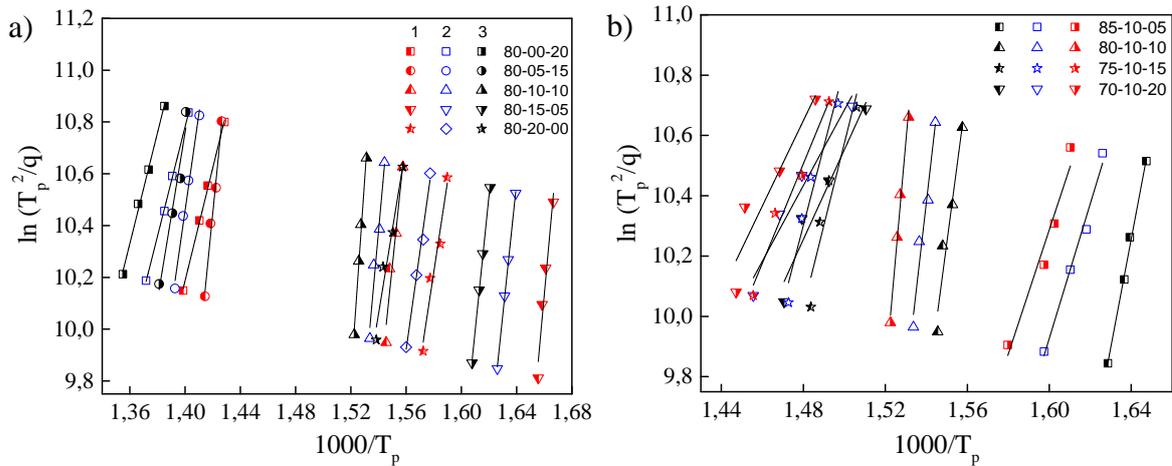
Os valores do expoente de Avrami estão relacionados com os fatores que mudam a velocidade das transformações de fases, tais como interface, difusão e geometria das partículas, além do mecanismo de cristalização e morfologia dos cristais (CHENG, 1999; THOMAS, 1988).

4.4.3 Energia de ativação

As energias de ativação associadas aos picos das gaussianas para cada amostra foram determinadas pelo método descrito na seção 2.3.4, utilizando os parâmetros apresentados nas Tabelas 7 e 8. A Figura 27 (a) e 27 (b) apresenta os gráficos de $\ln(T_p^2/q)$

versus $1000/T_p$ para as linhas 80TeO₂ e 10Na₂O. A energia de ativação foi determinada por meio do coeficiente angular da reta, encontrado por regressão linear. Na Figura 27, os pontos são os resultados experimentais e as retas são os ajustes lineares. Os valores de E_{1p} , E_{2p} , E_{3p} e E_{4p} associados aos picos de cristalização determinados pela gaussianas, estão representadas nas Tabelas 11 e 12 e descrevem as respectivas energias de ativação para cada gaussianiana.

Figura 27 – (a) Gráfico da $\ln(T_p^2/q)$ versus $1000/T_p$, para as gaussianas da Linha 80TeO₂. (b) Gráfico da $\ln(T_p^2/q)$ versus $1000/T_p$, para as gaussianas da Linha 10Na₂O.



Fonte: O autor

A energia de ativação para a amostra 80-00-20 está de acordo com os resultados encontrados na literatura (SHALTOUT, 2000), sendo o pico E_{1p} relacionado com a fase α -TeO₂, e os picos E_{2p} e E_{3p} relativos à formação da fase cristalina TiTe₃O₈. Estas fases cristalizadas são correspondentes aos resultados encontrados no DRX, os quais estão próximos da literatura (SHALTOUT, 2000; CHEN et al., 2014). O valor para a energia de ativação da transformação da fase do rutílio da amostra não dopada, é próximo de $320 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (BORKAR; DHARWADKAR, 2004).

Tabela 11 – Energia de ativação (E_{jp}) para as funções gaussianas do pico máximo cristalização para a Linha 80TeO₂.

Amostra	E_{1p}	E_{2p}	E_{3p}	E_{4p}
	(kJ.mol ⁻¹)			
80-20-00	292 ± 5	315 ± 3	274 ± 4	-
80-15-05	498 ± 8	422 ± 1	432 ± 1	-
80-10-10	423 ± 8	492 ± 8	638 ± 7	-
80-05-15	445 ± 5	310 ± 3	268 ± 4	316 ± 3
80-00-20	180 ± 1	175 ± 1	178 ± 1	-

Fonte: O autor

Tabela 12 – Energia de ativação (E_{jp}) para as funções gaussianas do pico máximo cristalização para a Linha 10Na₂O.

Amostra	E_{1p}	E_{2p}	E_{3p}	E_{4p}
	(kJ.mol ⁻¹)			
85-10-05	288 ± 3	182 ± 2	251 ± 3	-
80-10-10	423 ± 8	492 ± 8	638 ± 7	-
75-10-15	227 ± 6	250 ± 4	180 ± 2	-
70-10-20	150 ± 2	160 ± 2	140 ± 3	-

Fonte: O autor

Para a amostra 80-20-00 a energia de ativação foi 315 ± 3 kJ.mol⁻¹ referente ao segundo pico de cristalização E_{2p} . Este valor está próximo ao encontrado na literatura (SAZALI et al., 2012). As gaussianas (E_{1p} , E_{2p} e E_{3p}), considerando que cada fase tem uma energia de crescimento de cristais diferente, os valores estão aproximados aos encontrados na literatura para o sistema binário TeO₂-Li₂O (IDALGO et al., 2006) e para o sistema ternário TeO₂-Li₂-WO₃ (SIDEL et al., 2011), com o modificador Li₂O.

Ressaltando que, os valores de E obtidos no sistema ternário (TeO₂-Na₂O-TiO₂), são maiores que os mencionados na literatura para os sistemas binários TeO₂-Na₂O e TeO₂-TiO₂. Provavelmente, devido à adição de sódio e titânio ao sistema, proporcione ligações mais complexas e ocorra o processo de cristalização; nesse caso, exige maior energia para difundir e se organizar, aumentando a energia envolvida no processo de cristalização. Os valores são razoáveis, levando em consideração que a energia de ativação é uma característica da fase cristalina e, portanto, os valores para a energia das funções gaussianas não podem sofrer uma variação brusca no valor (KAVAKLIOĞLU et al., 2015).

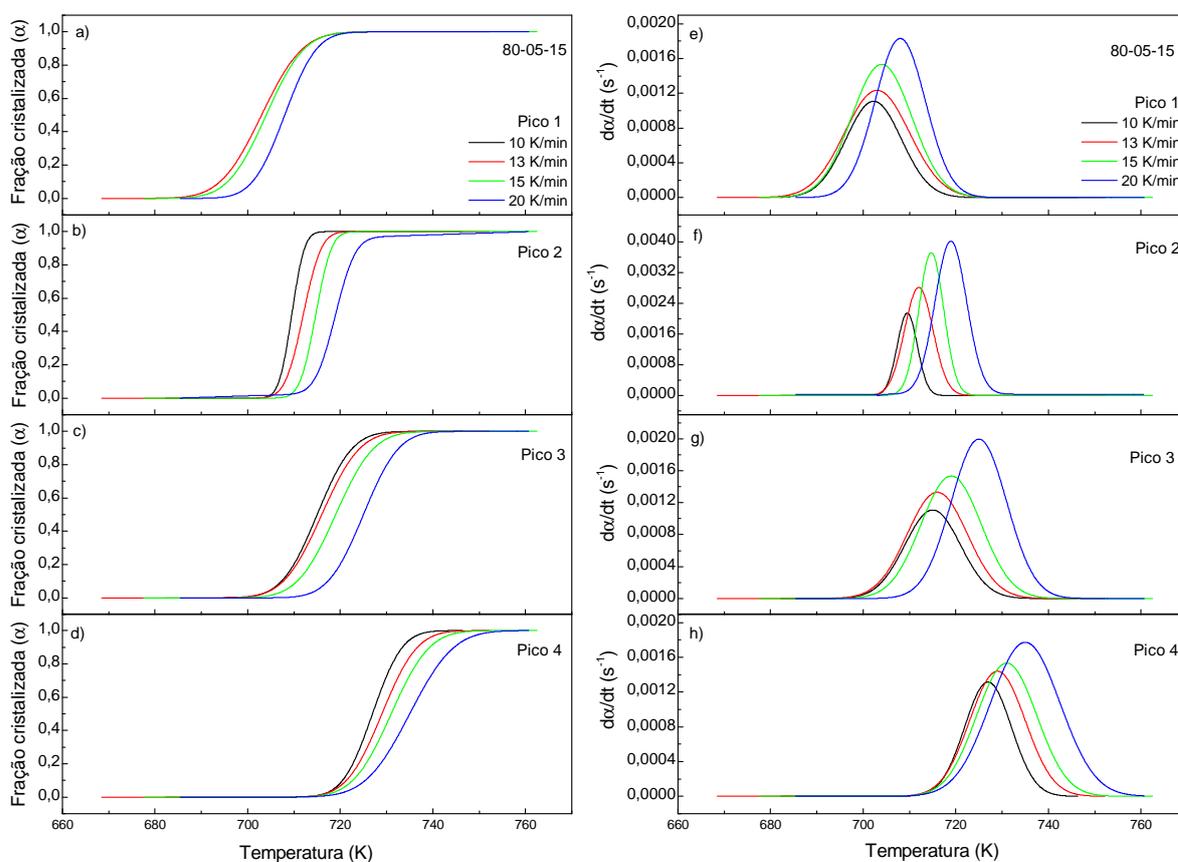
Na literatura encontramos a correlação entre o valor da energia de ativação e a estabilidade térmica para a devitrificação (BOUTARFAIA; LEGOUERA; POULAIN, 2001). Essa correlação é conhecida como “paradoxo da energia de ativação”. Sendo assim, quando os valores de E são pequenos, a capacidade de devitrificação é reduzida e, quando a estabilidade vítrea é baixa, o valor de E é grande. Comparando os resultados de estabilidade vítrea das Tabelas 7 e 8 e os valores de E nas Tabelas 11 e 12, pode-se notar que os resultados reafirmam o paradoxo da energia de ativação, pois as amostras mais estáveis termicamente (com melhor estabilidade vítrea) possuem, também, maior energia de ativação.

4.4.4 Estudo da fração cristalizada

A fração cristalizada (α) foi calculada para todas as amostras, considerando as gaussianas correspondentes a cada pico de cristalização.

As curvas da fração cristalizada, conforme previsto pela equação 2.16 (Kissinger), apresentam um comportamento sigmoidal em função do tempo. A Figura 28 a)-d), ilustra as curvas da fração cristalizada em função da temperatura, respectivamente, para a amostra 80-15-05, a Figura 42 e)-h), ilustra as curvas da taxa da fração cristalizada $d\alpha/dt$, apresentadas em função da temperatura, para a amostra 80-15-05 para os picos máximos das gaussianas. As demais curvas estão apresentadas no Apêndice B.

