**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

SEILA ROJAS DE SOUZA

**Propriedades térmicas, estruturais e ópticas
de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização
abaixo da temperatura de transição vítrea**

São Carlos

2010

SEILA ROJAS DE SOUZA

**Propriedades térmicas, estruturais e ópticas
de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização
abaixo da temperatura de transição vítrea**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Souza, Seila Rojas.

Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea / Seila Rojas de Souza; orientador Antonio Carlos Hernandes. edição revisada - São Carlos, 2010.

113 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Vidros germanatos de bismuto. 2. Espectroscopia de absorção no infravermelho. 3. Espectroscopia micro-raman. 4. Cristalização abaixo de T_g . I. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 10 de janeiro de 2011.

Seila Rojas de Souza

Para Ezequiel e Maria Clara

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela valiosa orientação, conselhos, apoio e amizade, e principalmente, pela confiança a mim depositada, que foi de extrema importância para meu amadurecimento e crescimento profissional. Agradeço também aos professores do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos – CCMC: Prof. Dr. Valmor Mastelaro, Prof. Dr. José Pedro Andreeta e Prof. Dr. Jean-Claude M’Peko que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço enormemente ao Prof. Dr. José Renato Delben (meu orientador de Iniciação Científica) e também amigo do CCMC, pela paciência no período inicial da minha carreira e pelos ensinamentos, incentivo e confiança. Ao Prof. Dr. Mauro Henrique de Paula (*in memoriam*) pelo bom humor e conselhos dados ainda no período de graduação; e pela frase dita a mim num dos momentos mais decisivos da minha carreira e que me acompanha sempre: “*A vida é dura para quem é mole*”. Agradeço aos ensinamentos dados pelos professores Dr. Jean-Louis Souquet e Dr. Arun Varshneya, em seus cursos sobre vidros, dos quais tive o privilégio de participação.

Gostaria de agradecer a um grande número de pessoas, pesquisadores, técnicos e amigos do IFSC: Dra. Maria Inês Bernardi, Dr. Marcello Andreeta. Ms. Luís Carlos Caraschi, Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo, Manoel Roncon, Erica Signini, Renato, Péron, Lauro, André, Cynthia, Cristiane, Isabel, Ronaldo, Eduardo, Bruno, Alan e Juliana, pela inestimável solicitude e apoio, mostrando outros pontos de vista da ciência experimental durante as inúmeras e valiosas conversas e também pela sincera amizade.

Aos meus pais, Leonardo e Maria de Fátima, por ensinarem que a coragem é a característica fundamental para um vencedor. Às minhas queridas irmãs, Sara e Sirley, e meus sobrinhos, João Leonardo e Carlos Eduardo, que mesmo a distância contribuíram com momentos de muita alegria, meus sinceros agradecimentos.

Por último, mas não menos importante, meus agradecimentos ao amigo do CCMC, namorado e marido, Ezequiel, por estar sempre ao meu lado, apoiando e dando forças para seguirmos em frente, juntamente com nossa pequena, Maria Clara, que me permitiu durante o período de doutoramento viver a grandeza da maternidade, algo que deu outro sentido à minha existência.

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar, mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

Agnes Gonxha Bojaxhiu – Madre Tereza de Calcutá
(1910-1997)

