

DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2008
PRÊMIO ORDEM DOS ENGENHEIROS

VIDROS CERÂMICOS NANOCRISTALINOS TRANSPARENTES

RODRIGO SANTOS, JOÃO BASTOS, LUÍS F. SANTOS*, RUI M. ALMEIDA

Departamento de Engenharia de Materiais/ICEMS, Instituto Superior Técnico/Universidade Técnica de Lisboa,
 Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

*luis.santos@ist.utl.pt

ABSTRACT: Glass ceramics containing nanocrystalline phases that present non-linear optical properties, namely second harmonic generation (SHG), have potential application in photonics, namely in all-optical and electro-optical systems. The goal of this work was the preparation and characterization of glass samples in the system $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}$, as well as the production of transparent, nanocrystalline glass ceramics. The glass samples were prepared and characterized by density, DTA and Raman spectroscopy measurements. An increase in density and a decrease in T_g and $T_g - T_x$ were observed with increasing amount of GeO_2 . Heat treatments were performed and the crystalline phases $\text{K}_{3.8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20.4}$ and $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ were identified and related with the first exothermic peak of the DTA analysis. A germanosilicate composition with 50 mol% of glass former showed good ability to undergo bulk crystallization. In fact, a transparent glass ceramic containing crystal sizes of ~20-25 nm, was obtained.

Keywords: Transparent Glass Ceramics, Niobium Germanosilicate glasses, Bulk Crystallization.

RESUMO: Os vidros cerâmicos que contêm no seu interior nanocristais com propriedades ópticas não lineares, nomeadamente a geração de segundos harmónicos (SHG), têm um enorme potencial de aplicação na área da fotónica, podendo integrar sistemas ópticos e optoelectrónicos. Com este trabalho, pretendeu-se preparar e caracterizar amostras vítreas no sistema $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}$ e produzir vidros cerâmicos transparentes nanocristalinos a partir daquelas, privilegiando a cristalização em volume.

Prepararam-se amostras vítreas no sistema estudado, tendo-se verificado um aumento da densidade e uma diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento do teor em GeO_2 . Tratamentos térmicos efectuados às amostras preparadas permitiram identificar as fases cristalinas $\text{K}_{3.8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20.4}$ e $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ como sendo as fases correspondentes aos primeiros picos de cristalização obtidos por DTA. Um germanosilicato com 50 mol% de formador de vidro revelou capacidade para promover cristalização em volume. De facto, obteve-se um vidro cerâmico transparente com tamanho de cristais de ~20-25 nm.

Palavras chave: Vidros Cerâmicos Transparentes, Germanosilicatos de Nióbio, Cristalização em Volume..

1. INTRODUÇÃO

1.1 O que é um Vidro?

Um vidro é um sólido não cristalino caracterizado por uma ordem estrutural a curta distância e desordem a longa distância, sendo, portanto, um material isotrópico que apresenta centro de simetria macroscópico. Os vidros inorgânicos são geralmente preparados por fusão e arrefecimento [1], mas podem também ser obtido através de outras técnicas como, por exemplo, sol-gel ou deposição em fase gasosa [2]. A Figura 1, que representa a variação de volume com a temperatura de um líquido formador de vidro e indica algumas das temperaturas características, relaciona os estados líquido, cristalino e vítreo de um material. Considerando um pequeno volume de

material fundido a alta temperatura, representado pelo ponto “a” na Figura 1, este irá sofrer uma contracção durante o seu arrefecimento seguindo um caminho definido por “abc” no diagrama abaixo representado. O ponto “b” corresponde a T_m (“melting temperature”), a temperatura de fusão do cristal. A esta temperatura, uma quantidade infinitamente pequena de cristais embrionários está em equilíbrio termodinâmico com o líquido. No entanto, para que haja um nível perceptível de cristalização é necessário que alguma quantidade de líquido seja sobre-arrefecido até ao ponto “c”, abaixo de T_m . A cristalização do material só poderá ocorrer se existir um número suficientemente grande de núcleos e se houver uma taxa de crescimento de grão suficientemente elevada. Durante a cristalização ocorre, geralmente, uma contracção em volume do material, pelo que, ao longo do arrefecimento, os cristais formados seguem a linha definida

por “de” no diagrama Volume-Temperatura (Figura 1). Se não ocorrer cristalização abaixo de T_m (tipicamente devido a uma velocidade de arrefecimento elevada), o líquido irá seguir o caminho definido por “bcf” passando pelo estado de líquido sobre-arrefecido. O volume, no entanto, irá diminuir continuamente, como resultado de um arranjo estrutural do líquido para um estado de menor energia provocado pela diminuição de temperatura.

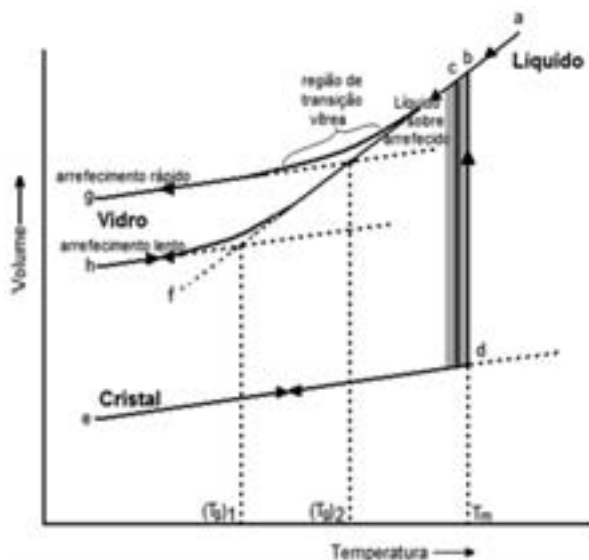


Fig. 1. Diagrama Volume-Temperatura para um líquido formador de vidro. Adaptado de [2].

Com o arrefecimento, as espécies moleculares tornam-se cada vez menos móveis, aumentando rapidamente a viscosidade do sistema. Quando se atinge uma viscosidade suficientemente elevada, os grupos moleculares já não se conseguem reorganizar para alcançar o volume característico daquela temperatura. Então o material deixará de seguir a linha “bcf” e tomará gradualmente uma direcção que irá tender para o declive da linha “de”, terminando no ponto “g”, quando arrefecido rapidamente, ou no ponto “h”, quando arrefecido mais lentamente. Quando o material atinge a zona de baixas temperaturas dos percursos “bcg” ou “bch”, comporta-se essencialmente como um sólido, que está então no estado vítreo.

A curva que une os pontos correspondentes ao estado de líquido sobre-arrefecido até ao estado em que o material se começa a comportar como um sólido é denominada a *região de transição vítrea*. De salientar que a transição para o estado vítreo não ocorre para uma única temperatura bem definida, mas sim para uma gama de temperaturas, em função da velocidade de arrefecimento imposta [2]. No entanto, é comum associar uma temperatura de transição vítrea T_g , como medida de caracterização do próprio vidro, correspondendo a uma viscosidade aproximadamente igual a 10^{12} Pa.s.

1.2 Vidros Cerâmicos

Vidros cerâmicos são sólidos policristalinos que contêm uma fase vítrea, preparados a partir da fusão e arrefecimento de um vidro precursor, sendo posteriormente sujeitos a

uma cristalização controlada. O conceito de cristalização controlada do vidro designa a precipitação de uma fase cristalina a partir da fase vítrea (que pode ser equiparada a uma matriz, tomando como analogia um material compósito), na forma de pequenos cristais, onde o número de cristais, a sua taxa de crescimento e o seu tamanho final são controlados mediante tratamento térmico adequado [3]. De uma forma geral, a cristalização deve ser evitada no fabrico de um vidro, uma vez que provoca uma diminuição na sua transparência. No entanto, a cristalização controlada de vidros permite obter melhorias quanto às propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas e ópticas em relação ao vidro precursor [4].

Para que ocorra cristalização num vidro, de modo a obter-se um vidro cerâmico, é necessário que se forme, numa primeira fase, uma quantidade significativa de núcleos, seguida de uma fase de crescimento de cristal [2]. Um núcleo é a forma mais incipiente de um cristal. Nesta fase já existe um ordenamento atómico, mas não existe uma direcção preferencial de crescimento dos planos atómicos. A nucleação ocorre porque os átomos estão constantemente em vibração e em movimento como resultado da energia térmica existente no sistema. Se cada vibração atómica permitisse que um átomo se juntasse a um núcleo, a taxa de nucleação I , seria dada por $n_{at} \nu$ por unidade de volume e por segundo, onde n_{at} é o número de átomos (por unidade de volume) e ν é a frequência de vibração atómica. No entanto, existem duas barreiras para a nucleação. A primeira é a *barreira cinética*, ΔE_D , que corresponde à energia de “activação” necessária para que um átomo atravessasse a interface líquido-núcleo, envolvendo a possível quebra de ligações com os vizinhos mais próximos e uma reorganização numa estrutura mais ordenada à superfície do núcleo. A segunda é a *barreira termodinâmica*, W , que corresponde à variação da energia livre da rede no sistema depois da formação do núcleo. Cada uma destas barreiras introduz um factor de probabilidade de Boltzmann à taxa máxima total, $n_{at} \nu$. Ou seja, I é dada por [2]:

$$I = n_{at} \nu \cdot e^{-\frac{NW}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_D}{RT}} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde N é o número de Avogadro, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

Podem ser definidos dois tipos de nucleação:

1. **Nucleação homogénea:** a diminuição da energia livre da rede ocorre através do ordenamento dos átomos no interior da matriz, onde a probabilidade de agrupamento dos átomos é igual em todo o material
2. **Nucleação heterogénea:** a nucleação ocorre com maior probabilidade em superfícies pré-existentes, ou junto de agentes nucleantes ou impurezas.

Segundo Strnad [3], para uma boa preparação de um vidro cerâmico deve assegurar-se a formação de um número suficientemente grande de núcleos a partir dos quais possa crescer a fase cristalina no seio da matriz vítrea, sendo que estes núcleos devem desenvolver-se uniformemente no interior de todo o vidro e crescer continuamente com o aumento da temperatura, até que a fase cristalina ocupe entre 50 e 100 por

cento do volume de vidro inicial. No entanto, neste trabalho, para qualquer percentagem em volume ocupado pela fase cristalina, considerar-se-á sempre que se está em presença de um vidro cerâmico.

Um vidro cerâmico é, inicialmente, preparado como um vidro normal, ou seja através de um arrefecimento rápido de um fundido, tipicamente de óxidos inorgânicos com uma composição formadora de vidro, até uma temperatura inferior à das zonas de nucleação e crescimento, para que se evite cristalização não controlada.

Na etapa de ceramização, promove-se a nucleação de fases cristalinas no interior do vidro. Este processo de cristalização deve ser controlado e pode ser realizado de duas formas: através de um *tratamento térmico de dois passos*; ou de um *passo único*.

Utilizando um tratamento térmico de dois passos, a cristalização pode ser completamente controlada se as curvas das taxas de nucleação e crescimento estiverem separadas, ou seja, se a diferença de temperaturas T_3-T_2 da Figura 2a) for muito pequena ou negativa [3]. Desta forma é realizado um primeiro patamar a uma temperatura entre T_1 e T_2 , tendo como objectivo a nucleação da fase cristalina. Após algum tempo neste patamar, a temperatura é aumentada até à temperatura de cristalização, entre T_3 e T_4 , onde se completa o processo de cristalização do vidro cerâmico.