Figura 28 – Curvas da fração cristalizada (α) em função da temperatura (K) para a amostra 80-05-15, a) pico 1; b) pico 2; c) pico 3; d) pico 4; considerando o pico de cristalização das gaussianas. Curvas de $d\alpha/dt$ e) pico 1; f) pico 2; g) pico 3; h) pico 4



Fonte: O autor

Todas as curvas mostram: uma parte inicial com uma baixa velocidade de cristalização; uma parte central onde a velocidade de transformação é máxima; e a parte final onde a velocidade volta a diminuir.

A primeira análise é trivial e pode ser feita ao observar as curvas da fração cristalizada. Um detalhe importante que devemos analisar é a forma das curvas da fração cristalizada, que deve apresentar um comportamento sigmoidal; assim, para essas amostras esse desempenho é observado. A assimetria dessas curvas da fração cristalizada é devida à forma do pico de cristalização obtido com as curvas de DSC. A presença de um pico em temperaturas mais altas é responsável pelo desvio no final da curva (JÚNIOR,

2005). Portanto, podemos inferir que a forma das curvas da fração cristalizada depende da forma do pico de cristalização, tendo em vista que as curvas da fração cristalizada são calculadas a partir dos picos de cristalização. Essas curvas representam a fração na qual a transformação está ocorrendo com o aumento da temperatura.

As curvas da fração cristalizada em função da temperatura, para as amostras 80-10-10 e 80-05-15, ficaram bastante próximas e algumas se sobrepuseram, seguindo o mesmo comportamento dos picos de cristalização: conforme aumenta-se a taxa de aquecimento, os picos se deslocam para temperaturas mais altas e sua intensidade aumenta. A velocidade de transformação é diretamente proporcional à taxa da fração cristalizada, quando se tem uma taxa de aquecimento maior o processo termina em altas temperaturas.

Todas as curvas gaussianas apresentam um comportamento sigmoidal, de forma geral, como o esperado. Com relação à taxa de aquecimento, observamos que ocorre o mesmo deslocamento para temperaturas mais altas. Entretanto, para algumas ocorre uma inversão na ordem da taxa de cristalização na medida que aumentamos a taxa de aquecimento. Essa diferença está ligada com a simetria do pico de cristalização e também pode estar relacionada aos ajustes; contudo, é apenas algumas exceções, pois, como mencionado, quase todas as curvas apresentam o mesmo comportamento sigmoidal.

O aumento de intensidade nas curvas gaussianas é observado com o aumento na taxa de aquecimento. Uma exceção ocorre para as amostras 75-10-15 e 70-10-20 para a taxa de aquecimento 20 K/min, Apêndice A. Essa diferença no terceiro pico da função gaussiana é consequência direta com a forma da fração cristalizada. As curvas seguem o mesmo comportamento dos picos de cristalização obtidos pelo DSC quanto à intensidade. Nas Tabelas 13 e 14 estão resumidos os valores para o máximo da fração cristalizada. Tais valores, variam em intensidade com o aumento da temperatura da taxa de aquecimento, como já dito anteriormente.

4.4.5 Expoente de Avrami

O expoente de Avrami (VAZQUEZ et al., 1998) propõe algumas modificações na equação de Kissinger 2.16, e a partir dessas é possível calcular. Esse é um importante parâmetro térmico usado para o estudo da cinética de cristalização. Com os valores pode-se analisar as características dos processos e o crescimento de cristais. Esses parâmetros são as condições a partir dos quais ocorre a transformação e a morfologia dos cristais.

Comparando os valores dos expoentes Avrami obtidos com os da Tabelas 9 e 10, as quais indicam a morfologia e a nucleação, temos: para $n \approx 2$ indica nucleação volumétrica com taxa constante e morfologia unidimensional; $n \approx 3$ indica nucleação volumétrica e morfologia descendente e morfologia bidimensional; enquanto $n \approx 4$ indica nucleação

Tabela 13 – Resultados da Linha 80TeO₂ das taxas de cristalização máxima ($d\alpha/dt$) e expoentes de Avrami n_{1p} e \bar{n} para o pico máximo e para das funções gaussianas de cristalização.

Amostra	q (K/min)	$d\alpha_{1p}/dt$ (s ⁻¹)	$d\alpha_{2p}/dt$ (s ⁻¹)	$d\alpha_{3p}/dt$ (s ⁻¹)	$d\alpha_{4p}/dt$ (s ⁻¹)	n_{1p}	n_{2p}	n_{3p}	n_{4p}
80-20-00	10	0,0019	0,0022	0,0019	-	5,7	6,4	6,4	-
	13	0,0024	0,0023	0,0024	-	5,6	5,2	6,3	-
	15	0,0028	0,0025	0,0028	-	5,7	4,8	6,4	-
	20	0,0038	0,0033	0,0029	-	5,9	4,8	5,0	-
	\bar{n}					$5,7 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,8$	$6,0 \pm 0,7$	-
80-15-05	10	0,0016	0,0012	0,0016	-	2,7	2,4	3,3	-
	13	0,0019	0,0015	0,0019	-	2,5	2,4	2,9	-
	15	0,0025	0,0018	0,0020	-	2,8	2,5	2,7	-
	20	0,0029	0,0025	0,0027	-	2,4	2,5	2,7	-
	\bar{n}					$2,6 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,3$	-
80-10-10	10	0,0022	0,0029	0,0013	-	4,8	5,6	1,9	-
	13	0,0024	0,0030	0,0016	-	4,1	4,4	1,9	-
	15	0,0026	0,0035	0,0018	-	3,8	4,5	1,8	-
	20	0,0032	0,0037	0,0022	-	3,5	3,6	1,7	-
	\bar{n}					$4,1 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,1$	-
80-05-15	10	0,0011	0,0021	0,0011	0,0013	2,8	7,3	4,7	4,9
	13	0,0012	0,0028	0,0013	0,0014	2,4	5,7	4,4	4,2
	15	0,0015	0,0037	0,0015	0,0015	2,6	7,4	4,4	3,9
	20	0,0018	0,0040	0,0019	0,0017	2,4	7,5	4,4	3,4
	\bar{n}					$2,5 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,9$	$4,5 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,6$
80-00-20	10	0,0013	0,00097	0,0014	-	8,1	6,3	9,7	-
	13	0,0017	0,0012	0,0017	-	8,2	6,1	8,8	-
	15	0,0018	0,0015	0,0019	-	7,6	6,7	8,7	-
	20	0,0022	0,0020	0,0020	-	7,1	7,1	7,1	-
	\bar{n}					$7,7 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,4$	$8,6 \pm 1,1$	-

Fonte: O autor

volumétrica e morfologia tridimensional (IDALGO et al., 2006; SIDEL et al., 2011).

Os valores do expoente Avrami obtidos a partir das gaussianas mostram uma pequena variação para cada taxa de aquecimento. Entretanto, não há relação entre essa variação e o aumento da taxa de aquecimento. Os resultados obtidos pelo modelo de Vázquez apontam para nucleação volumétrica com crescimento cristalino de ocorrência unidimensional (n_1 para n_2), bidimensional (n_2 para n_3), seguido de tridimensional (n_3 para n_4). No nosso trabalho, usamos a média do valor nos diferentes picos das discussões.

As Tabelas 13 e 14 resumem os valores do expoente Avrami para o sistema estudado, considerando as curvas gaussianas. Observa-se uma tendência de valores ligeiramente maiores, do expoente Avrami, para as amostras 80-20-00, 80-10-10, e 80-00-20 para a Linha 80TeO₂. No entanto, para a Linha 10Na₂O todas as amostras (85-10-05, 80-10-10, 75-10-15 e 70-10-20) apresentam valores maiores de 4.

Considerando que ambos os mecanismos de cristalização podem ocorrer, observamos que para as amostras 80-15-05 e 80-05-15 temos uma cristalização bidimensional de $n \approx 2,6$, com taxa de nucleação constante, próxima ao valor encontrado na literatura (CHEN et al., 2014). No entanto, para a amostra 80-20 00, 80-10-10, 80-00-20, 85-10-05,

Tabela 14 – Resultados da Linha 10Na₂O das taxas de cristalização máxima ($d\alpha/dt$) e expoentes de Avrami n_{1p} e \bar{n} para o pico máximo e para das funções gaussianas de cristalização.

Amostra	q (K/min)	$d\alpha_{1p}/dt$ (s ⁻¹)	$d\alpha_{2p}/dt$ (s ⁻¹)	$d\alpha_{3p}/dt$ (s ⁻¹)	$d\alpha_{4p}/dt$ (s ⁻¹)	n_{1p}	n_{2p}	n_{3p}	n_{4p}
85-10-05	10	0,0014	0,0017	0,0026	-	4,0	7,9	9,0	-
	13	0,0021	0,0021	0,0033	-	4,7	7,6	8,8	-
	15	0,0025	0,0023	0,0034	-	4,9	7,3	7,9	-
	20	0,0026	0,0026	0,0035	-	3,8	6,3	6,3	-
	\bar{n}					$4,3 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,7$	$8,0 \pm 1,2$	-
80-10-10	10	0,0022	0,0029	0,0013	-	4,8	5,6	1,9	-
	13	0,0024	0,0030	0,0016	-	4,1	4,4	1,9	-
	15	0,0026	0,0035	0,0018	-	3,8	4,5	1,8	-
	20	0,0032	0,0037	0,0022	-	3,5	3,6	1,7	-
	\bar{n}					$4,1 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,1$	-
75-10-15	10	0,0013	0,0025	0,0016	-	5,7	10	9	-
	13	0,0019	0,0029	0,0020	-	6,5	9,1	8,7	-
	15	0,0021	0,0030	0,0017	-	6,3	8,2	6,7	-
	20	0,0026	0,0036	0,0026	-	5,8	7,5	7,7	-
	\bar{n}					$6,1 \pm 0,4$	$8,7 \pm 1,1$	$8,0 \pm 1,1$	-
70-10-20	10	0,0016	0,0020	0,0016	-	10,5	11	10,9	-
	13	0,0021	0,0029	0,0020	-	10,9	12,7	10,7	-
	15	0,0026	0,0032	0,0020	-	11,9	12,4	8,1	-
	20	0,0039	0,0044	0,0024	-	10	12,8	9,6	-
	\bar{n}					$10,8 \pm 0,8$	$12,2 \pm 0,8$	$9,5 \pm 1,3$	-

Fonte: O autor

75-10-15 e 70-10-20 temos uma cristalização tridimensional. Para estas amostras, não há diferença significativa na morfologia, pois temos saturação nos núcleos. Por outro lado, embora não seja possível afirmar, a tendência observada, e os valores de E obtidos para as amostras, podemos relacionar com as fases cristalinas α -TeO₂ que ocorre após as fases TiTe₃O₈ e Na₂Te₂O₅ (GUNHA et al., 2019a; GUNHA et al., 2019b; CHENG, 1999; CHEN et al., 2014; KABALCI; GÖKÇE, 2014). Com isso, podemos inferir que a adição de TiO₂ provoca alterações nos mecanismos de crescimento e morfologia das amostras.