O método de tratamento térmico num passo único (que foi o método utilizado neste trabalho para promover a cristalização das amostras estudadas) é utilizado quando a nucleação ocorre de forma simultânea com a cristalização, quando já existem alguns núcleos originados durante o processo de arrefecimento, ou durante o aquecimento até à temperatura a que é realizada a cristalização. A diferença entre os procedimentos utilizados em cada um dos métodos anteriormente descritos está ilustrada na Figura 2b). Finda a etapa de ceramização, já se pode considerar o produto final como um vidro cerâmico. Resumindo, um vidro cerâmico pode ser obtido pela formação de um vidro, seguida de um tratamento térmico controlado que origina, de preferência, grãos pequenos, com as propriedades desejadas [3].

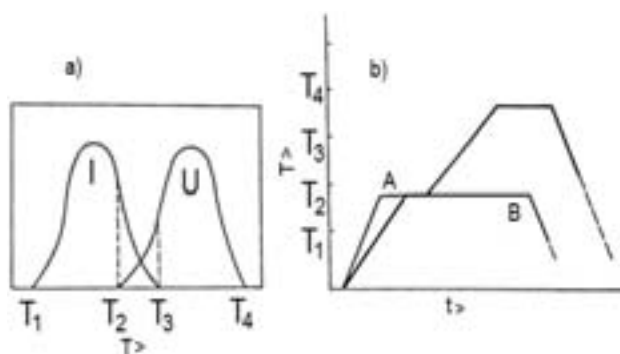


Fig. 2. a) Representação das taxas de nucleação (I) e de crescimento (U) com a temperatura; b) Comparação entre os métodos de tratamento térmico de dois passos (A) e de um único passo (B). Adaptado de [3].

1.3 Propriedades Ópticas

1.3.1 Efeitos Ópticos Não-Lineares

A interação da luz com materiais transparentes envolve a polarização electrónica pelo campo eléctrico da luz. Para feixes de luz de intensidade normal, a polarização, P , depende linearmente do campo eléctrico, E [5]:

$$P = \epsilon\chi E \quad (\text{Eq. 2})$$

onde ϵ é a permissividade do meio e χ é a susceptibilidade dieléctrica do material. No entanto, no caso mais geral, a polarização pode ser descrita como uma série [5]:

$$P = \epsilon\chi^{(1)} E + \epsilon\chi^{(2)} E^2 + \epsilon\chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (\text{Eq. 3})$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade dieléctrica linear, $\chi^{(2)}$ é a susceptibilidade dieléctrica de segunda ordem, $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade dieléctrica de terceira ordem, e assim sucessivamente, deixando a polarização de ter uma simples relação linear com o campo eléctrico.

Os termos não-lineares são desprezáveis para todos os materiais quando se considera a sua interacção com luz de baixa intensidade, mas com o aparecimento dos lasers tornou-se possível trabalhar com campos eléctricos suficientemente elevados para se ter em consideração os termos não-lineares da série. No entanto, estes termos apenas se tornam suficientemente elevados e relevantes em alguns materiais e, em geral, são tanto menores quanto maior a sua ordem na série, pelo que o termo $\chi^{(2)}$ acaba por ser o termo não-linear mais importante. Contudo, a simetria estrutural é de grande importância e, para materiais centro-simétricos, apenas os termos de ordem ímpar são diferentes de zero. Desta forma, sendo o vidro um material isotrópico, também não irá apresentar $\chi^{(2)}$ [5]. No entanto é possível, através de tratamentos térmicos adequados, promover o crescimento de cristais nanométricos de fases ferroeléctricas ou outras fases altamente polarizáveis no interior da matriz vítrea [1].

As propriedades ópticas não-lineares dos vidros tornaram-se recentemente um foco de interesse científico e tecnológico. Estas propriedades não-lineares incluem a geração de segundos e terceiros harmónicos (SHG e THG, respectivamente) [6]. Na literatura encontram-se diversos trabalhos na área da nanocristalização de vidros com vista à obtenção de fases cristalinas exibindo SHG, através da utilização de tratamentos térmicos conducentes a uma cristalização interna da matriz vítrea [7-14]. Na presença destas fases cristalinas sem inversão de simetria ou cristais não centro-simétricos, o termo de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, é diferente de zero e estes materiais são tipicamente chamados de materiais para óptica não-linear. Os termos não-lineares da equação de polarização permitem que os fotões se adicionem ou subtraíam de formas específicas. Por exemplo, se um cristal é irradiado por um feixe laser caracterizado pela presença de duas frequências angulares ω_1 e ω_2 , todo o conjunto de frequências $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1-\omega_2$ e $\omega_1+\omega_2$ pode ser produzido. É a produção da frequência $2\omega_1$, o segundo harmónico, a partir de uma frequência de entrada ω_1 , que se

designa por geração de segundos harmônicos [5]. A Figura 3 ilustra o fenómeno da duplicação de frequência num material com propriedades ópticas não-lineares quando este é irradiado por um feixe de luz com uma frequência genérica, ω .

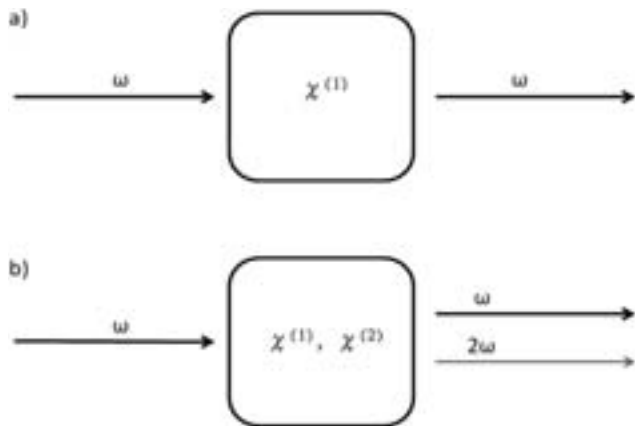


Fig. 3. Efeitos ópticos lineares e não-lineares. a) os feixes de entrada e de saída têm a mesma frequência (efeito óptico linear); b) além do efeito óptico linear, existe a presença de SHG (efeito óptico não linear). Adaptado de [15].

1.3.2 Transmissão Óptica de Vidros Cerâmicos

Sendo o objectivo deste estudo a obtenção de vidros cerâmicos com capacidade de SHG, torna-se desejável que o percurso óptico seja facilmente identificado, pelo que é fundamental obter vidros cerâmicos nanoestruturados *transparentes*, sendo de todo o interesse averiguar as condições que tornam possível a existência de uma elevada transmissão óptica num vidro cerâmico.

De uma forma geral, um material é tanto mais transparente quanto menor for a sua dispersão óptica e quanto menor for a absorção iónica/atómica. A baixa dispersão óptica é a condição mais difícil de satisfazer, mas pode ser conseguida obedecendo a dois critérios. O primeiro critério é satisfeito quando os índices de refração das fases cristalinas e do vidro são próximos e quando os cristais têm baixa *birefringência*¹. Um dos vidros cerâmicos encontrados na literatura que obedece a este critério é o formado no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-ZrO}_2$, em que, apesar das dimensões dos seus cristais (podem ir até $\sim 10\mu\text{m}$), mantém uma elevada transmissão óptica.

O segundo critério para a baixa dispersão é satisfeito quando as dimensões dos cristais são muito inferiores às do comprimento de onda da luz. Dentro desta condição existem duas situações. Uma envolve centros de dispersão independentes que se encontram afastados uns dos outros e obedecem ao modelo de Rayleigh-Gans [16]. Neste caso, σ_p , a turbidez total ou atenuação devida à dispersão, é dada por:

$$\sigma_p \approx \frac{2}{3} d_{par} V_{par} k^4 r^3 (n_c \Delta n)^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

¹ A *birefringência* é a diferença entre os valores dos *índices de refração principais* de um cristal. Este fenómeno observa-se, tipicamente em cristais com estruturas não cúbicas, onde o índice de refração varia com as suas direcções principais.

onde d_{par} é a densidade de partículas, V_{par} é o volume da partícula, r é o raio da partícula, $k = 2\pi/\lambda$ (onde λ é o comprimento de onda da radiação), n_c é o índice de refração do cristal e Δn é a diferença de índices de refração entre o cristal e o vidro. Para efeitos práticos, a transparência é obtida, neste caso, para um raio de partícula até 15 nm e uma diferença de índices de refração até 0.1 entre os cristais e o vidro.

Outro modelo de dispersão envolve pequenas partículas que se encontram distribuídas de uma forma menos espaçada. Este modelo é válido para uma distância entre partículas que pode ir de 1 a 6 raios de partícula. Nestas condições, foi desenvolvido um modelo por Andreev [17] e Hopper [18] que descreve um efeito de compensação originado por campos interferentes de partículas isoladas. A fórmula dada por Hopper para a turbidez é a seguinte:

$$\sigma_c \approx \left[\left(\frac{2}{3} \times 10^{-3} \right) k^4 \Gamma^3 \right] (n_c \Delta n)^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

onde Γ é dado por $r + W/2$ em que W é o espaçamento entre partículas. Neste caso considera-se que se obtêm transparência para tamanhos de partícula inferiores a 30 nm e diferenças de índice de refração que podem ir até 0.3 [16].

1.4 Revisão Bibliográfica

1.4.1 Vidros Cerâmicos no Sistema $(\text{SiO}_2\text{-GeO}_2)\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$

Como foi visto anteriormente, os vidros cerâmicos podem ser definidos como uma classe de materiais cerâmicos policristalinos, onde, dependendo da matriz vítrea e das fases cristalinas presentes, se podem obter materiais com propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas e ópticas optimizadas [4]. Neste sentido, o interesse no desenvolvimento de vidros cerâmicos contendo fases cristalinas com propriedades ópticas não lineares tem vindo a crescer nas últimas décadas devido ao seu enorme potencial de aplicação na área da fotónica, podendo integrar sistemas ópticos e optoelectrónicos, como guias de onda, conversores de comprimento de onda, ou interruptores ópticos [7, 10, 11, 13]. A fotónica pode ser definida como a tecnologia de transferência de dados por meio da luz e os materiais para óptica não-linear estão na base desta tecnologia, sendo por isso de extrema importância o estudo aprofundado deste tipo de materiais. Desta forma, vários foram os sistemas vítreos estudados nos quais se induziu a formação de fases cristalinas, com vista a optimizar a precipitação controlada da fase pretendida e a transparência óptica do material. De facto, a transparência óptica dos sistemas preparados é muito importante para a observação dos fenómenos electro-ópticos [19], sendo que a produção de vidros cerâmicos transparentes requer uma boa escolha da matriz vítrea e que a fase cristalina seja apenas precipitada através de cristalização devida a tratamentos térmicos controlados [10]. No processo de cristalização, a obtenção de nanoestruturas tais como nanocristais no interior do vidro é de extrema importância no desenvolvimento de dispositivos para fotónica a uma escala nanométrica [20]. Nomeadamente

os sistemas $\text{SiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$, $\text{GeO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$ e $(\text{SiO}_2\cdot\text{GeO}_2)\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$ têm vindo a ser estudados por diversos autores [9-12, 19, 21-23], tendo-se já conseguido obter vidros cerâmicos transparentes com valores de geração de segundos harmônicos nos sistemas $\text{SiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$ [21] e $\text{GeO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$ [23]. Uma das particularidades destes sistemas é a sua grande região de formação de vidro que, no caso do sistema $\text{SiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$, se pode estender até 20 mol% de SiO_2 [19, 24], aproveitando o facto de o óxido de nióbio (Nb_2O_5) poder actuar como modificador ou como formador de vidro, sendo considerado um formador de rede intermédio. Aliás, o número de coordenação do nióbio aumenta de 4 para 6 com o aumento da sua concentração, formando uma rede tridimensional de octaedros, que se liga aos tetraedros SiO_4 e/ou GeO_4 na estrutura do vidro, podendo mesmo substituí-los para concentrações elevadas [19, 25]. Atendendo ao sistema vítreo em estudo no presente trabalho, foi recolhida informação quanto a alguns sistemas já estudados recentemente, cujas composições incluem pelo menos dois dos quatro constituintes utilizados nas composições vítreas deste trabalho, estando esta informação compilada na Tabela 1, onde se pode verificar a ocorrência dos valores de SHG superiores para composições do sistema $\text{SiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$, sendo que, no entanto, os valores mais elevados foram obtidos em amostras cristalizadas não transparentes. Desta forma, pretende-se, com a adição de GeO_2 , conjugar estas propriedades com a boa capacidade que os vidros de germanatos têm para gerar vidros cerâmicos transparentes [11-13, 23, 26, 27].

1.4.2 Fases Cristalinas

Para a obtenção de vidros cerâmicos, pressupõe-se a formação de uma ou mais fases cristalinas no interior de um vidro. Segundo vários autores (ver Tabela 1), as fases cristalinas geralmente observadas no sistema em estudo ($\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{O}$) são $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$, KNbSi_2O_7 , KNbO_3 e $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Sendo assim, será feita uma breve descrição destas fases cristalinas, onde serão incluídas as propriedades mais relevantes e as suas estruturas.

1.4.2.1 $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$

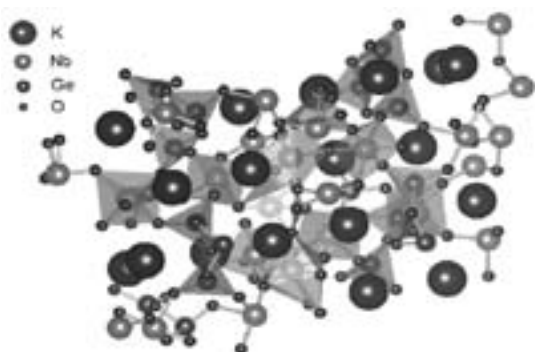


Fig. 4. Estrutura da fase $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$, obtida através de simulação com o software VENUS [29].

A fase $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$ cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $\text{Pbc}2_1$ (Nº PDF: 77-963) [28], que corresponde a uma estrutura sem centro de simetria e por isso, à partida, deverá apresentar geração de segundos harmônicos [23].

Segundo Komatsu et al. [11], esta é a fase de equilíbrio para o sistema $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{GeO}_2$ com uma relação de formador/modificador no intervalo (60-40)/(40-60), coincidente com o intervalo considerado para este estudo, e cristaliza a temperaturas que rondam os 650-750 °C. Segundo os mesmos autores, esta fase apresenta uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 0.7064$, $b = 1.2177$, $c = 2.2113$ nm. A estrutura desta fase consiste em anéis tetraédricos com três membros formados por tetraedros de GeO_4 , octaedros de NbO_6 ligados a anéis Ge_3O_9 e octaedros de NbO_6 ligados a outros octaedros de NbO_6 [12]. Deve ainda salientar-se que os tetraedros de Ge_3O_9 estão ligeiramente distorcidos e que existem cinco tipos diferentes de octaedros de NbO_6 . Na Figura 4 apresenta-se uma simulação desta estrutura, obtida com o software VENUS [29].

1.4.2.2 $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Esta fase cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial $\text{P}\bar{6}2\text{c}$ (PDF Nº 44-0656). A sua estrutura é constituída por um arranjo tridimensional de tetraedros de SiO_4 e octaedros de NbO_6 e pode ser descrita como uma sucessão de planos (001) [22]. Sobre estes planos assentam as faces triangulares equiláteras dos tetraedros de Si_2O_7 , apontando alternadamente para cima ou para baixo, dispondo-se segundo uma geometria hexagonal. Cada vértice destas faces liga-se a um grupo Nb_3O_{15} composto por três octaedros. A sobreposição destes planos (001) produz a formação de colunas $(\text{Nb}_3\text{O}_{12})_\infty$ orientadas segundo a direcção [001] e ligadas entre si através de grupos Si_2O_7 . Esta sucessão de planos evidencia a existência de dois tipos de canais, um de secção triangular e outro de secção pentagonal, sendo este último o local onde se situam os átomos de potássio. A ausência de centro de simetria desta fase deve-se à alternância de ligações curtas e longas de Nb-O que dá origem a uma distorção dos octaedros ao longo das cadeias de NbO_6 [1]. Esta fase apresenta uma temperatura de cristalização (T_p) de 730 °C e um valor de SHG de ~ 0.5 – tendo como referência um cristal de quartzo (valores obtidos para a cristalização de um vidro com a composição estequiométrica desta fase) [10].

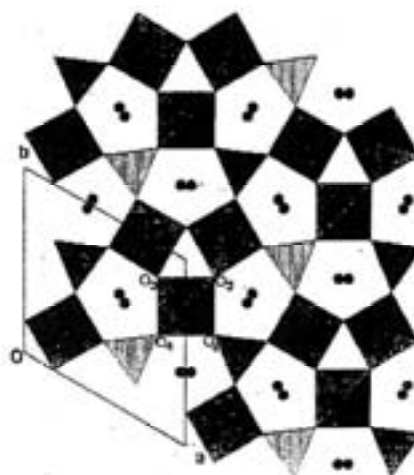


Fig. 5. Estrutura da fase cristalina $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Projecção segundo as faces dos tetraedros de SiO_4 e ao longo do corte equatorial dos octaedros de NbO_6 . Adaptado de [1].

1.4.2.3 KNbSi₂O₇

A fase KNbSi₂O₇ (Figura 6) cristaliza no sistema tetragonal, grupo espacial *P4bm* (PDF N° 45-0321).

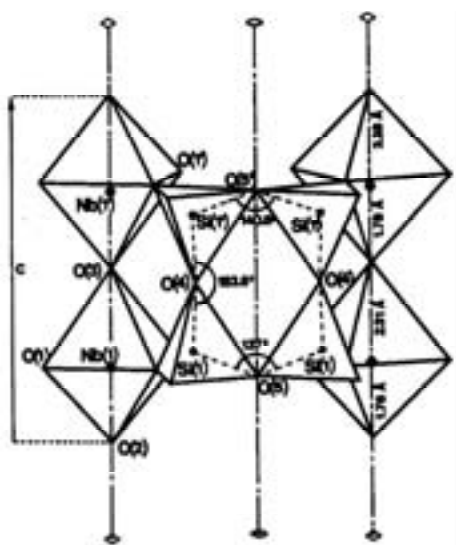


Fig. 6. Estrutura da fase KNbSi₂O₇ observada segundo a direção [110]. Adaptado de [1].

Esta estrutura é constituída por cadeias de NbO₆ que partilham vértices dispostos paralelamente aos eixos dos octaedros. As cadeias estão ligadas entre si por anéis de quatro membros Si₄O₁₂ onde cada octaedro de NbO₆ partilha quatro dos seus vértices com tetraedros de SiO₄ pertencentes a quatro anéis de Si₄O₁₂ diferentes. No anel de Si₄O₁₂ cada um dos oito vértices que apontam para fora ligam-se com um octaedro de NbO₆ diferente, fazendo com que cada anel se ligue a quatro cadeias de octaedros diferentes, resultando daí uma rede tridimensional. Este arranjo delimita canais que se estendem através da estrutura segundo a direção [001] e sobre os quais se dispõem os átomos de potássio. No interior de cada octaedro, os átomos de nióbio estão desviados do centro entre 0.25 e 0.28 Å, dando lugar a alternância de ligações Nb-O curtas e longas ao longo dos eixos paralelos aos eixos dos octaedros de NbO₆. As restantes quatro ligações são equivalentes no interior de cada octaedro. O anel de quatro membros Si₄O₁₂ pode ser descrito como uma associação de dois grupos Si₂O₇ [1].

Esta fase apresenta um ponto de fusão de 1180°C e valores de SHG relativos de 600 (tendo como referência quartzo cristalino) [30].

Tabela 1. Alguns sistemas de germanosilicatos de nióbio e respectivas propriedades, fases cristalinas, obtidas por tratamentos térmicos, presentes em cada um dos sistemas.

Sistema	Composição	Fonte	SHG*	T _g	T _x	T _p	T _m	Fases Cristalinas
<i>Si.Nb.K</i>	52Si-24Nb-24K	[22]		688				K ₃ Nb ₃ Si ₂ O ₁₃ , KNbSi ₂ O ₇
	50Si-27Nb-23K		684					
	50Si-23Nb-27K		674					
<i>Si.Nb.K</i>	20Si-40Nb-40K	[10]	235 ^b	567		626		KNbO ₃ , K ₃ Nb ₃ Si ₂ O ₁₃ , KNbSi ₂ O ₇
	25Si-37.5Nb-37.5K		58 ^b	587		672		
	33.4Si-33.3Nb-33.3K			611		708		
	40Si-30Nb-30K		0.5 ^b	634		730		
	50Si-25Nb-25K		1.7 ^b	672		784		
	60Si-20Nb-20K		69 ^b	704		861		
	66.7Si-16.6Nb-16.6K		300 ^b	707				
	40Si-20Nb-40K		54 ^b	545				
	35Si-25Nb-40K		20 ^b	551		693		
30Si-25Nb-45K		512		589				
<i>Si.Nb.K</i>	66.6Si-16.7Nb-16.7K	[9, 21]	0.08 ^a	733				KNbSi ₂ O ₇
	63.6Si-18.2Nb-18.2K		0.6 ^a	724				
	60Si-20Nb-20K		0.8 ^a	721				
	55.6Si-22.2Nb-22.2K		0.9 ^a	705				
50Si-25Nb-25K	1.2 ^a	688						
<i>Si.Nb.K</i>	40Si-30Nb-30K	[31]		657			K ₃ Nb ₃ Si ₂ O ₁₃	
	60Ge-20Nb-20K			625	732			
<i>Ge.Nb.K</i>	50Ge-20Nb-30K	[11, 23]		592	692			K _{3,8} Nb ₅ Ge ₃ O _{20,4}
	50Ge-25Nb-25K		~0.01 ^c	622	668			
	50Ge-30Nb-20K			627	697			
	40Ge-30Nb-30K			612	653			
<i>Si.Ge.Nb.K</i>	50Ge-25Nb-25K	[12]		619		679		K _{3,8} Nb ₅ Ge ₃ O _{20,4} , K _{3,8} Nb ₅ (Ge ₂ Si) ₃ O _{20,4}
	25Si-25Ge-25Nb-25K			655		720		
	50Si-25Nb-25K			670		761		

* Intensidade de SHG, I_{2ω}/I_{2ω}(α-quartzo).

^a Valores de SHG medidos em amostras cristalizadas transparentes.

^b Valores de SHG medidos para amostras cristalizadas não transparentes.