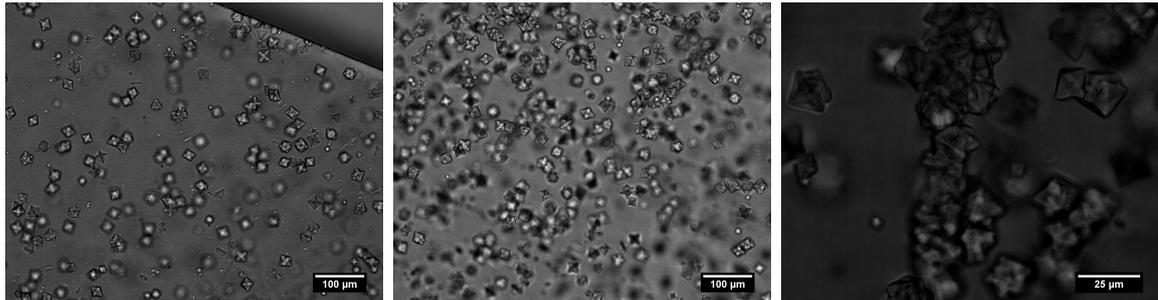
4.4.6 Microscopia Óptica

Para corroborar com os resultados obtidos pelo expoente Avrami, foram efetuados tratamentos térmicos nas amostras 80-05-15 e 80-10-10 e a caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia óptica. As Figuras 29 e 30 mostram as imagens da microestrutura obtidas do microscópio óptico tratado termicamente para as duas composições, respectivamente.

A temperatura escolhida foi estabelecida em relação aos dois ombros antes do pico de cristalização. A Figura 29-a) mostra a imagem microestrutural obtida para a amostra 80-05-15 sem tratamento térmico, a partir da qual é possível observar que existe a presença

de um núcleo esférico, o que corrobora com os resultados do expoente de Avrami $n = 5,6$. Na sequência, Figura 29-b) apresenta a amostra 80-05-15 com tratamento térmico de 585 K durante 1h, observamos que o crescimento de núcleos na forma de esferas acontece. A Figura 29-c) para a mesma amostra, um tratamento de 585 K 30min e, conseqüentemente, a ação do crescimento nos núcleos foi observada como esperado.

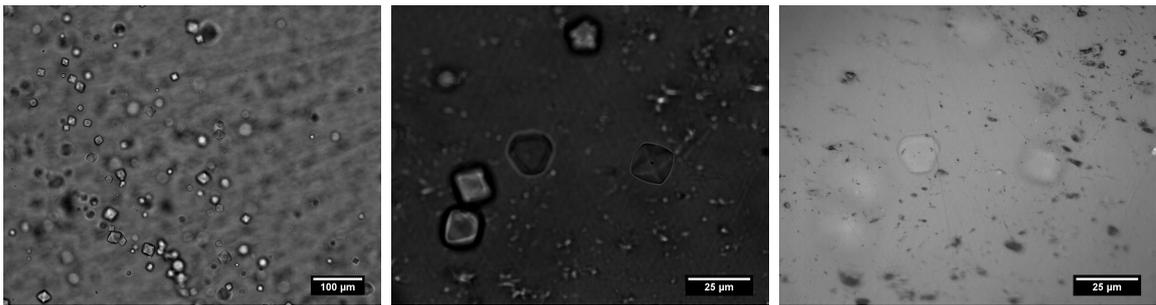
Figura 29 – Microscopia óptica para a amostra 80-05-15; a) sem tratamento; b) tratamento de 1h; c) tratamento 30 min.



Fonte: O autor

A Figura 30a)-b) mostra a imagem microestrutural obtida para a amostra 80-10-10 com tratamento de 635K, por meio da qual podemos observar que existe a presença de um núcleo esférico. Na sequência, Figura 30-c) para mesma amostra com a imagem microestrutural da superfície, observamos que ocorre também o crescimento de núcleos na forma de esferas.

Figura 30 – Microscopia óptica para a amostra 80-10-10; a) tratamento 635 K; b) tratamento de 30 min; c) superfície.



Fonte: O autor

5 CONCLUSÃO

Conclui-se que o aumento de TiO_2 no sistema quebra as inter cadeias de Te-O-Te para formar Te-O-Ti-O-Te , no entanto, quando se tem um saturamento de TiO_2 , alguns poliedros de TiO_4 são formados na estrutura. As análises de FTIR indicam um fortalecimento na estrutura, com a incorporação na inter cadeia Te-O-Te formando ligações Te-O-Ti , dificultando a quebra dessa ligação e comprovando que ele atua como formador de rede com composições acima de 5 mol%.

Com os resultados obtidos pelo Raman, pode-se concluir que as possíveis mudanças são devido à formação de unidades de TeO_4 menos distorcidas, contendo uma ligação $\text{Te-}_{eq}\text{O}$ (NBO). Também podemos inferir que a banda em 785 cm^{-1} tende a diminuir com a adição de TiO_2 , diminuindo a formação de unidades de TeO_{3+1} e formando unidades de TeO_4 .

A adição de TiO_2 faz com que se formem laços mais rígidos, promovendo uma rede vítrea contínua pela articulação Te-O-Ti . Os valores de densidade obtidos está próximo aos relatados na literatura. Os valores de OPD indicam um empacotamento na rede, vítrea com o aumento de TiO_2 . O Ti também influencia no V_m , provocando uma variação na densidade, conforme adicionado na rede quando atinge uma quantidade máxima de TiO_2 ocorre uma mudança estrutural. Podemos relacionar este fato com a formação estrutural do íons Ti^{3+} e Ti^{4+} redes tetraedrais ou octaedrais distorcidas em grande quantidade, conforme evidência das medidas no infravermelho, assim como formação de bandas de absorção na região visível com a introdução de TiO_2 .

Notamos uma tendência no E_g a diminuir conforme o aumento na concentração de TiO_2 . O comportamento da polarizabilidade deve ser inverso ao banda Gap, no entanto, esse comportamento não ocorre para nosso sistema. Pode-se concluir que este efeito, visto nos pontos ópticos e estruturais, colabora com o fato de que o TiO_2 começa a mudar seu comportamento do modificador para formador de rede.

A variação de TiO_2 desloca as propriedades térmicas T_g , T_x e T_{1p} para altas temperaturas, aumento que pode estar relacionado com o reforço na rede devido ao elevado número da coordenação do Ti^{4+} (4 ou 6). Além disso, o aumento de Ti favorece a formação de pontes Te-O-Ti , o qual foi observado no FTIR e Raman, que proporciona um aumento na organização da rede, deslocando T_g para altas temperaturas. A mudança em T_x é um indicativo que sucede uma concentração crescente de núcleos no vidro, portanto, a probabilidade de cristalização na matriz vítrea aumenta, apontando uma consequência direta da presença de $\alpha\text{-TeO}_2$, como observado nos resultados do XRD.

Os parâmetros térmicos endossam a mudança do papel do óxido de TiO_2 de modificador para formador de rede. Além disso, o H_W diminui com a troca de Na_2O por

TiO₂. Isso sugere um aumento na tendência de cristalização que indica uma substituição das pontes de Te–O–Te por ligações mais fortes de Te–O–Ti, favorecendo o caráter covalente da rede. Estes fatores nas longas cadeias Te–O–Ti causam diferenças nos sítios, o que permite a incorporação de grandes quantidades, no entanto, existe um limite de porcentagem molar de inserção desses átomos.

Finalmente, podemos afirmar a formação de três fases cristalinas nos vidros estudados. Embora a cristalização ocorra a temperaturas distintas em ambos os vidros, os valores obtidos indicam a ocorrência da nucleação volumétrica e do crescimento de cristais por mais de um mecanismo nos estágios iniciais da cristalização. Indicam, também, que temos diferentes condições de crescimento. Análises na microscopia óptica reafirmam esses resultados encontrados para a amostra 80-05-15, que tem um crescimento de cristais tridimensional. Podemos relacionar com as fases cristalinas α -TeO₂ que ocorrem após as fases TiTe₃O₈ e Na₂Te₂O₅.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Fazer medidas de DRX por step scan das amostras com tratamentos térmicos pra quantificar as fases cristalinas;
- Tratamento térmico no inicio de cristalização para observar o crescimento das fases cristalinas;
- Quantificar as amostras por EDS;
- Testar a resistência química;
- Fazer medidas elétricas;

REFERÊNCIAS

- ALVES, O.; MAZALI, I.; VIDROS, I. Cadernos temáticos–química nova na escola. *Edição especial*, 2001.
- ARAÚJO, E.; IDALGO, E. Non-isothermal studies on crystallization kinetics of tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV, v. 95, n. 1, p. 37–42, 2009.
- ARAÚJO, E. B. de. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. 1998.
- ARNAUDOV, M. et al. Infrared-spectral investigation of tellurites. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 17, n. 9, p. 1121–1129, 1982.
- AUGIS, J.; BENNETT, J. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV . . . , v. 13, n. 2, p. 283–292, 1978.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- AVRAMI, M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. iii. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 9, n. 2, p. 177–184, 1941.
- AVRAMOV, I.; GUINEV, G.; RODRIGUES, A. Thermal analysis of Li₂O-TeO₂ glass. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 271, n. 1-2, p. 12–17, 2000.
- BACHVAROVA-NEDELICHEVA, A. et al. Glass formation and structural studies of glasses in the TeO₂-ZnO-Bi₂O₃-Nb₂O₅ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 503, p. 224–231, 2019.
- BERTHEREAU, A. et al. Determination of local geometries around tellurium in TeO₂-Nb₂O₅ and TeO₂-Al₂O₃ oxide glasses by XANES and EXAFS: Investigation of electronic properties of evidenced oxygen clusters by ab initio calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 126, n. 2, p. 143–151, 1996.
- BORKAR, S.; DHARWADKAR, S. Temperatures and kinetics of anatase to rutile transformation in doped TiO₂ heated in microwave field. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Springer, v. 78, n. 3, p. 761–767, 2004.
- BOUDART, M.; MARIADASSOU, G. D. *La cinétique des réactions en catalyse hétérogène*. [S.l.]: Elsevier Masson, 1982.
- BOUTARFAIA, A.; LEGOUERA, M.; POULAIN, M. Glass formation and crystallization kinetics in a multicomponent fluoride glass. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 291, n. 3, p. 176–180, 2001.
- CAMPOS, A. L. et al. Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada. 2002.

- ÇELIKBILEK, M.; ERSUNDU, A. E.; AYDIN, S. Glass formation and characterization studies in the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 96, n. 5, p. 1470–1476, 2013.
- CHEN, F. et al. Influence of TiO_2 on thermal stability and crystallization kinetics of tellurite glasses within $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ pseudo-ternary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 404, p. 32–36, 2014.
- CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 60, n. 3, p. 194–199, 1999.
- CHOWDARI, B.; TAN, K.; LING, F. Synthesis and characterization of $\text{xCu}_2\text{O} \cdot \text{yTeO}_2 \cdot (1-x-y)\text{MnO}_3$ glass system. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 113, p. 711–721, 1998.
- DAVIS, E.; MOTT, N. Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, 1970.
- DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M. Ir spectra and structures of tellurite glasses. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 18, n. 5, p. 1353–1358, 1983.
- DIMITROV, V.; KOMATSU, T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, v. 45, n. 3, p. 219–250, 2010.
- DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Electronic polarizability, optical basicity and single bond strength of oxide glasses. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, v. 48, n. 6, 2013.
- DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Polarizability, basicity and chemical bonding of single and multicomponent oxide glasses. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, v. 50, n. 4, 2015.
- DIMITROV, V.; SAKKA, S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. i. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 79, n. 3, p. 1736–1740, 1996.
- EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. *Journal of applied physics*, AIP, v. 72, n. 5, p. 1774–1777, 1992.
- EL-MALLAWANY, R. Structural and vibrational investigations of thermal properties of tellurite glasses. *Journal of materials research*, Cambridge University Press, v. 7, n. 1, p. 224–228, 1992.
- EL-MALLAWANY, R. Devitrification and vitrification of tellurite glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 6, n. 1, p. 1–3, 1995.
- EL-MALLAWANY, R. *Tellurite glass smart materials: applications in optics and beyond*. [S.l.]: Springer, 2018.
- EL-MALLAWANY, R.; ABDALLA, M. D.; AHMED, I. A. New tellurite glass: Optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 109, n. 2-3, p. 291–296, 2008.

EL-MALLAWANY, R.; SAUNDERS, G. Elastic behaviour under pressure of the binary tellurite glasses $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$. *Journal of materials science letters*, Kluwer Academic Publishers, v. 6, n. 4, p. 443–446, 1987.

EL-MALLAWANY, R. A. *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. [S.l.]: CRC press, 2016.

FERNANDES, R. G. *Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de diopsídeo detectada por DSC*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2017.

FERNANDES, R. G. et al. Crystallization kinetics study of silver-doped germanium glasses. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 673, p. 40–52, 2019.

GAO, Y. Q.; WANG, W. On the activation energy of crystallization in metallic glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 81, n. 1-2, p. 129–134, 1986.

GHRIBI, N. et al. Thermal, optical and structural properties of glasses within the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 622, p. 333–340, 2015.

GIEHL, J. M. *Estudos das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.

GONÇALVES, A. et al. Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2016.

GUARANY, C. A. *Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. 2004. 89 f.* Tese (Doutorado) — Dissertação (Mestrado)–Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2004.

GUNHA, J. V. et al. Thermal, structural and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glassy system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, p. 1–7, 2019.

GUNHA, J. V. et al. Non-isothermal crystallization of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 524, p. 119655, 2019.

HAYAKAWA, T. et al. Metal oxide doping effects on raman spectra and third-order nonlinear susceptibilities of thallium–tellurite glasses. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 62, n. 10, p. 806–809, 2010.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2006.

HEO, J. et al. Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 75, n. 2, p. 277–281, 1992.

HIMEI, Y. et al. Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 177, p. 164–169, 1994.

- IDALGO, E. et al. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass crystallization. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 434, n. 1-2, p. 13–18, 2006.
- JAMES, P. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 73, n. 1-3, p. 517–540, 1985.
- JAYASINGHE, G. et al. Electrical properties of teo₂ glasses with na₂o as network modifier. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 76, n. 3-4, p. 297–300, 1995.
- JAYASINGHE, G. et al. Electronic to ionic conductivity of glasses in the na₂o-v₂o₅-teo₂ system. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 93, n. 3-4, p. 291–295, 1997.
- JIHONG, Z. et al. Structure, upconversion and fluorescence properties of Er³⁺-doped TeO₂-TiO₂-La₂O₃ tellurite glass. *Journal of Rare Earths*, Elsevier, v. 25, p. 108–112, 2007.
- JOHNSON, W.; MEHL, R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, tech. publ. 1089. *Am. Inst. Min. Eng.*, p. 1–27, 1939.
- JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- JÚNIOR, E. I. Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20li₂o-80teo₂. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2005.
- KABALCI, I.; GÖKÇE, H. Investigation of infrared and raman spectra of teo₂-nb₂o₅-tio₂ glasses. *Acta Physica Polonica A*, v. 4, n. 125, p. 877–881, 2014.
- KAVAKLIOĞLU, K. B. et al. The TeO₂-Na₂O system: Thermal behavior, structural properties, and phase equilibria. *International Journal of Applied Glass Science*, Wiley Online Library, v. 6, n. 4, p. 406–418, 2015.
- KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, Citeseer, v. 57, n. 4, p. 217–221, 1956.
- KOLMOGOROV, A. N. On the statistical theory of the crystallization of metals. *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser.*, v. 1, n. 3, p. 355–359, 1937.
- KOZMIDIS-PETROVIĆ, A.; ŠTRBAC, G.; ŠTRBAC, D. Kinetics of non-isothermal crystallization of chalcogenide glasses from the sb₃₂as₅s₄₈i₁₅ system. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 353, n. 18-21, p. 2014–2019, 2007.
- KOZMIDIS-PETROVIĆ, A. F. Sensitivity of the Hruby, Lu-Liu, Fan, Yuan, and Long glass stability parameters to the change of the ratios of characteristic temperatures T_x/T_g and T_m/T_g. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 510, n. 1-2, p. 137–143, 2010.
- KOZMIDIS-PETROVIĆ, A. F. Theoretical analysis of relative changes of the Hruby, Weinberg, and Lu-Liu glass stability parameters with application on some oxide and chalcogenide glasses. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 499, n. 1-2, p. 54–60, 2010.
- LAMBSON, E. et al. The elastic behaviour of teo₂ glass under uniaxial and hydrostatic pressure. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 69, n. 1, p. 117–133, 1984.

LI-CHAN, E.; CHALMERS, J.; GRIFFITHS, P. *Applications of vibrational spectroscopy in food science*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

LIGERO, R. et al. A comparative study of different methods for calculating the set of kinetic parameters which describe the crystallization reaction of a glassy alloy. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 197, n. 2, p. 319–327, 1992.

LINES, M. Oxide glasses for fast photonic switching: A comparative study. *Journal of applied physics*, AIP, v. 69, n. 10, p. 6876–6884, 1991.

MANSOUR, E. Ftir spectra of pseudo-binary sodium borate glasses containing teo2. *Journal of molecular structure*, Elsevier, v. 1014, p. 1–6, 2012.

MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 19, n. 1, p. 291–296, 1984.

MAWLUD, S. Q. et al. Thermal stability and judd-ofelt analysis of optical properties of sm³⁺-doped sodium tellurite glasses. In: AIP PUBLISHING. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2017. v. 1888, n. 1, p. 020032.

MONTANI, R.; LEVY, M.; SOUQUET, J. An electrothermal model for high-field conduction and switching phenomena in teo2 v2o5 glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 149, n. 3, p. 249–256, 1992.

MORAES, J. C. S. et al. Relation among optical, thermal and thermo-optical properties and niobium concentration in tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 356, n. 41-42, p. 2146–2150, 2010.

NISHIDA, T.; SARUWATARI, S.; TAKASHIMA, Y. Structural study of Na₂O-TeO₂ glasses by mössbauer spectroscopy and differential thermal analysis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, The Chemical Society of Japan, v. 61, n. 11, p. 4093–4097, 1988.

NOVATSKI, A. Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com ti³⁺ ou ce³⁺ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente. *Universidade Estadual de Maringá*, 2009.

O'DONNELL, M. D. *Tellurite and fluorotellurite glasses for active and passive fibreoptic waveguides*. Tese (Doutorado) — University of Nottingham, 2004.

SABADEL, J. et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂-BaO-TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 132, n. 2, p. 411–419, 1997.

SABADEL, J.-C. et al. Mössbauer and xanes of TeO₂-BaO-TiO₂ glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 244, n. 2-3, p. 143–150, 1999.

SAPIAN, I.; YUSOF, M.; YAHYA, A. Elastic and structural properties of (95-x)TeO₂-5La₂O₃-xTiO₂ lanthanum tellurite glass system. *Chalcogenide Letters*, v. 11, n. 10, 2014.

- SARJEANT, P.; ROY, R. New glassy and polymorphic oxide phases using rapid quenching techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 50, n. 10, p. 500–503, 1967.
- SAZALI, E. S. et al. Study of crystallization kinetics of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO}$ glass using ozawa method: Influence of europium. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2012. v. 501, p. 116–120.
- SEKIYA, T. et al. Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{TeO}_2$ (M= Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 144, p. 128–144, 1992.
- SHALTOUT, I. Crystallization kinetics and structure of $(\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ glasses. *Journal of materials science*, Springer, v. 35, n. 2, p. 323–329, 2000.
- SHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology, royal soc. *Chem.*, Cambridge, p. 20, 1997.
- SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2007.
- SIDEK, H. et al. Effect of ZnO on the thermal properties of tellurite glass. *Advances in Condensed Matter Physics*, Hindawi, v. 2013, 2013.
- SIDEL, S. et al. Avrami exponent of crystallization in tellurite glasses. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Springer, v. 106, n. 2, p. 613–618, 2011.
- SIDKEY, M. et al. Ultrasonic attenuation at low temperature of $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ glasses. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 159, n. 2, p. 397–404, 1997.
- SIDKEY, M. et al. Relaxation of longitudinal ultrasonic waves in some tellurite glasses. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 74, n. 2, p. 222–229, 2002.
- SINDHU, S. et al. The role of V_2O_5 in the modification of structural, optical and electrical properties of vanadium barium borate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 365, n. 1-4, p. 65–75, 2005.
- SMEKAL, A. G. On the structure of glass. *Journal of the Society of Glass Technology*, v. 35, p. 392–395, 1951.
- SOURI, D.; SHAHMORADI, Y. Calorimetric analysis of non-crystalline $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 129, n. 1, p. 601–607, 2017.
- STAMBOULI, W.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Study of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with different TiO_2 composition. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1028, p. 39–43, 2012.
- STANWORTH, J. Tellurite glasses. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 169, n. 4301, p. 581–582, 1952.
- TAKEBE, H.; PUJINO, S.; MORINAGA, K. Refractive-index dispersion of tellurite glasses in the region from 0.40 to 1.71 μm . *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 77, n. 9, p. 2455–2457, 1994.