^c Valores de SHG medidos em amostras cristalizadas transparentes com aplicação de campo eléctrico externo variável

Legenda: Nb-Nb₂O₅, Si-SiO₂, K-K₂O, Ge-GeO₂.

Tabela 2. Composições das amostras estudadas, temperaturas às quais se realizaram as várias fusões das amostras, densidades, temperaturas características e temperaturas a que se realizaram os tratamentos térmicos.

Amostra	Composição (mol %)				T_m (°C)	Densidade, ρ (g/cm ³)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	$T_{H,T}$ (°C)
	GeO ₂	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	K ₂ O								
1	50	0	25	25	1200	3,831	624	662	675	--	38	900
2	40	10	25	25	1200	3,683	638	681	693	--	43	770
3	30	20	25	25	1250	3,596	645	699	715	953	54	900
4	20	30	25	25	1300	3,557	654	713	730	914	59	900
5	10	40	25	25	1450	3,444	659	731	749	920	72	900
6	0	50	25	25	1450	3,340	671	749	766	952	78	900

1.4.2.4 KNbO₃

A fase cristalina KNbO₃ cristaliza numa estrutura do tipo *perovskite*, grupo espacial *4mm* (PDF N° 9-156). A sua estrutura baseia-se no arranjo de octaedros de NbO₆ ligeiramente distorcidos em relação a uma estrutura perfeita do tipo *perovskite* [32]. Segundo Tanaka *et al.* [10], no sistema SiO₂:Nb₂O₅:K₂O, a fase KNbO₃ apenas cristaliza para composições com elevado teor de K₂O (superior a 40 mol%), sendo necessários tratamentos térmicos a 820°C (para uma composição de 40SiO₂.20Nb₂O₅.40K₂O).

Esta fase tem propriedades ferroelétricas e apresenta um valor de SHG relativo de 2400 (tendo como referência o cristal de quartzo), o seu ponto de fusão ocorre a 1234°C [30].

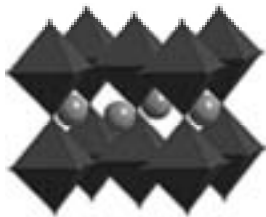


Fig. 7. Estrutura da fase cristalina KNbO₃. Adaptado de [33].

2. DETALHES EXPERIMENTAIS

2.1 Preparação das Amostras Vítreas

As amostras vítreas correspondentes às composições indicadas na Tabela 2 foram preparadas a partir dos reagentes em pó K₂CO₃, SiO₂, Nb₂O₅, GeO₂, todos com grau de pureza superior a 99,9%. A pesagem dos reagentes foi efectuada numa balança analítica, com uma precisão de 0,0001g, passando de seguida por uma etapa de secagem numa estufa a 100°C. A fusão das amostras realizou-se em cadinhos de platina, envolvendo três patamares de temperatura. O primeiro patamar, a 400°C durante ~ 30 minutos, com o objectivo de pré-aquecer a carga e remover a água ainda presente na mistura dos reagentes. Um segundo patamar, a cerca de 800°C, como forma de remover o CO₂ libertado pela decomposição do K₂CO₃ com duração de aproximadamente 40 minutos. Por fim, foi realizado um último patamar cuja temperatura dependeu da composição da amostra e tinha como objectivo a sua fusão,

tendo uma duração de aproximadamente 50 minutos. Após a fusão, as amostras foram vazadas em placas de grafite pré-aquecidas para reduzir o choque térmico. Os valores para as temperaturas a que se realizaram as fusões das amostras (T_m) estão indicados na Tabela 2. As amostras vítreas obtidas estão representadas na Figura 8, revelando um elevado grau de transparência e apresentando tonalidades que vão desde o incolor ao ligeiramente amarelado.

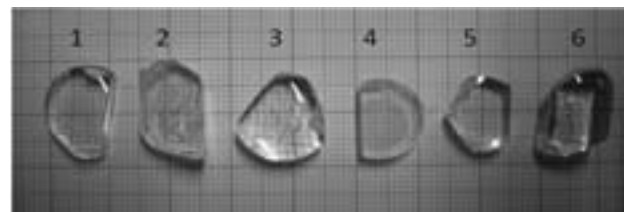


Fig. 8. Aspecto final das amostras vítreas obtidas.

2.2 Preparação dos Padrões das Fases Cristalinas

Foram preparadas as fases cristalinas anteriormente descritas, por serem aquelas que, para o sistema estudado, se poderão formar dentro da gama de composições estudada, estando as mesmas indicadas na Tabela 3. Todos os padrões foram preparados a partir da fusão de misturas de GeO₂, SiO₂, Nb₂O₅ e K₂CO₃, vazamento e cristalização de acordo com as estequiometrias indicadas na Tabela 3, dependendo a duração e temperatura do tratamento de cristalização, da composição da fase cristalina a obter. Para todos os padrões foram preparadas amostras com cerca de 6g.

2.3 Método de Arquimedes

O método de Arquimedes permite determinar a densidade de sólidos de uma forma simples e rápida. Utilizou-se uma balança Metler, tendo-se utilizado tolueno (densidade, ρ_L de 0,87 g/cm³) como líquido de referência. Neste método, a densidade das amostras é determinada através das suas pesagens em ar e quando imersas no líquido, segundo a fórmula:

$$\rho_{amostra} = \rho_L \left(\frac{A}{A - P} \right) \tag{Eq. 6}$$

onde $\rho_{amostra}$ é a densidade da amostra medida experimentalmente, A é o peso da amostra ao ar e P é o peso da amostra imersa no líquido de referência.

2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os ensaios de DTA foram realizados num TG-DTA-DSC LabSys da SETARAM com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min no intervalo de temperaturas entre 30°C e 1050°C, sob atmosfera de ar e utilizando como amostra de referência um cadinho de alumina. As amostras ensaiadas tinham uma massa de ~ 125 a 165 mg.

2.5 Espectroscopia de Raman

Na realização deste trabalho, os espectros foram obtidos à temperatura ambiente com um sistema de Raman com duplo monocromador (Spex 1403), um laser de Árgon ionizado com $\lambda = 514.5$ nm, com uma potência de saída de 1 W e um detector fotomultiplicador (Hamamtsu R928); foi utilizada uma resolução de 4 cm⁻¹ e 1 segundo de tempo de integração numa geometria de 90° na configuração HH, com uma precisão de ± 2 cm⁻¹.

Tabela 3. Fases cristalinas preparadas

	Composição (% mol)				Tratamento
	GeO ₂	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	K ₂ O	
<i>K₃Nb₃Si₂O₁₃</i>	0	40	30	30	1050°C - 2h
<i>K_{3,8}Nb₅Ge₃O_{20,4}</i>	40,54	0	33,78	25,68	925°C - 6h
<i>KNbSi₂O₇</i>	0	66,7	16,7	16,7	1100°C - 36h
<i>KNbO₃</i>	0	0	50	50	900°C - 2h

2.6 Difracção de Raios-X (XRD)

Os ensaios de XRD foram realizados em amostras em pó num equipamento Philips X'PERT APD, para 2 θ entre 10° e 100°, com um incremento angular de 0,04° e um tempo de medida de 1,6 segundos para cada ângulo.

2.7 Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

As imagens da microestrutura do vidro cerâmico produzido foram obtidas num TEM Hitachi H-8100, com uma tensão de 200 kV.

2.8 Elipsometria

Os ensaios de elipsometria foram realizados num elipsómetro UVISEL Horiba- Jobin Yvon na gama de 250 a 1200 nm. Toda a simulação e ajuste dos modelos foram realizados pelo software do equipamento (*DeltaPsi2*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Densidade

Através da Figura 9 é possível verificar que a substituição de GeO₂ por SiO₂ no sistema estudado provoca uma diminuição da densidade das amostras vítreas, o que vai ao encontro dos

resultados esperados [12, 25], uma vez que a densidade da sílica é inferior à da germânia.

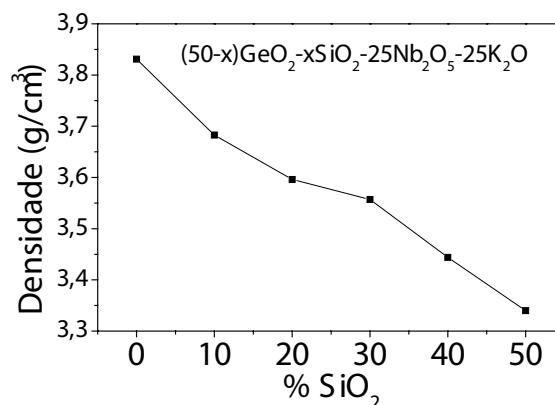


Fig. 9. Densidades obtidas para as amostras vítreas estudadas.

3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Realizaram-se ensaios de DTA para a determinação das temperaturas características das amostras estudadas, estando os resultados obtidos representados na Figura 10 e a informação complementar indicada na Tabela 2. Verifica-se que o aumento do teor de SiO₂ provoca um aumento tanto de T_g como de T_x , aumentando também o índice de estabilidade do vidro ($T_x - T_g$). Segundo Tanaka et al. [10], a substituição de Nb₂O₅ por SiO₂ provoca um comportamento semelhante, justificado através da maior força das ligações Si-O em relação às ligações Nb-O. Da mesma forma, o aumento de T_g e de $T_x - T_g$ com a substituição de GeO₂ por SiO₂ neste estudo pode ser justificado pela maior força das ligações Si-O em relação às ligações Ge-O.

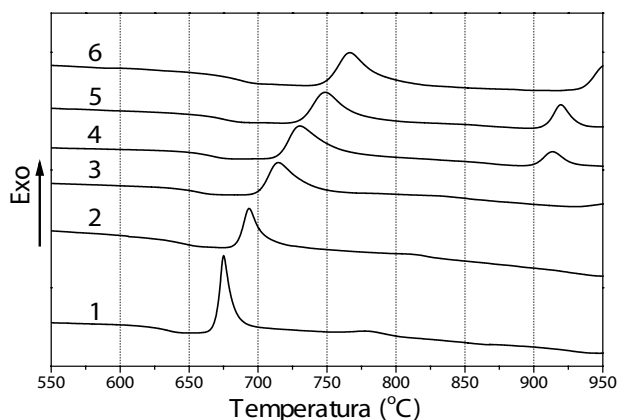


Fig. 10. Resultados de DTA obtidos para as amostras em pó da série 1..

3.3 Análise Estrutural

3.3.1 Espectroscopia de Raman

Foram obtidos os espectros de Raman das amostras vítreas no sistema estudado ((50-x)GeO₂·xSiO₂·25Nb₂O₅·25K₂O), estando os mesmos representados na Figura 11.

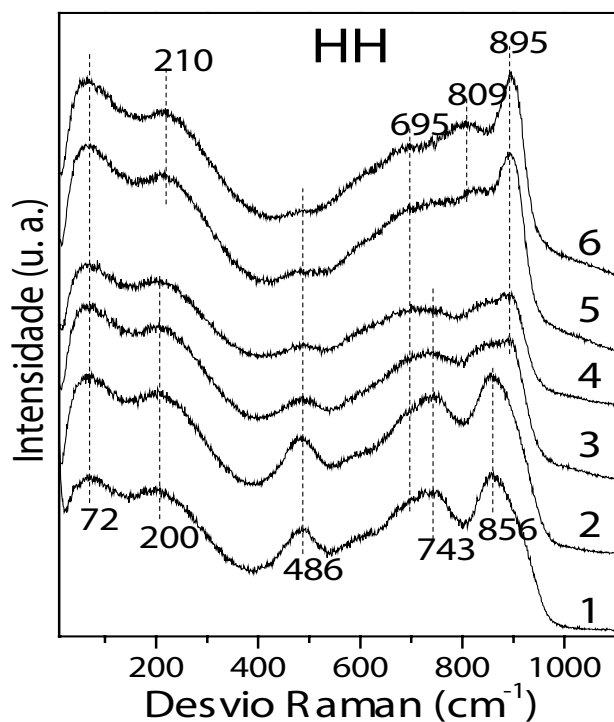


Fig. 11. Espectros Raman das amostras vítreas estudadas obtidos em polarização HH.