- THOMAS, P. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -teo₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 25, p. 4611, 1988.
- TONG, L. et al. Photonic nanowires directly drawn from bulk glasses. *Optics Express*, Optical Society of America, v. 14, n. 1, p. 82–87, 2006.
- UDOVIC, M. et al. Thermal characteristics, raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi₂O₃-TiO₂-TeO₂ system. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 179, n. 10, p. 3252–3259, 2006.
- URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, APS, v. 92, n. 5, p. 1324, 1953.
- VAZQUEZ, J. et al. Glass transition and crystallization kinetics in sb₀. 18as₀. 34se₀. 48 glassy alloy by using non-isothermal techniques. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 235, p. 548–553, 1998.
- WEINBERG, M. Assessment of glass stability criteria. *Physics and chemistry of glasses*, v. 35, n. 3, p. 119–123, 1994.
- ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- ZAKI, M. R. et al. Synthesis, thermal, structural and linear optical properties of new glasses within the TeO₂-TiO₂-WO₃ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 484, p. 139–148, 2018.
- ZANOTTO, E. D. Crystallization of liquids and glasses. *Braz. J. Phys*, v. 22, n. 2, p. 77–84, 1992.
- ZANOTTO, E. D.; MATERIAIS, D. d. E. de. Nucleação em vidros: modificação e teste da teoria clássica. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*. [S.l.: s.n.], 1990. v. 34, p. 625–634.
- ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 471, p. 490–495, 2017.
- ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. [S.l.]: Cambridge university press, 1991.

APÊNDICE A – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Difração De Raios-X

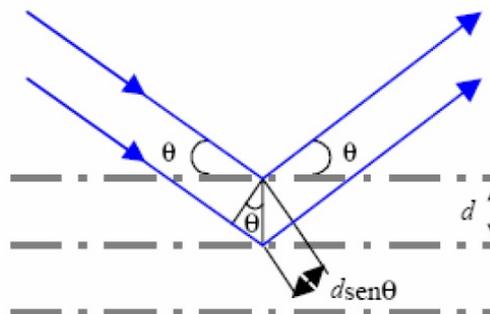
O difratograma é obtido por meio da interação da radiação eletromagnética de raios-X e a matéria, que envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja, da ordem de Å (angstroms). A incidência de raios-X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, no entanto, a interferência construtiva da radiação espalhada, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração (EL-MALLAWANY; ABDALLA; AHMED, 2008).

Portanto, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

onde n é a ordem de difração, θ o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão, e d é a distância entre os planos adjacentes (EL-MALLAWANY; ABDALLA; AHMED, 2008). A Fig. 31 ilustra a difração de raios-X pela lei de Bragg.

Figura 31 – Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg.



Fonte: JÚNIOR, E. I. Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2005

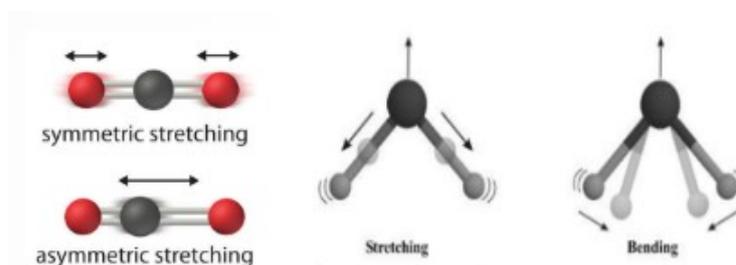
A forma de satisfazer a Lei de Bragg para diversas direções, obtém-se variando o

valor de λ ou o valor de θ durante a experiência. Sempre que a Lei de Bragg é verificada, um ponto é detectado, dando assim, origem a um conjunto de picos no difratograma (JÚNIOR, 2005).

Espetroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho nos permite obter informações tais como: a estrutura molecular, os níveis de energia e as ligações químicas. Esta técnica baseia-se no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. A radiação infravermelho quando absorvida pela amostra converte-se em energia vibracional molecular. Existem alguns tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais ou estiramento (*stretching*), as deformações angulares (*bending*) e as vibrações fora do plano que pode ser simétrica ou anti-simétrica. A Figura 32 ilustra os modos vibracionais para uma molécula não linear com três átomos (GUARANY, 2004).

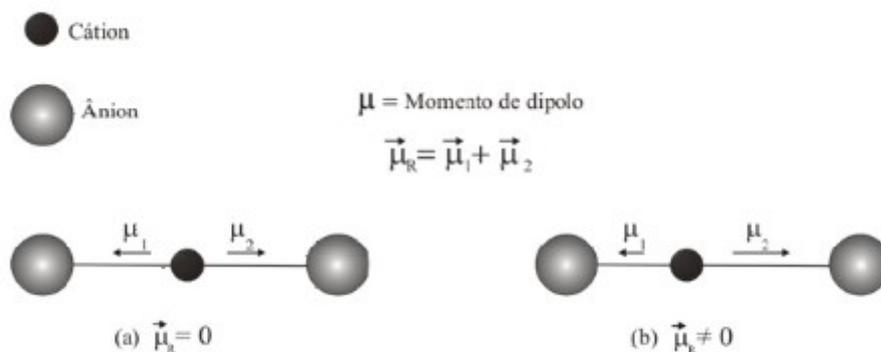
Figura 32 – Principais modos vibracionais no infravermelho.



Fonte: Adaptado GUARANY, C. A. Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. 2004. 89 f. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira..., 2004

O espectrômetro de infravermelho funciona baseado na interferometria, que possibilita a obtenção dos espectros das vibrações moleculares existentes na matriz vítrea. As vibrações de deformações axiais são movimentos longos no eixo da ligação, e as vibrações de deformações angulares são vibrações dos ângulos nas ligações. As vibrações que resultam em uma variação do momento dipolar são ativas no infravermelho. A Figura 33 apresenta as vibrações de uma molécula linear de três átomos. O vetor resultante do momento de dipolo $\overline{\mu}_R$ da molécula da Figura 33-a) é nulo, pois as ligações da molécula, em relação ao cátion, estão sendo alongadas e encurtadas simetricamente, o qual é identificado como modo vibracional inativo no infravermelho. No caso da molécula da Figura 33-b), cujo vetor resultante $\overline{\mu}_R$ é diferente de zero, devido às ligações cátion-ânion serem alongadas e encurtadas assimetricamente, sendo identificado como modo ativo no infravermelho (HEO et al., 1992).

Figura 33 – Exemplo dos modos vibracionais no infravermelho: (a) inativo e (b) ativo.



Fonte: EL-MALLAWANY, R.; ABDALLA, M. D.; AHMED, I. A. New tellurite glass: Optical properties. Materials Chemistry and Physics, Elsevier, v. 109, n. 2-3, p. 291-296, 2008

Neste trabalho usamos a unidade de número de onda (cm^{-1}), pelo fato de ser diretamente proporcional à energia e frequência. A energia de absorção corresponde à frequência vibracional dos átomos, conforme postulado por Plank (GUARANY, 2004):

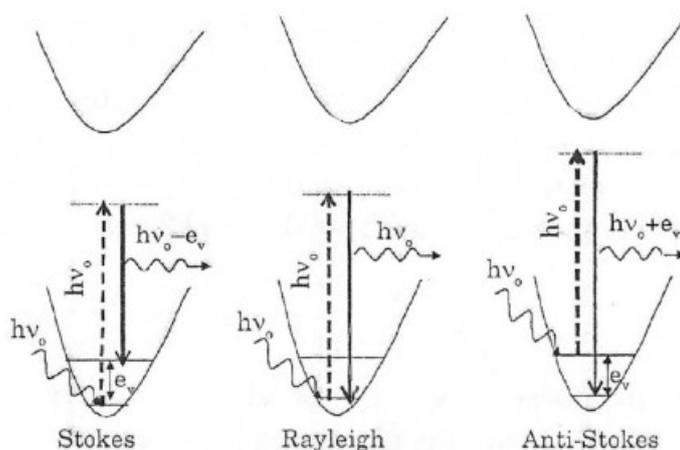
$$E = h\nu = \left(\frac{hc}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu} \quad (\text{A.2})$$

onde h é a constante de Plank ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$) e ν é equivalente a frequência ($\nu = \frac{c}{\lambda}$, sendo c a velocidade da luz, $3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman se deve ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide sobre uma molécula. A atividade que resulta nesse comportamento, está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente (MORAES et al., 2010). Na Figura 34 temos um comportamento, simetricamente obtido das linhas Rayleigh (espalhamento Rayleigh), Stokes e anti-Stokes (espalhamento Raman).

Figura 34 – Esquema dos mecanismos de espalhamento.



Fonte: Adaptado GUARANY, C. A. Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. 2004. 89 f. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira..., 2004

Classicamente, as duas deveriam ter a mesma intensidade, mas pode-se ver que a Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes. Para compreender isso, recorreremos a uma explicação mais aprofundada (LI-CHAN; CHALMERS; GRIFFITHS, 2011) que trata os mecanismos de espalhamento não apenas em termos da radiação incidente e da radiação espalhada, mas também, leva em conta os níveis de energia envolvidos. Os mecanismos de espalhamento podem ser representados da seguinte maneira:

No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo estado de energia inicial e o fóton é, então, espalhado com a mesma energia incidente $h\nu_0$. No espalhamento Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário e decai, em seguida, para um estado vibracional excitado, de energia e_ν ; o fóton espalhado terá uma energia $h\nu_0 - e_\nu$, que é menor do que a incidente. No espalhamento anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já em um estado excitado com energia e_ν ; logo após a interação, a molécula passa a um estado estacionário e decai para um estado fundamental emitindo um fóton, que é

espalhado agora com uma energia $h\nu_0 + e_\nu$, portanto, maior do que a incidente. Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menor intensidade do que para as Stokes, o que explica o mostrado na Figura 34.

A relação entre as intensidades anti-Stokes e Stokes é fornecida por Sala na equação A.3 (UDOVIC et al., 2006):

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_\nu}{\nu_0 - \nu_\nu} \right)^4 \exp\left(\frac{-e_\nu}{kT}\right) \quad (\text{A.3})$$

onde I_A e I_S são as intensidades das bandas anti-Stokes e Stokes, respectivamente, e_ν a energia de excitação de um estado vibracional, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para frequências vibracionais mais baixas, as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas, para frequências muito altas é difícil de observar as bandas anti-Stokes.

Absorção Óptica E Energia De Band Gap

Na espectroscopia por absorção óptica, a radiação eletromagnética nas regiões do infravermelho próximo (NIR), visível e ultravioleta próximo é usada para excitar transições entre os estados eletrônicos (HENDERSON; IMBUSCH, 2006). A espectrofotometria por absorção óptica se refere à passar um feixe de luz através da amostra e fazer a medição da intensidade da luz que atinge o detector, determinando-se, assim, a quantidade de luz absorvida pela amostra. A Figura 35 ilustra o esquema de funcionamento de um espectrofotômetro. A luz branca é emitida por uma lâmpada que passa por um monocromador, então o feixe de luz, agora monocromática, incide sobre um divisor de feixes que deixa passar 50% da luz e reflete os outros 50%, sendo que um dos feixes servirá de referência de intensidade (I_0), enquanto que o outro irá atravessar a amostra e será detectado um feixe com intensidade (I) diferente do feixe de referência.