Os espectros de Raman obtidos apresentam um pico a 72 cm^{-1} , que corresponde ao pico de bóson característico dos vidros, e ainda outro a $200\text{--}210\text{ cm}^{-1}$, que dominam a região das baixas frequências para todas as amostras estudadas. Para as composições mais ricas em GeO_2 esta banda poderá estar relacionada com a presença de íons de elevada polarizabilidade, como Ge^{4+} e Nb^{5+} , sendo conhecido que vidros de digermanatos alcalinos apresentam modos de deformação a $\sim 320\text{ cm}^{-1}$, que sofrem um desvio para $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ quando adicionado um teor de 25%mol de Nb_2O_5 [34]. Contudo esta banda também está presente em composições sem GeO_2 , tendo a sua presença sido atribuída a modos de deformação de ligações Nb-O-Nb , que segundo Aronne et al. [31] se situam na gama $\sim 100\text{--}380\text{ cm}^{-1}$. A intensidade do pico presente a $\sim 486\text{ cm}^{-1}$ aumenta com o aumento da concentração de GeO_2 , estando claramente relacionada com a presença de germânia. De acordo com vários autores [12, 26, 35] esta banda está associada a vibrações de extensão de ligações Ge-O-Ge em ponte, ligadas a anéis de GeO_4 com três e quatro membros. No entanto, outros autores [34] relacionam esta banda com a extensão simétrica de ligações Ge-O-Nb . As amostras com um teor de sílica mais elevado apresentam bandas a 695, 809 e um pico muito intenso a 895 cm^{-1} . A banda a 695 cm^{-1} deve-se a vibrações dos octaedros de NbO_6 , pouco distorcidos, ligados entre si por pontes Nb-O-Nb , sem nenhum oxigénio terminal [12, 25, 31, 36]. A banda a $\sim 809\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com ligações Nb-O , uma vez que as vibrações associadas a ligações Si-O só são visíveis para teores de Nb_2O_5 inferiores a 15 %mol devido à elevada polarizabilidade e consequente elevada dispersão dos grupos vibracionais de niobatos [25]. De facto, esta banda já foi atribuída a vibrações de octaedros de NbO_6 distorcidos [25, 31] ou a octaedros de NbO_6 que partilhem pelo menos um vértice com outro octaedro NbO_6 [31]. No entanto, este

mesmo autor refere ainda que para vidros com uma razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ constante a intensidade relativa da banda a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ aumenta com o teor de SiO_2 , o que se verifica para os vidros estudados, sendo que esta banda não ocorre para composições sem SiO_2 ou mesmo para concentrações de SiO_2 de 10%. Desta forma, a banda a $\sim 809\text{ cm}^{-1}$ deverá estar também relacionada com a presença de SiO_2 , tendo já sido associada a vibrações de extensão de ligações Nb-O-Si em grupos terminais [36]. O pico mais intenso a $\sim 895\text{ cm}^{-1}$ nas amostras ricas em SiO_2 deve-se, segundo Aronne et al. [31], a vibrações de octaedros de NbO_6 com um elevado grau de distorção e/ou octaedros com pelo menos uma ligação Nb-O terminal que aponta na direcção de um ião modificador.

No entanto, verifica-se que esta banda apenas está presente nas amostras mais ricas em sílica, pelo que deverá estar associada à presença de SiO_2 .

As amostras mais ricas em GeO_2 (amostras 1 e 2) revelam duas bandas muito intensas na região das altas frequências a ~ 743 e 856 cm^{-1} . A banda a $\sim 743\text{ cm}^{-1}$ não está presente noutros vidros de germanatos [26, 35, 37-39] pelo que deverá estar relacionada com a presença de Nb_2O_5 . De facto, esta banda foi já atribuída a vibrações de octaedros NbO_6 [25]. A banda mais intensa a $\sim 856\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de tetraedros de GeO_4 com oxigénios terminais, estando relacionada com vibrações de extensão simétrica de ligações Ge-O (grupos terminais) [25, 26, 31].

3.3.2 Estrutura das amostras vítreas

Analisando as bandas obtidas por espectroscopia de Raman, pode afirmar-se que as amostras vítreas preparadas são estruturalmente constituídas por octaedros de NbO_6 com algum grau de distorção e por tetraedros de SiO_4 e de GeO_4 , variando com a composição (Figura 12).

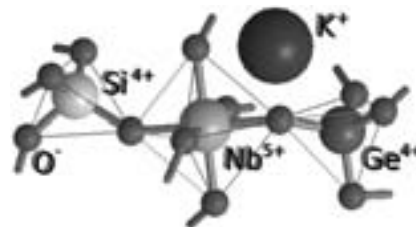


Fig. 12. Representação da estrutura das amostras vítreas produzidas, obtida com o software GAMGI [40].

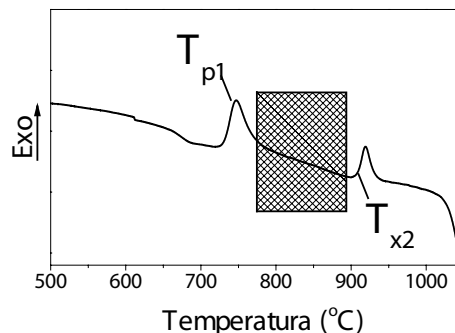


Fig. 13. Região de temperaturas onde se realizaram os tratamentos térmicos.

3.4 Fases Cristalinas

Realizaram-se tratamentos térmicos a temperaturas superiores à temperatura da primeira cristalização (T_{p1}) mas inferiores a uma possível temperatura de início de cristalização de uma segunda fase (T_{s2}), de forma a garantir que apenas a fase correspondente ao primeiro pico exotérmico cristalizava no interior do vidro, como indicado na Figura 13.

3.4.1 Difracção de Raios-X

Foram obtidos os padrões de difracção das amostras vítreas tratadas termicamente bem como os dos padrões das fases cristalinas preparadas previamente ($K_{3.8}Nb_5Ge_3O_{20.4}$, $KNbSi_2O_7$, $K_3Nb_3Si_2O_{13}$ e $KNbO_3$). Estes últimos serviram como referência para a identificação das possíveis fases cristalinas presentes nestas composições. A Figura 14 e a Figura 15 apresentam a comparação entre os padrões de difracção das amostras vítreas tratadas termicamente e os das fases cristalinas preparadas.

Verifica-se que, para as amostras com maior teor em GeO_2 , a fase cristalina predominante após o tratamento térmico é $K_{3.8}Nb_5Ge_3O_{20.4}$, enquanto que para as amostras mais ricas em sílica, a principal fase cristalina é $K_3Nb_3Si_2O_{13}$.

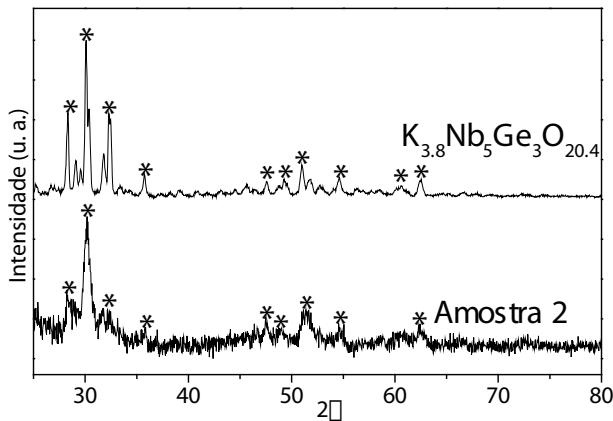


Fig. 14. Padrão de difracção da amostra 2 tratada termicamente e respectiva fase cristalina associada.

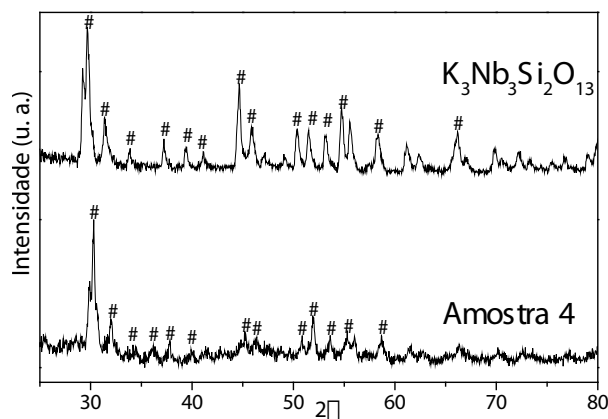


Fig. 15. Padrão de difracção da amostra 4 tratada termicamente e respectiva fase cristalina associada.

3.4.2 Espectroscopia Raman

Foram obtidos os espectros de Raman das amostras tratadas termicamente e dos padrões das fases cristalinas para assim identificar as fases cristalinas presentes em cada uma das amostras após o tratamento térmico. As comparações dos espectros de Raman e respectiva identificação das fases cristalinas estão representadas nas Figura 16 e Figura 17.

Verifica-se que, à semelhança dos resultados de difracção de raios-X, as amostras mais ricas em GeO_2 (amostras 1, 2 e 3) apresentam cristalização da fase $K_{3.8}Nb_5Ge_3O_{20.4}$, enquanto nas amostras com maiores teores de SiO_2 (amostras 4, 5 e 6) predomina a fase cristalina $K_3Nb_3Si_2O_{13}$.

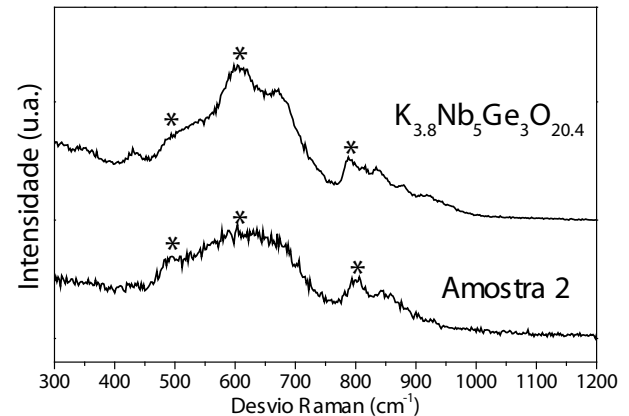


Fig. 16. Espectros Raman da amostra 2 tratada termicamente e respectiva fase cristalina associada.

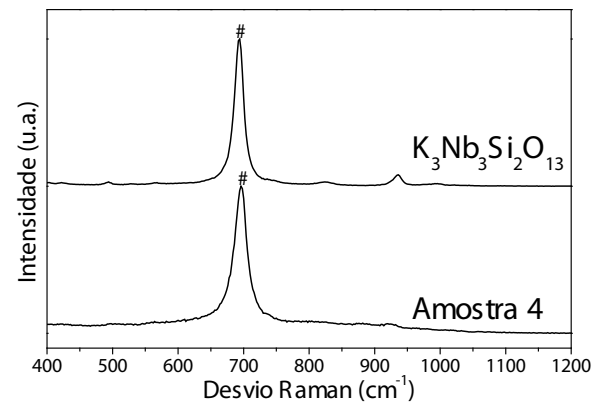


Fig. 17. Espectros Raman da amostra 4 tratada termicamente e respectiva fase cristalina associada.

Pode-se então constatar que, das quatro fases cristalinas referidas na literatura ($K_{3.8}Nb_5Ge_3O_{20.4}$, $KNbSi_2O_7$, $K_3Nb_3Si_2O_{13}$ e $KNbO_3$), apenas as fases $K_{3.8}Nb_5Ge_3O_{20.4}$ e $K_3Nb_3Si_2O_{13}$ cristalizam nas amostras estudadas para os tratamentos térmicos realizados, sendo que, de uma forma geral para as amostras com maior teor de GeO_2 (amostras 1, 2 e 3) predomina a cristalização da fase $K_{3.8}Nb_5Ge_3O_{20.4}$ enquanto para as amostras mais ricas em sílica (amostras 4, 5 e 6) é a fase $K_3Nb_3Si_2O_{13}$ que cristaliza em maior abundância. Sendo assim, pode-se afirmar que estas são as fases correspondentes aos primeiros picos de cristalização para as respectivas amostras. Ambas as fases têm uma estrutura sem centro de simetria pelo que à partida poderão apresentar geração de segundos harmônicos.

3.5 Mecanismo de Cristalização

Para a determinação do mecanismo de cristalização dos vidros estudados foi utilizado o método sugerido por Ray et al. [41-43], que consiste na análise de resultados obtidos por DTA dos mesmos vidros variando o tamanho das partículas utilizadas em cada ensaio, pois, segundo o autor, partículas mais pequenas terão maior tendência para exibir cristalização superficial, enquanto partículas de maiores dimensões cristalarão em volume. De facto, Ray et al. [41] descreve que, para um vidro de silicatos, partículas com dimensões inferiores a 50 µm apresentam um mecanismo de cristalização predominantemente superficial, enquanto que partículas maiores que 150 µm tendem a cristalizar em volume. Foram então estabelecidas duas dimensões de partículas, as partículas de menores dimensões (P - pequenas), que resultaram da moagem fina dos vidros num almofariz de ágata, e as partículas de maiores dimensões (G - grandes), que resultaram de uma moagem grosseira no mesmo almofariz. As partículas grosseiras apresentavam dimensões da ordem dos 500 µm – 2 mm e as partículas mais finas apresentavam dimensões inferiores a 100 µm. Os respectivos resultados obtidos para as composições estudadas do sistema (50-x) GeO₂·xSiO₂·25Nb₂O₅·25K₂O (com x= 0, 10, 20, 30, 40 e 50 mol%) são apresentados na Tabela 4. Os dados obtidos foram tratados de forma a normalizar todos os ensaios à massa de amostra utilizada em cada um deles.

Foram utilizados parâmetros de análise para os resultados obtidos por DTA, sugeridos por Ray et al. [42, 43], que permitem determinar o mecanismo de cristalização preferencial para as amostras de vidro estudadas, sendo estes:

- $T_p^2/(\Delta T)_p$;
- $(\delta T)_p$;
- T_p ;

onde T_p é a temperatura a que ocorre o máximo do pico de cristalização; $(\Delta T)_p$ é a largura a meia altura do pico de cristalização e $(\delta T)_p$ é a altura do pico de cristalização.

Analisando a Tabela 4, é possível constatar que, com excepção do parâmetro δT_p , se verificam as condições estabelecidas para a existência de uma cristalização em volume predominantemente em quase todas as amostras estudadas. Apesar de o parâmetro δT_p variar de acordo com o estabelecido para a cristalização superficial para quase todas as amostras, verifica-se que a amostra 2 é aquela que apresenta uma menor variação relativa de δT_p , sendo por isso aquela que, à partida, irá apresentar uma menor tendência para a cristalização superficial.

Outros parâmetros geralmente utilizados para a determinação do mecanismo de cristalização são n (parâmetro de Avrami) e m (dimensionalidade de crescimento de cristal) [42-47]. Estes parâmetros permitem identificar se a cristalização ocorre em volume ou à superfície e qual a sua dimensionalidade.

A Tabela 5 contém informação acerca dos mecanismos de cristalização e os valores de n e m associados a cada um desses mecanismos para diversas condições de cristalização.

O parâmetro m é definido, tipicamente, em função de n , tomando o valor de $m = n - 1$, sendo que o valor de n pode ser obtido através da equação de Ozawa [46], (Eq. 7):

$$\ln \varphi = -\frac{mE_c}{nRT} - \left(\frac{1}{n}\right) \ln[-\ln(1-x)] + const. \tag{Eq. 7}$$

que na sua forma modificada vem, para uma temperatura fixa T [41, 46]:

$$\left. \frac{\partial \ln(-\ln(1-x))}{\partial \ln(\varphi)} \right|_T = -n \tag{Eq. 8}$$

onde x é a percentagem de amostra que cristalizou durante o ensaio de DTA até uma temperatura arbitrária fixa T , φ é a velocidade de aquecimento utilizada no ensaio de DTA, E_c é a energia de activação para a cristalização e R é a constante dos gases perfeitos.

Tabela 4. Parâmetros analisados para a determinação do mecanismo de cristalização nas amostras de vidro estudadas. Utilizou-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para todas as amostras.

Amostra	Partículas	T_p (°C)	$(\Delta T)_p$ (°C)	δT_p	Variação relativa $(\delta T_p)\%$	$T_p^2/(\Delta T)_p$
1	Pequenas	675,1	14,4	8,1	-30,9	56266,7
	Grandes	675,6	11,0	7,7		59277,3
2	Pequenas	693,5	6,3	11,8	-5,0	40757,8
	Grandes	693,2	6,0	11,2		42904,1
3	Pequenas	714,7	7,0	23,2	-12,9	22017,1
	Grandes	711,9	6,2	23,9		21205,1
4	Pequenas	730,3	6,2	27,3	-87,9	19536,2
	Grandes	728,1	3,3	22,7		23353,7
5	Pequenas	748,7	6,0	24,9	-57,9	22512,1
	Grandes	747,2	3,8	23		24274,3
6	Pequenas	766,4	5,1	24,2	-15,9	24271,4
	Grandes	765,4	4,4	23,3		25143,2

Tabela 5. Valores de n (parâmetro de Avrami) e m (dimensionalidade de crescimento de cristal) para vários mecanismos de cristalização [46].

Processo de nucleação	Número de núcleos	Taxa de crescimento de cristal	n	m	
Superfície	Constante	Constante	1	1	
		Proporcional a $t^{-1/2}$	0,5	0,5	
Volume	Constante	2 D	2	2	
		1 D	1	1	
Volume	Constante	Proporcional a $t^{-1/2}$	3 D	1,5	1,5
		2 D	1	1	
		1 D	0,5	0,5	
Volume	Inversamente proporcional à taxa de aquecimento	Constante	3 D	4	3
		2 D	3	2	
		1 D	2	1	
Volume	Inversamente proporcional à taxa de aquecimento	Proporcional a $t^{-1/2}$	3 D	2,5	1,5
		2 D	2	1	

O valor de x (fracção de amostra cristalizada) é obtido através da razão das áreas S/S_0 , onde S_0 é a área total do pico de cristalização e S é a área parcial desse pico até à temperatura T , definida arbitrariamente, como representado na Figura 18.

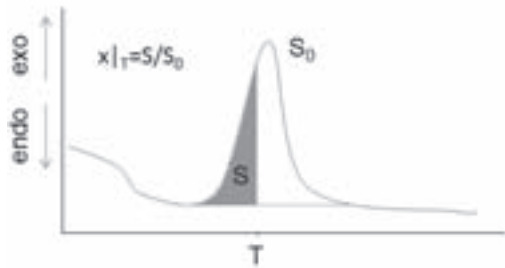


Fig. 18. Método utilizado para determinar a fracção de amostra cristalizada x , à temperatura T . Adaptado de [41].

Para a determinação de n (parâmetro de Avrami) foram realizados ensaios de DTA com diferentes velocidades de aquecimento ($\varphi = 5, 10, 15$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$), sendo o seu valor obtido através do declive do gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ vs. $\ln(\varphi)$, representado na Figura 19. Os valores da fracção cristalizada x , bem como os valores de S e S_0 para cada um dos ensaios de DTA estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores obtidos através da análise dos resultados DTA da amostra 2, com várias velocidades de aquecimento, utilizados para a determinação de n .

φ ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	S_0^*	$S(T=693^\circ\text{C})^*$	x	$\ln \varphi$	$\ln(-\ln(1-x))$
5	130,50	91,39	0,700	1,609	0,187
10	168,55	53,64	0,318	2,303	-0,960
15	411,76	10,84	0,026	2,708	-3,624
20	533,09	2,07	0,004	2,996	-5,549

Fixou-se a temperatura T a 693°C , pois esta é a temperatura aproximada a que ocorre o máximo do primeiro pico de cristalização na amostra 2 quando se utiliza uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, como se pode ver pela Tabela 4.

Pode-se verificar, através da Figura 19, que o valor de $-n$ obtido pelo declive de $\ln(-\ln(1-x))$ vs. $\ln(\varphi)$ tem o valor de $-4,09223 \sim -4$, ou seja, segundo a (Eq. 8), o parâmetro de Avrami tem um valor de 4.

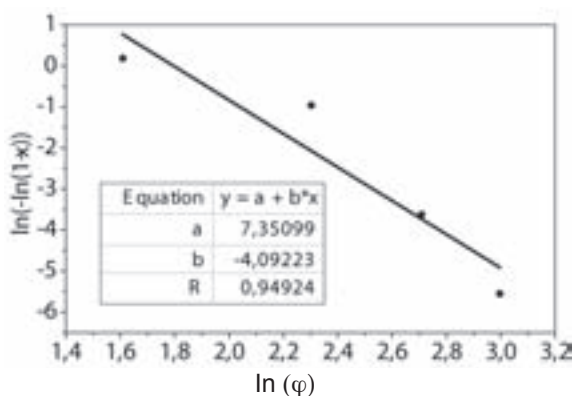


Fig. 19. Determinação do parâmetro de Avrami para a amostra 2.

O valor do parâmetro de Avrami obtido ($n = 4$) para a amostra 2 indica que, para esta composição deverá ocorrer cristalização em volume, o que confirma os resultados obtidos anteriormente. Da mesma forma, o valor de m (dimensionalidade de crescimento de cristal) deverá ter o valor máximo igual a $n-1$, ou seja 3, o que indica um crescimento de cristal tridimensional. Este conjunto de valores indica (segundo a Tabela 5) que a cristalização da fase correspondente ao primeiro pico de cristalização para a amostra 2 deverá ocorrer a uma taxa de crescimento de cristal constante, mas o número de núcleos formados irá depender da velocidade de aquecimento utilizada no ensaio de DTA, variando de forma inversamente proporcional com a mesma.