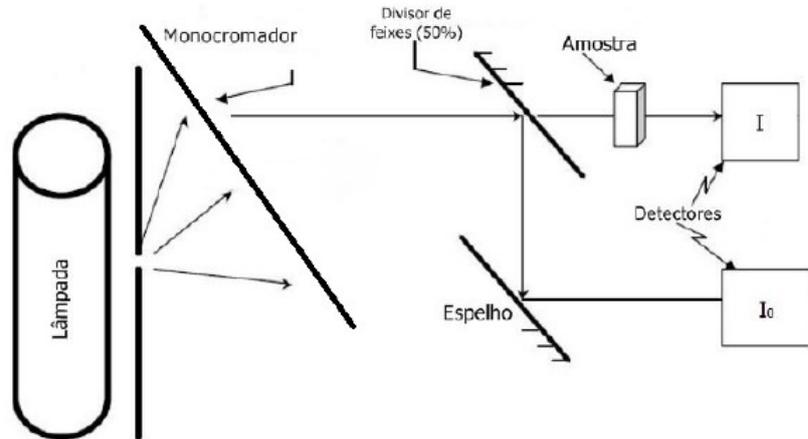
Para se obter os valores de absorbância, o equipamento coleta as informações das intensidades do feixe de referência e do feixe que atravessa o material e fornece o que denominamos absorbância, dada pela equação A.4 (HENDERSON; IMBUSCH, 2006):

$$\alpha L = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{A.4})$$

onde α é o coeficiente de absorção, L a espessura da amostra e ao produto de ambos (αL) denomina-se absorbância. Reescrevendo a equação acima podemos obter a equação A.5 (HENDERSON; IMBUSCH, 2006):

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha L} \quad (\text{A.5})$$

Figura 35 – Esquema de medida de um espectrofotômetro.



Fonte: Adaptado. HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. Optical spectroscopy of inorganic solids. [S.l.]:Oxford University Press, 2006.

que também é conhecida como Lei de Lambert-Beer, a qual explica o fenômeno da absorção em um material(HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

Energia de Band Gap e cauda de Urbach

A partir dos dados de absorção óptica na faixa do UV-Visível é possível observar a mudança das frequências de corte e, também, calcular a energia de band gap (E_g) das mesmas. Ainda também, se pode calcular a "energia da cauda de Urbach"ou simplesmente "a cauda de Urbach"(ΔE). Davis e Mott (DAVIS; MOTT, 1970) apresentam uma estimativa para se obter o tipo de transição eletrônica que ocorre em um sistema vítreo, uma expressão para o coeficiente de absorção (α) em função da energia do fóton ($h\nu$), a equação A.6:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^m \quad (\text{A.6})$$

onde α se refere ao coeficiente de absorção, $h\nu$ a energia do fóton incidente sobre a amostra e E_g é a energia relacionada à frequência de corte, ou seja, a energia necessária para conduzir um elétron da banda de valência para banda de condução (MORAES et al., 2010).

Os valores de E_g são obtidos a partir da Eq.A.6 traçando-se um gráfico de $(\alpha E)^{1/m}$ x E (onde $h\nu = E$) na região de alta absorção e extrapolando-se a parte linear do gráfico até $(\alpha E)^{1/m} = 0$. O valor de m está relacionado ao tipo de transição eletrônica do material, ou seja, como é o comportamento dos elétrons quando estes passam da banda de valência para banda de condução. É conhecido que estas transições podem ser: permitida direta ($m = 1/2$), permitida indireta ($m = 2$), proibida direta ($m = 3/2$) e proibida indireta (m

=3) (MORAES et al., 2010).

Verifica-se, ainda, que no gráfico $(\alpha E)^{1/m} \times E$, existe uma região de comportamento exponencial antes da absorção. Para muitos materiais amorfos, Urbach (URBACH, 1953) assumiu que o coeficiente de absorção (α) é uma função exponencial da energia do fóton. A "cauda" é interpretada como sendo a largura dos estados localizados da banda, ou seja, a extensão dessa cauda é uma medida da desordem no material (URBACH, 1953).

Sendo assim, a determinação da energia da cauda de Urbach (ΔE) é obtida por meio da regra de Urbach (URBACH, 1953):

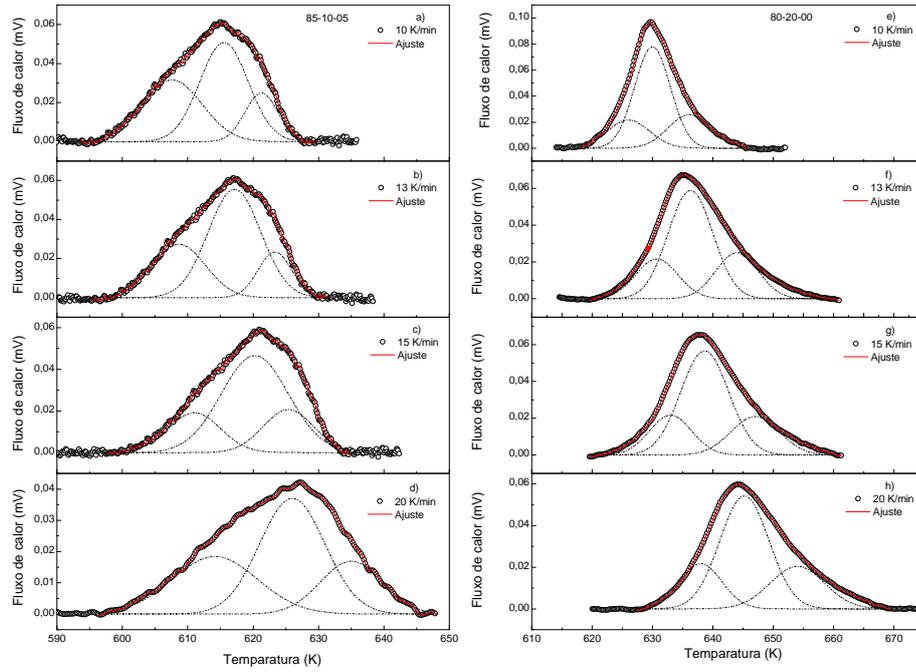
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right) \quad (\text{A.7})$$

onde ΔE é a largura dos estados localizados da banda.

A determinação da cauda é selecionando a região anterior à usada para determinação de E_g e essa região apresenta comportamento exponencial quando traçamos $\alpha \times E$. Logo em seguida, faz-se um gráfico $\ln \alpha \times \frac{E}{\Delta E}$ dessa região, onde $1/\Delta E$ é o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear e assim obtém os valores para ΔE .

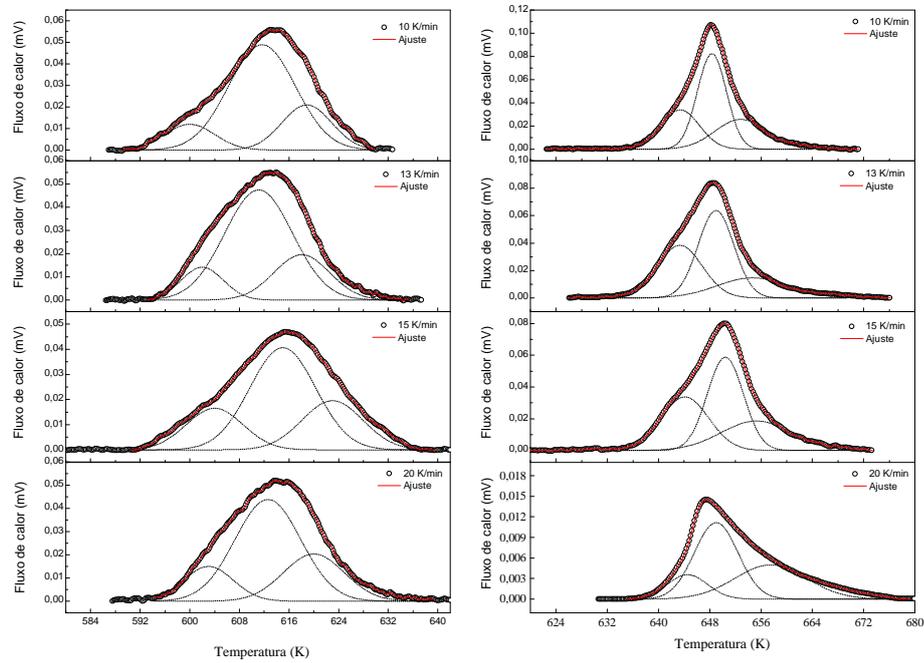
APÊNDICE B – FIGURAS ADICIONAIS DE DSC

Figura 36 – Curva de DSC com as funções gaussianas para as amostras 85-10-05 e 80-20-00.



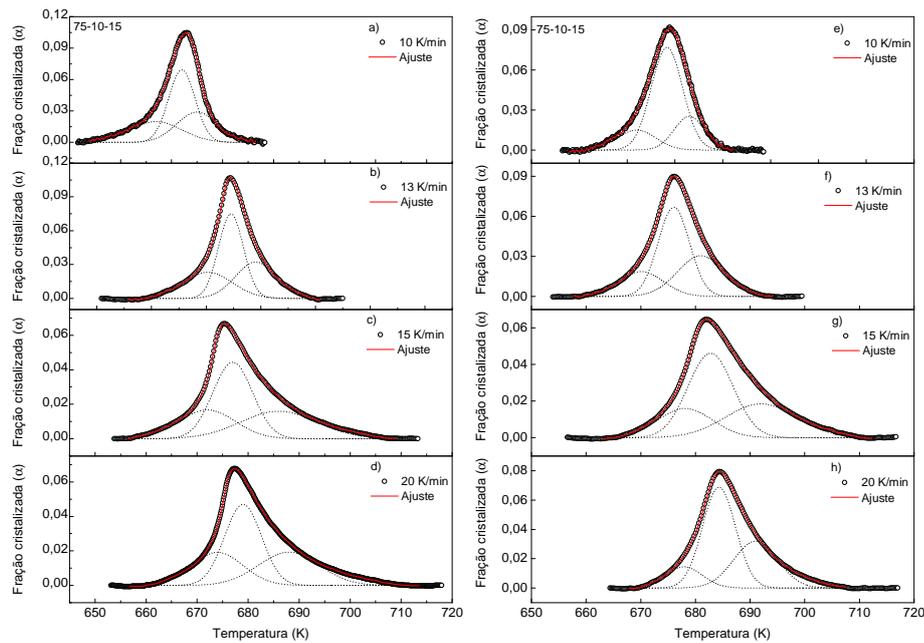
Fonte: O autor

Figura 37 – Curva de DSC com as funções gaussianas para as amostras 80-15-05 e 80-10-10.