Tendo em conta os parâmetros analisados para as amostras no sistema $(50-x)\text{GeO}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 25\text{K}_2\text{O} \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$, pode-se afirmar que todas as amostras apresentam uma tendência para a cristalização homogénea e que a amostra 2 é aquela que melhores indicações fornece quanto à capacidade de promover cristalização em volume. Sendo assim a composição $40\text{GeO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 25\text{K}_2\text{O} \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi seleccionada para a produção de um vidro-cerâmico com cristalização homogénea.

3.6 Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação

Para otimizar as propriedades da composição vítrea seleccionada, efectuaram-se novos ensaios de DTA para determinar a temperatura de nucleação ideal para a obtenção de uma estrutura nanocristalina homogénea e transparente. Para se obter cristais de pequena dimensão e em grandes quantidades, a taxa de nucleação deve ser maximizada.

Neste trabalho foi utilizado o método de Marotta [48] para a determinação da temperatura a que ocorre a máxima taxa de nucleação. Este método consiste na utilização de um programa térmico que permite obter taxas de nucleação relativas. O ensaio obtido para a amostra 2, com as partículas de maior dimensão, a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ é tido como sendo a amostra padrão a partir da qual se retiram as temperaturas características relevantes, como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura do primeiro pico de cristalização (T_{pl}), e com a qual se comparam as variações de T_{pl} das amostras submetidas ao programa térmico do método de Marotta. Após a determinação de T_g e T_{pl} , são definidas temperaturas intermédias, às quais se irão realizar os patamares de nucleação, pois é neste intervalo térmico que se situa a temperatura que maximiza a taxa de nucleação. O programa térmico utilizado baseia-se numa curva de DTA em três etapas, como representado na Figura 20.

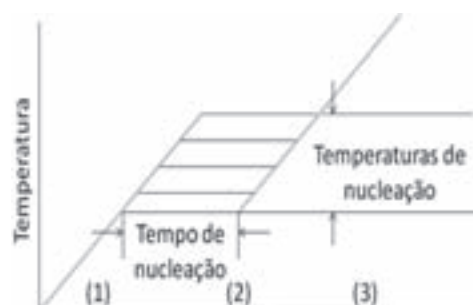


Fig. 20. Esquema representativo do programa térmico utilizado no método de Marotta. Adaptado de [48].

A etapa (1) consiste num aquecimento a uma velocidade constante e que deve ser igual para todos os ensaios realizados por este método. Na etapa (2) realiza-se um patamar de nucleação a uma temperatura constante e pré-definida como já foi descrito. A etapa final (3) consiste numa nova rampa com uma velocidade de aquecimento constante, e igual à utilizada na etapa (1), até uma temperatura acima de T_{pl} .

O tempo de nucleação utilizado para todas as amostras foi de 15 minutos, estando as temperaturas de nucleação indicadas na Tabela 7, bem como as temperaturas do primeiro pico de cristalização obtidas para cada ensaio.

Tabela 7. Temperaturas de nucleação utilizadas no método de Marotta e respectivas temperaturas de primeiro pico de cristalização obtidas para a amostra 2.

$T_{nucleação} (^{\circ}C)$	$T_{pl} (^{\circ}C)$
642	688,9
646	687,4
651	687,5
656	688,8
661	692,0

Através dos dados obtidos, e representados na Tabela 7, foi elaborado o gráfico $(1/T_{pl} - 1/T_{pl}^0)$ vs $T_{nucleação}$ (Figura 21) que permite obter informação sobre a taxa de nucleação relativa para as temperaturas de nucleação estudadas, segundo a (Eq. 9) [48]:

$$\ln(I_0) = \frac{E_c}{R} \left(\frac{1}{T_{pl}} - \frac{1}{T_{pl}^0} \right) + const \quad (\text{Eq. 9})$$

onde I_0 é taxa de nucleação em estado estacionário, E_c é a energia de activação para a cristalização, R é a constante dos gases perfeitos, T_{pl} é a temperatura no ponto máximo do pico de cristalização obtida através do programa térmico sugerido por Marotta para cada temperatura de patamar de nucleação, T_{pl}^0 é a temperatura no máximo do pico de cristalização da amostra padrão (2 obtida com um aquecimento contínuo a

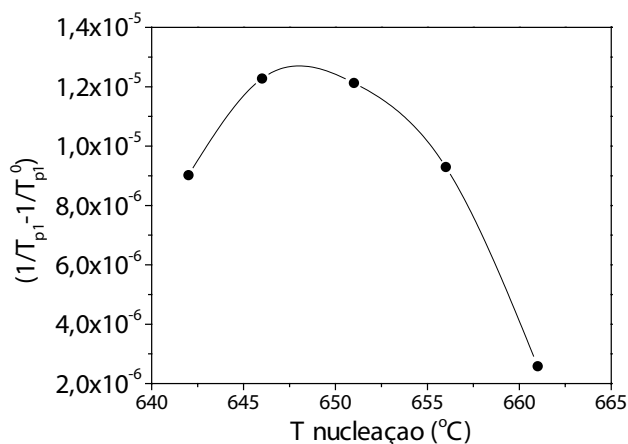


Fig. 21. Resultados do método de Marotta para a amostra 2. A linha que une os pontos experimentais corresponde somente a um guia visual e não tem qualquer significado.

uma velocidade de 10°C/min), ou seja, o máximo do gráfico $(1/T_{pl} - 1/T_{pl}^0)$ vs $T_{nucleação}$ indica a temperatura a que ocorre a taxa de nucleação máxima para a gama temperaturas estudadas. Como se pode constatar pela Figura 21, a temperatura à qual se registou o máximo na taxa de nucleação de entre as temperaturas ensaiadas ocorre a ~ 646°C, sendo esta a temperatura de máxima taxa de nucleação considerada para a amostra 2.

3.7 Fabrico do Vidro Cerâmico Transparente

O ciclo térmico utilizado para o fabrico do vidro cerâmico nanocristalino está representado na Figura 22 e caracteriza-se por uma primeira fase de fusão de uma mistura de pós (GeO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 e K_2CO_3) com a composição estequiométrica da amostra 2, que se divide em três patamares, conforme referido no ponto “2.1 Preparação das Amostras Vítreas”. O patamar de fusão realizou-se a 1350°C e teve a duração de aproximadamente 50 minutos. De seguida efectuou-se o vazamento do fundido numa placa de grafite pré-aquecida a 300°C e posteriormente realizou-se o tratamento térmico à temperatura de 646°C, durante 2h.

O vidro cerâmico produzido apresenta um aspecto final transparente, ligeiramente amarelado. Na Figura 23 estão ilustradas as amostras de vidro e vidro-cerâmico obtidas.

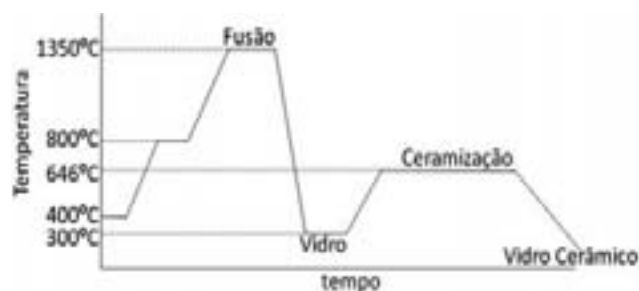


Fig. 22. Ciclo térmico utilizado para a produção do vidro cerâmico nanocristalino.

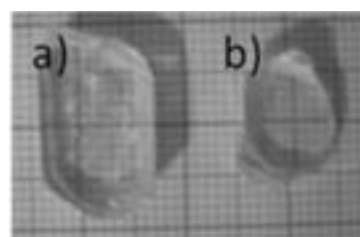


Fig. 23. Amostra de composição $40GeO_2 \cdot 10SiO_2 \cdot 25K_2O \cdot 25Nb_2O_5$; a) vidro e b) vidro-cerâmico.

3.8 Caracterização do Vidro-cerâmico

3.8.1 Determinação do Tamanho de Cristal

O tamanho dos cristais obtidos, no interior da matriz vítrea, após o tratamento térmico foi determinado de duas formas: de uma forma teórica, recorrendo ao padrão de difracção de raios-X e utilizando a fórmula de Scherrer (Eq. 10); e através da visualização das imagens obtidas por TEM.

Realizado o ensaio de difração (Figura 24), determinou-se o tamanho dos cristais (t), obtidos por tratamento térmico, recorrendo à fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Eq. 10})$$

Recolheram-se dados correspondentes aos três picos mais intensos apresentados no padrão de difração da amostra tratada termicamente, estando os mesmos indicados na Tabela 8, bem como o valor médio obtido pela fórmula de Scherrer para o tamanho dos cristais $t_{\text{médio}}$. De salientar que o valor de B utilizado para a determinação do tamanho dos cristais não contempla o erro do equipamento de XRD, B_{inst} , ou seja o valor de t obtido está a ser minimizado, pelo que o seu valor real deverá ser superior ao obtido.

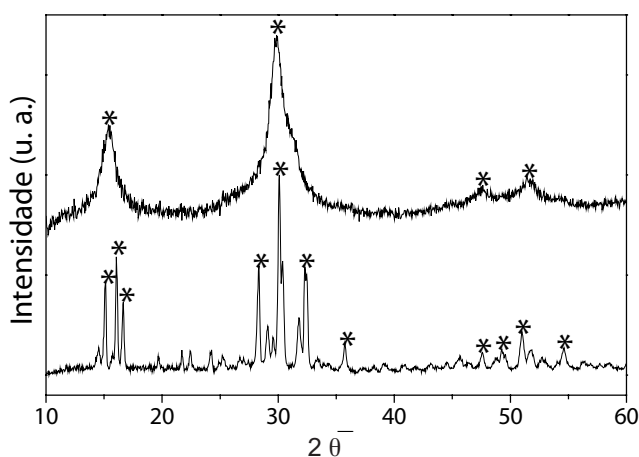


Fig. 24. Padrão de difração da amostra 2 submetida a um tratamento térmico de cristalização por 2h a 646°C e da fase cristalina $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$.

Tabela 8. Dados utilizados para a determinação do tamanho dos cristais através da fórmula de Scherrer.

Amostra	$2\theta_B$	$\cos\theta_B$	B (θ)	B (rad)	t (nm)
	15,38	0,991007	2,07	0,036	3,9
2	29,86	0,966241	2,47	0,043	3,3
2h@646°C	51,38	0,901153	1,27	0,022	7,0
				$t_{\text{médio}}$	4,7

A microestrutura da amostra 2 submetida ao tratamento térmico descrito acima evidencia a presença de nanocristais de dimensões ~ 20 – 25 nm (assinalados com os círculos azuis na Figura 25). As dimensões dos mesmos, bem como o espaçamento entre eles (visível através das imagens TEM) estão de acordo com a teoria descrita por Andreev e Hopper [17, 18], que considera que um vidro cerâmico apresentará elevada transmissão óptica para tamanhos de cristais inferiores a 30 nm e espaçados a distâncias que podem ir até 1 a 6 raios destes cristais.

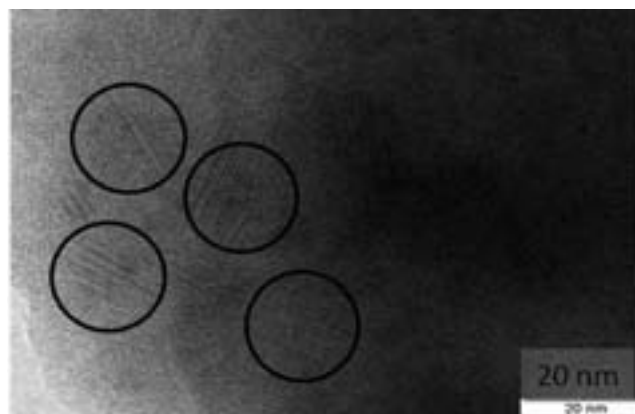


Fig. 25. Imagem de TEM de uma amostra com a composição $40GeO_2:10SiO_2:25K_2O:25Nb_2O_5$ tratada termicamente a uma temperatura de 646°C durante 2h.