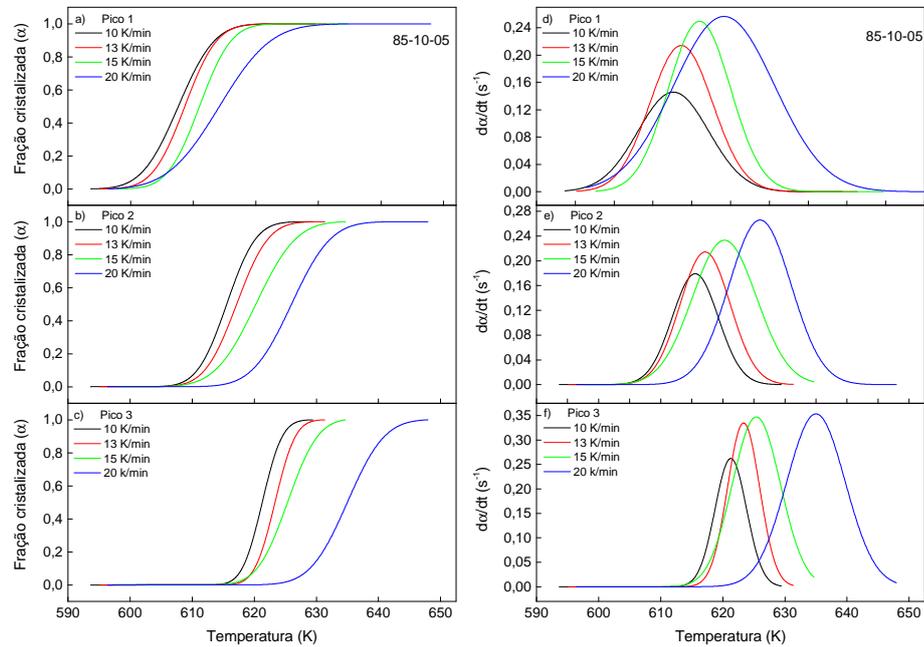
Fonte: O autor

Figura 38 – Curva de DSC com as funções gaussianas para as amostras 75-10-15 e 70-10-20.



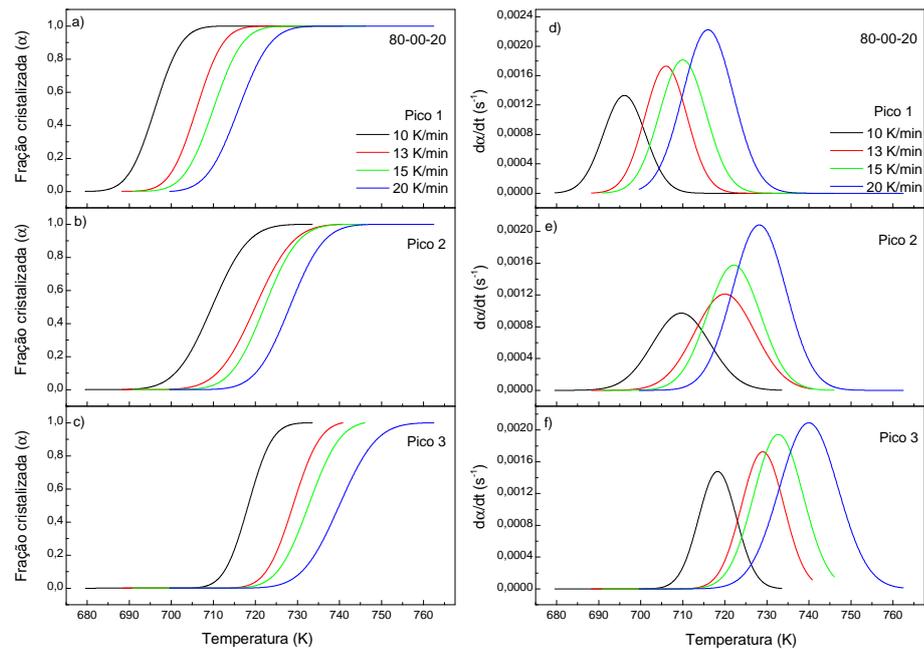
Fonte: O autor

Figura 39 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 85-10-05.



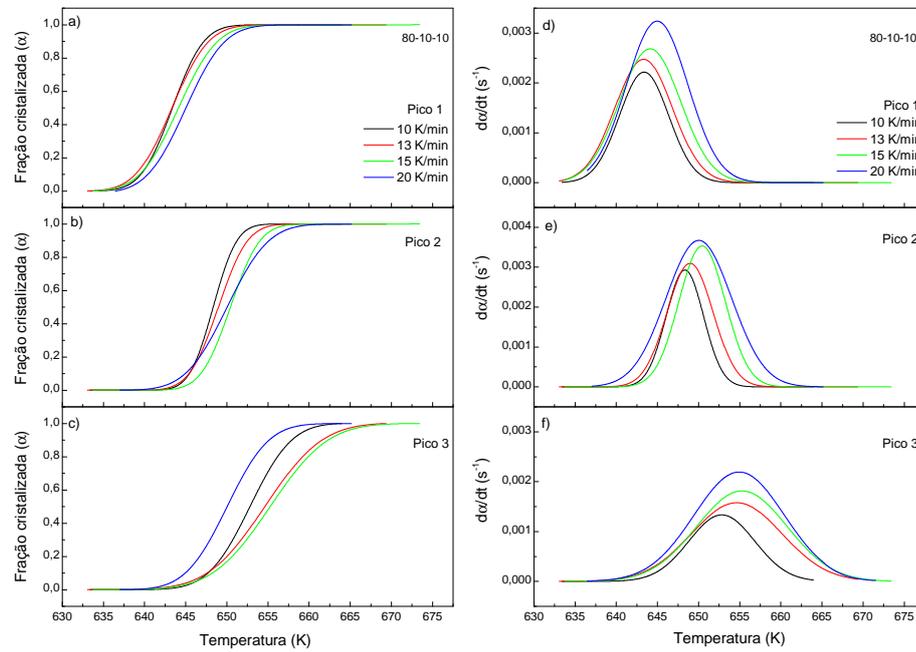
Fonte: O autor

Figura 40 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-00-20.



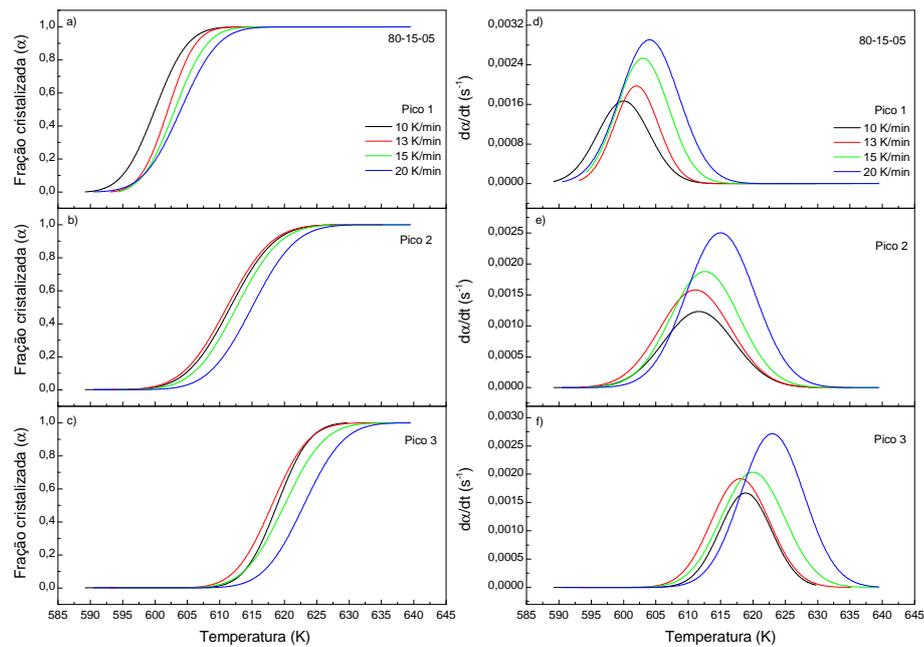
Fonte: O autor

Figura 41 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-10-10.



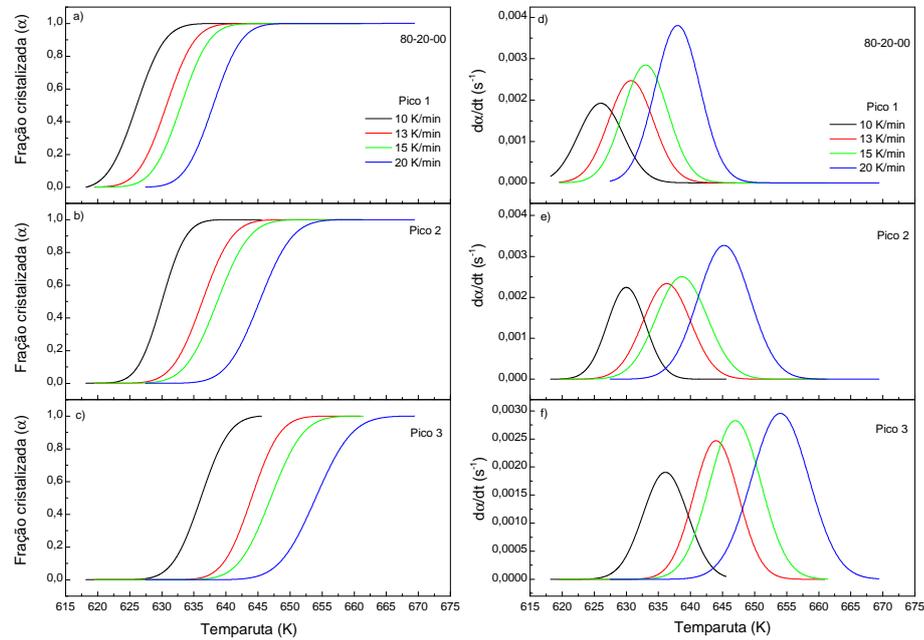
Fonte: O autor

Figura 42 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-15-05.



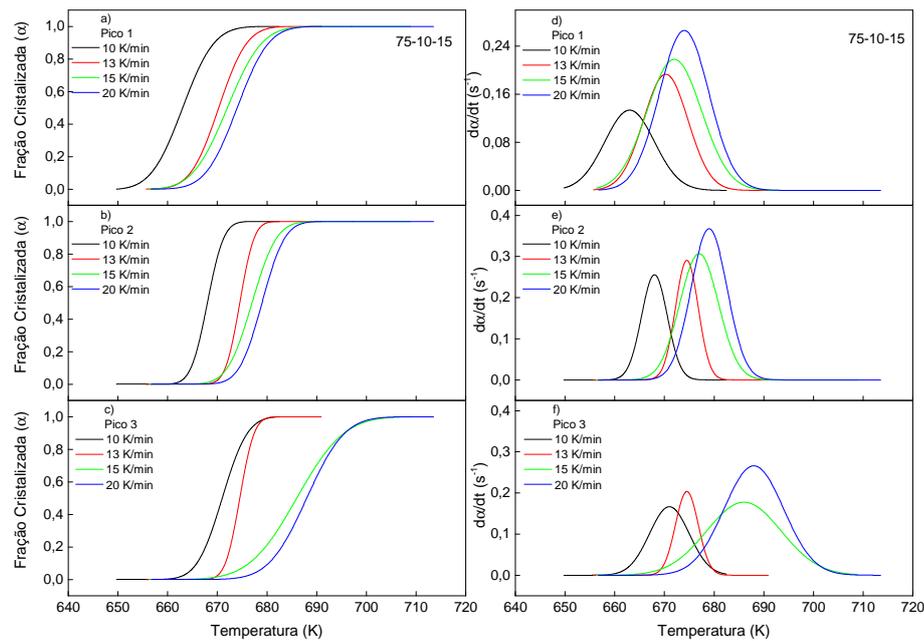
Fonte: O autor

Figura 43 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 80-20-00.