3.8.2 Fração Volúmica de Cristais

A fracção volúmica de cristais foi determinada recorrendo a comparação de densidades pelo método sugerido por Narita et al. [11]. Utilizou-se também a técnica de elipsometria para confirmar estes resultados.

A determinação da fracção volúmica de cristais através da medição da densidade da amostra foi efectuada utilizando o método sugerido por Narita et al., o qual utiliza a seguinte expressão [11]:

$$f = \frac{\rho_{\text{amostra}} - \rho_{\text{vidro}}}{\rho_{\text{cristal}} - \rho_{\text{vidro}}} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde f é a fracção volúmica de cristais, ρ_{amostra} é a densidade obtida para a amostra tratada termicamente, ρ_{vidro} é a densidade obtida para a amostra vítrea inicial e ρ_{cristal} é a densidade obtida para uma amostra totalmente cristalizada. Assumiu-se, como referido em [11], que após um tratamento térmico de 5h a 850°C se obtém uma amostra totalmente cristalizada, embora, por razões estequiométricas, apenas seja possível obter no máximo cerca de 74% de fracção cristalina. Obtiveram-se então os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados obtidos para a fracção volúmica de cristais, através do método de densidades.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Fracção volúmica de Cristais (%)	Correcção (74% máximo)
Vítrea	3,684 (ρ_{vidro})	0	0
2h/646°C	3,812 (ρ_{amostra})	77,6	57,4
5h/850°C	3,849 (ρ_{cristal})	100	74

Os resultados obtidos através do método das densidades indicam uma fracção volúmica de fase cristalina superior a 57%, para a amostra tratada a 646°C durante 2h, mantendo o vidro cerâmico a sua transparência após tratamento térmico. Este valor pode ser comparado com os valores obtidos por Narita et al. para a cristalização da mesma fase

($K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$) a partir de uma amostra com a composição $50GeO_2 \cdot 25Nb_2O_5 \cdot 25K_2O$, tendo sido obtidos os valores indicados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de fracção volúmica obtidos por Narita et al. através do método de comparação de densidades.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Fracção volúmica de Cristais (%)	Correcção (80% máximo)	Fonte
Vítrea	3,811 (ρ_{vidro})	0	0	[11]
1h/630°C	3,845	40	32	
1h/680°C	3,874	74	60	
5h/850°C	3,896 ($\rho_{cristal}$)	100	80	

A fracção volúmica de cristais da amostra foi também estimada através de elipsometria, recorrendo-se a um modelo que considera o vidro cerâmico como constituído pela matriz vítrea e pela fase cristalina $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$. A determinação das fracções volúmicas de cada um dos constituintes é feita através do ajuste do modelo às curvas experimentais de ψ e Δ da amostra.

Na Figura 26 está ilustrado o ajuste do modelo às curvas de ψ e Δ obtidas para a amostra 2, tendo-se obtido um valor de fracção volúmica de cristais de $57 \pm 9\%$, com um valor de $X^2=0,03$, o que reflecte o bom ajuste do modelo aos dados experimentais. O resultado obtido confirma os resultados obtidos pelo método de densidades.

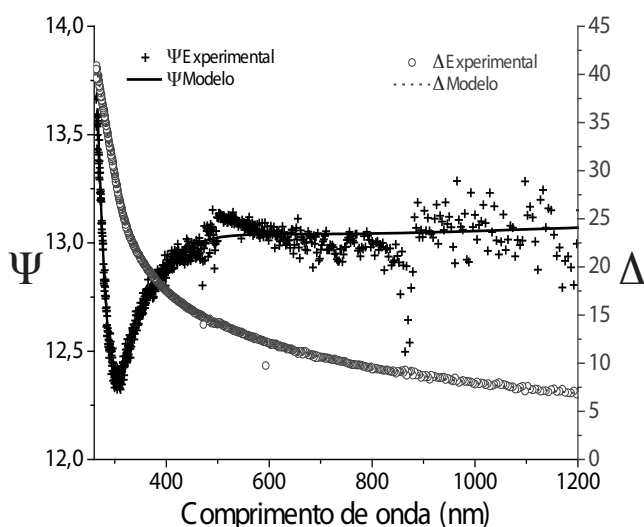


Fig. 26. Ajuste do modelo às curvas experimentais ψ e Δ da amostra 2 tratada a 646°C.

4. CONCLUSÕES

Preparação e caracterização das amostras vítreas.

Prepararam-se amostras vítreas no sistema $GeO_2 \cdot SiO_2 \cdot Nb_2O_5 \cdot K_2O$, e procedeu-se à sua caracterização através de análise térmica diferencial e densidade, tendo-se verificado um aumento de T_g e da estabilidade térmica dos vidros e uma diminuição da densidade, com o teor de SiO_2 .

A análise estrutural efectuada às amostras vítreas, através de espectroscopia de Raman, revelou que as mesmas são constituídas por três unidades estruturais: tetraedros de SiO_4 , tetraedros de GeO_4 e octaedros de NbO_6 distorcidos.

Foram identificadas as fases cristalinas correspondentes ao primeiro pico de cristalização das composições analisadas, por difracção de raios-X e por espectroscopia de Raman, tendo-se verificado uma boa complementaridade entre as duas técnicas na identificação das fases cristalinas presentes, para este sistema. Obtiveram-se as fases $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$ e $K_3Nb_3Si_2O_{13}$ para as amostras de elevado teor em GeO_2 e SiO_2 , respectivamente.

Produção do vidro cerâmico nanocristalino.

A composição $40GeO_2 \cdot 10SiO_2 \cdot 25Nb_2O_5 \cdot 25K_2O$ (mol%) revelou apetência para cristalização em volume tendo-se obtido um vidro cerâmico nanocristalino transparente com tamanhos de cristal entre os 20 e os 25 nm. O vidro cerâmico obtido apresentou uma fracção volúmica de cristais de $\sim 57\%$ da fase $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos Profs. Lothar Wondraczek e Joachim Deubener do Institut für Nichtmetallische Werkstoffe da Universidade Técnica de Clausthal, Alemanha, no âmbito do programa GRICES/DAAD. Agradecemos também à Dr^a Ana Paula Soares pelos resultados de análise térmica diferencial e ainda à Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento (projecto PTDC/CTM/64235/2006).

REFERÊNCIAS

- [1] Fanelli, E., PhD, 2004, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, Università degli Studi di Napoli Federico II: Napoli
- [2] Varshneya, A.K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 1994, New York: Academic Press, Inc.
- [3] Strnad, Z., *Glass-Ceramic Materials*. Vol. 8. 1986, Amsterdam: Elsevier Science Publisher.
- [4] Goncalves, A.C., L.F. Santos, and R.M. Almeida, *Comptes Rendus Chimie*, 2002. **5**(12): p. 845-854.
- [5] Tilley, R., *Colour and the Optical Properties of Materials*. 2000, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- [6] Vogel, E.M., M.J. Weber, and D.M. Krol, *Physics and Chemistry of Glasses*, 1991. **32**(6): p. 231-254.
- [7] Pernice, P., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. **275**(3): p. 216-224.

- [8] Sigaev, V.N., et al., *Glass Physics and Chemistry*, 2001. **27**(6): p. 497-503.
- [9] Sigaev, V.N., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002. **306**(3): p. 238-248.
- [10] Tanaka, H., et al., *Optical Materials*, 2003. **22**(1): p. 71-79.
- [11] Narita, K., et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 2004. **87**(1): p. 113-118.
- [12] Enomoto, I., et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. **179**(6): p. 1821-1829.
- [13] Golubev, N.V., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008. **354**(17): p. 1909-1914.
- [14] Sigaev, V.N., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008. **354**(10-11): p. 873-881.
- [15] Schneider, L. and W. Peukert, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2006. **23**: p. 351-359.
- [16] Beall, G.H. and L.R. Pinckney, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. **82**(1): p. 5-16.
- [17] Andreev, N.S., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1978. **30**(2): p. 99-126.
- [18] Hopper, R.W., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985. **70**(1): p. 111-142.
- [19] Vernacotola, D.E. and J.E. Shelby, *Physics and Chemistry of Glasses*, 1994. **35**(4): p. 153-159.
- [20] Mizuno, S., et al., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006. **114**(1327): p. 293-295.
- [21] Pernice, P., et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. **82**(12): p. 3447-3452.
- [22] Aronne, A., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. **337**(2): p. 121-129.
- [23] Benino, Y., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. **345&346**: p. 422-427.
- [24] Sigaev, V.N., et al., *Ferroelectrics*, 1999. **233**(3-4): p. 165-185.
- [25] Santos, L.F., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007. **353**(18-21): p. 1875-1881.
- [26] Fukushima, T., et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. **179**: p. 3949-3957.
- [27] Narita, K., et al., *Optical Materials*, 2004. **25**(4): p. 393-400.
- [28] http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/powdcell/Powder_Cell/structure_files/39728.TXT. 2008 [cited 2008 July].
- [29] Dilanian, R.A. and F. Izumi, *VENUS*. 2002.
- [30] Sigaev, V.N., et al., *Glass and Ceramics*, 2003. **60**(9-10): p. 305-308.
- [31] Aronne, A., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. **351**(46-48): p. 3610-3618.
- [32] Lee, C.K., et al., *Physica B*, 1997. **239**(3-4): p. 316-321.
- [33] Magrez, A., et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(1): p. 58-61.
- [34] Kolobkova, E.V., *Sov. J. Glass Phys. Chem*, 1988. **13**(3): p. 176-181.
- [35] Henderson, G.S. and R.T. Amos, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **328**(1-3): p. 1-19.
- [36] Lipovskii, A.A., et al., *Optical Materials*, 2003. **21**(4): p. 749-757.
- [37] Mckeown, D.A. and C.I. Merzbacher, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. **183**(1-2): p. 61-72.
- [38] Verweij, H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1979. **33**(1): p. 55-69.
- [39] Di Martino, D., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **293**: p. 394-401.
- [40] <http://www.gamgi.org/>. 2008 [cited 2008].
- [41] Xu, X.J.J., C.S. Ray, and D.E. Day, *Journal of the American Ceramic Society*, 1991. **74**(5): p. 909-914.
- [42] Ray, C.S. and D.E. Day, *Thermochimica Acta*, 1996. **280**: p. 163-174.
- [43] Ray, C.S., et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. **79**(12): p. 3155-60.
- [44] Araujo, E.B., J.A. Eiras, and A.C. Hernandez, *Journal of Materials Science Letters*, 1999. **18**(10): p. 793-795.
- [45] Lee, S.W., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. **248**(2-3): p. 127-136.
- [46] Loiseau, P., et al., *Journal of Materials Science*, 2003. **38**(4): p. 853-864.
- [47] Rezvani, M., B.E. Yekta, and V.K. Marghussian, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(9): p. 1525-1530.
- [48] Davis, M.J. and I. Mitra, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003. **86**(9): p. 1540-46.