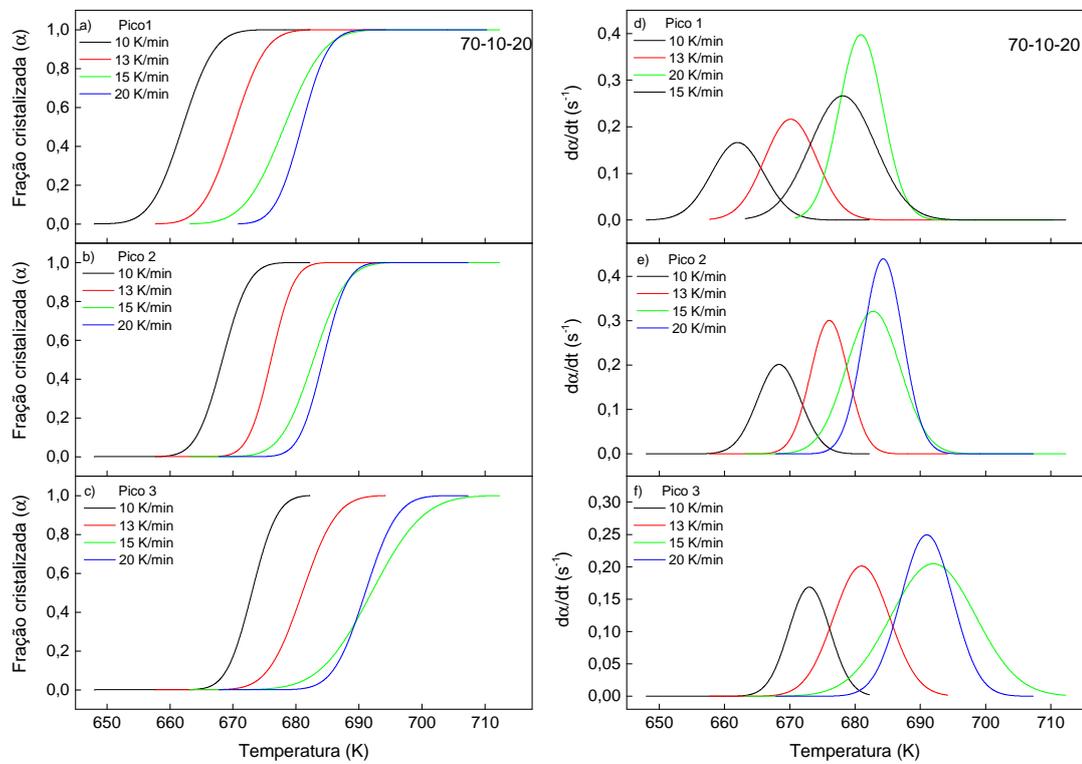
Fonte: O autor

Figura 44 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 75-10-15.



Fonte: O autor

Figura 45 – Curvas da fração cristalizada (α) e $d\alpha/dt$ em função da temperatura (K) para a amostra 70-10-20.



Fonte: O autor

APÊNDICE C – ARTIGOS PUBLICADOS

Journal of Non-Crystalline Solids 524 (2019) 119655



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol



Non-isothermal crystallization of TeO₂-Na₂O-TiO₂ glasses

J.V. Gunha^a, A. Somer^a, A. Gonçalves^a, S. do R.F. Sabino^a, R. El-Mallawany^b, C. Jacinto^c, A. Novatski^{a,c,*}

^a Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil

^b Physics Dept., Faculty of Science, Menoufia University, Shibin Al Kawm, Egypt

^c Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CEP 57072-900 Maceió, AL, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Avrami exponent
Activation energy
Tellurite glasses
Crystallization kinetics

ABSTRACT

Glass samples in the form 80TeO₂-(20-x)Na₂O-xTiO₂ with x = 0, 5, 10, 15 and 20 mol%, were fabricated by the melting quenching technique. The thermal behavior of samples was analyzed considering their crystallization kinetics mechanism and microstructural analysis. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed at 20 ml/min argon flux and heating rates of 10, 13, 15 and 20 K/min, from ambient temperature to 873 K, and these data were analyzed using a non-isothermal model of phase transformation. The activation energy for crystallization and Avrami exponent were determined for each sample. We observed that the crystallization process depends on the role assumed by the TiO₂, a modifier (5 mol%) or former network (10 and 15 mol%). The crystallization process changes from superficial to internal or three-dimensional crystallizations with increasing TiO₂ content.

1. Introduction

TeO₂-based glasses are well known for their remarkable physical properties, potential applications in optics, photonics, optoelectronics, telecommunication and radiation shielding protective glasses [1–10]. Besides, these glasses can be applied in safety devices for the prevention of accidents by means of controlled fragmentation of glass [11]. Meanwhile, to form glass only with TeO₂ under normal synthesizing conditions is a difficult task. Since, the rigidity of the octahedral Te–O polyhedron requires high cooling rates [12–14], the addition of network modifiers facilitate the glass state accomplishment. The action of Na₂O as network modifier in tellurite glasses can decrease the density values and the glass transition temperature (T_g) when using 80TeO₂-20Na₂O composition [15]. Furthermore, the activation energy tends to increase pre-exponentially [11]. On the other hand, the addition of TiO₂ in tellurite glasses increases the thermal stability, which was attributed to the substitution of Te–O–Te by more rigid Te–O–Ti bonds [16].

In a previous work [17], we performed the characterization of the TeO₂-Na₂O-TiO₂ system and we observed that with the increasing the TiO₂ content, the role of this oxide changes from modifier network to network former. In addition, more covalent bonds are formed, strengthening the network connectivity by increasing the Te–O–Ti inter-chain bonds.

Besides, it was important to know the nucleation and kinetic mechanism of crystallization in samples for technological applications and the relation between thermal and crosslinking [18–20]. Since the activation energy and the Avrami exponent of the crystallization are parameters that reflect the crystallization behavior.

The goal of this work is to study the role of Na₂O when replaced by TiO₂ in TeO₂ glass and evaluate the thermal behavior of TeO₂-Na₂O-TiO₂ glasses by using Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements to find: the activation energy of crystallization, the crystallized fraction, and the Avrami exponent when Na₂O is replaced by TiO₂ in the glass system.

2. Materials and methods

The samples were prepared by melting quenching method with the reagents: TeO₂ (Alfa Aesar 99.99%), Na₂O (Sigma-Aldrich 99.5%) and TiO₂ (Synth 99.5%) in the composition: 80TeO₂-(20-x)Na₂O-xTiO₂ with x = 0, 5, 10, 15 and 20 mol%. The mixtures were melted in the ambient atmosphere using a Pt crucible at 1113 K for 30 min. The melt was quenched in a preheated brass mold at a temperature 20 K lower than T_g and submitted to an annealing treatment for 240 min. The obtained samples were labeled according to the composition of the reagents, i.e., TNT 80–20–00 for x = 0 mol%.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) data were obtained with

* Corresponding author at: Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil.
E-mail address: anovatski2@gmail.com (A. Novatski).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119655>

Received 30 June 2019; Received in revised form 23 August 2019; Accepted 26 August 2019

Available online 05 September 2019

0022-3093/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Thermal, structural and optical properties of $\text{TeO}_2\text{--Na}_2\text{O--TiO}_2$ glassy system

Jaqueline Valeski Gunha¹ · Anderson Gonçalves^{1,2} · Aloisi Somer¹ · André Vitor Chaves de Andrade¹ · Daniele Toniolo Dias³ · Andressa Novatski¹

Received: 27 February 2019 / Accepted: 8 May 2019 / Published online: 14 May 2019
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this work, $80\text{TeO}_2\text{--}(20-x)\text{Na}_2\text{O--xTiO}_2$ ($x=0, 5, 10$ and 20) mol% glasses by melting quenching technique were obtained. Density (ρ) and molar volume (V_m) of these glasses have been investigated. The characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared (FTIR) and ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy. As expected, the V_m values decreased with x increasing, exhibiting a density opposite behavior. DSC, FTIR and UV–Vis results indicated that, with the increasing the TiO_2 content, the role of this oxide changes from network modifier to former. In addition, more covalent bonds are formed, reinforcing the network connectivity by increasing the Te–O–Ti inter-chain bounds. These features improved the glassy system thermal and optical properties.

1 Introduction

TeO_2 -based glasses have increasing scientific and technological interest due to wide optical transmission window (0.350 to 5.0 μm), consistent vitreous stability ($\Delta T > 100 \text{ cm}^{-1}$) and low phonon energy (between 600 to 850 cm^{-1}) [1–3]. Additionally, these materials behold density over 4 g/cm^{-3} and linear refractive index higher than 2 [4–6]. These properties allows application for photonics and electronics, such as: optical fiber, amplifiers and sensors [2, 7, 8].

The TeO_2 -glassy is obtained only with ultra-rapid cooling rates [9]. However, the addition of modifier oxides, such as alkali, alkaline earth or transition metal oxides drops the cooling rates to 1 kJ/s , making it possible to obtain these glasses by conventional melt-quenching technique [10–13].

The addition of Na_2O in TeO_2 -based glasses was first reported by Mochida et al. with a range of glass formation between $10 \leq x \leq 46.5$ mol% [11]. The Na_2O oxide plays the

role of network modifier, causing the transformation of the basic structural unit TeO_4 to TeO_{3+1} , breaking the Te–O–Te linkages [14]. Nishida et al. [15] proposed that this transformation occurs due to the change of the glass matrix from a three- or two-dimensional network structure to a lower dimensional one. These structural changes gives rise to consequences on the thermal properties decreasing the vitreous transition temperature (T_g) [3, 16].

On the other hand, TiO_2 is effective in reinforce TeO_2 glass network by the substitutional positioning of Te to Ti site [6, 17, 18]. In addition, the incorporation of this oxide increases third-order optical non-linearities, linear refractive index and thermal stability for systems like $\text{TeO}_2\text{--Li}_2\text{O--TiO}_2$. These features have been attributed to the change in coordination from TeO_3 to TeO_4 units by Te–O–Ti linkages [4, 19–22].

In this sense, the correlation between structural with thermal and optical properties of $\text{TeO}_2\text{--Na}_2\text{O--TiO}_2$ glassy system were investigated, in order to understand the role of TiO_2 into the glass as Na_2O was exchanged for TiO_2 .

2 Materials and methods

The $80\text{TeO}_2\text{--}(20-x)\text{Na}_2\text{O--xTiO}_2$ ($x=0, 5, 10, 15$ and 20 mol%) samples were prepared by means of melt-quenching technique in air atmosphere. The precursors reagents: TeO_2 (Alfa Aesar 99.99%), Na_2O (Sigma-Aldrich 99.5%)

✉ Jaqueline Valeski Gunha
 jaquegunha@gmail.com

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR 84016-210, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

³ Departamento Acadêmico de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, PR 87030-900, Brazil