RESUMO

Rojas, S. S. **Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea**. 2010. 113 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Materiais vítreos com propriedades similares às do cristal germanato de bismuto de composição $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, material cintilador que possui estrutura do tipo eulitita, são de interesse devido as suas propriedades luminescentes, que os tornam promissores para aplicação como dispositivos ópticos. Vidros do sistema $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (BGO) também tem sido tema de inúmeras pesquisas por combinarem um típico formador vítreo (GeO_2) a um formador condicional – composto intermediário – (Bi_2O_3), o que lhes proporciona características estruturais únicas, resultantes da mudança de coordenação dos átomos de germânio (fenômeno de anomalia do germânio) e também dos átomos de bismuto. Neste trabalho, estudou-se a influência da adição de CeO_2 , comumente conhecido como agente oxidante, nas propriedades físico-químicas de vidros de germanato de bismuto do sistema $[100 - x]. [(1 - y)\text{GeO}_2 - y\text{Bi}_2\text{O}_3]: x\text{CeO}_2$ (para $x = 0,2$ ou 1 e $y = 0,2$ ou $0,3$ % em mol), preparados pelo método de fusão e moldagem. O escurecimento inomogêneo das amostras, associado à termoredução do íon Bi^{3+} , foi evitado com a adição de céria, que se mostrou um modificador da estrutura local dos vidros, mesmo para uma dopagem de $0,2$ % em mol. Foi observada, pela primeira vez, a cristalização da fase de estrutura eulitita cintiladora induzida pela presença de Ag na superfície do vidro de composição $99,8[0,8\text{GeO}_2 - 0,2\text{Bi}_2\text{O}_3]: 0,2\text{CeO}_2$ % em mol, referido pela sigla 80BGO:0,2Ce, abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). A difusão de Ag no vidro é condição necessária para que o fenômeno da cristalização aconteça, uma vez que esse elemento pode ser considerado um efetivo agente nucleante para a fase cintiladora. A cristalização induzida é favorecida pela tensão gerada na interface cristal/vidro, devido a uma diferença de volume molar entre essas duas fases, o que permite que o fenômeno da cristalização seja observado em temperaturas inferiores à T_g .

Palavras-chave: Vidros germanatos de bismuto. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho. Espectroscopia Micro-Raman. Cristalização abaixo de T_g .

ABSTRACT

Rojas S. S. **Thermal, structural and optical properties of bismuth germanate glasses and their crystallization below the glass transition temperature.** 2010. 113 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Glassy materials with similar properties to those of the bismuth-germanate crystal of composition $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, a scintillator material with the eulytite structure, are of interest due to their luminescent properties that makes them promising materials to application as optical devices. Glasses from the system $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (BGO) has also being subject of numerous studies, by combining a typical glass former oxide (GeO_2) with the conditional one – intermediate compound – (Bi_2O_3). The presence of these two oxide compounds in the glass composition provides to them a unique structural characteristic resulting from the coordination changes of germanium atoms (germanium anomaly phenomenon) and also of the bismuth atoms. In the present work, it was studied the influence of CeO_2 addition, commonly known as an oxidant agent, in the physical-chemical properties of the bismuth-germanate glasses up to the system $[100 - x].[(1 - y)\text{GeO}_2 - y\text{Bi}_2\text{O}_3]:x\text{CeO}_2$ (for $x = 0.2$ or 1 and $y = 0.2$ or 0.3 mol %), prepared by the melting/molding method. The inhomogeneous darkening of the samples, associated to the thermal reduction of the Bi^{3+} ions, was avoided by the ceria addition that acts as a local modifier of the glass structure even for concentrations of 0.2 mol %. It was observed, by the first time, the crystallization of the eulytite scintillator phase, induced by the presence of Ag in the surface of the glass in the $99[0.8\text{GeO}_2 - 0.2\text{Bi}_2\text{O}_3]:0.2\text{CeO}_2$ mol % composition, referred to as 80BGO:0.2Ce, below the glass transition temperature (T_g). The Ag diffusion into the glass is a necessary condition to the crystallization phenomenon since this element can be considered as an effective nucleating agent to the scintillator phase. The crystallization is favored by the stress generated in the crystal/glass interface, due to a difference in molar volume of these two phases, allowing that the crystallization phenomenon be observed at temperatures below T_g .

Keywords: Bismuth-germanate glasses. Infrared Absorption Spectroscopy. Micro-Raman Spectroscopy. Crystallization below T_g .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação da cela unitária do cristal $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, adaptada de (10).	26
Figura 2 -	Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético A_2O_3 e, (b) da forma vítrea do mesmo composto. Figura adaptada de (21).	34
Figura 3 -	Comportamento típico do volume específico em função da temperatura de um líquido durante o resfriamento.	34
Figura 4 -	Mudanças no volume específico de um vidro quando submetido a diferentes taxas de resfriamento e aquecimento, extraída de (17).	36
Figura 5 -	Mecanismo de crescimento controlado pela interface. Figura adaptada de (19).	39
Figura 6 -	Efeito da temperatura sobre as taxas de nucleação e crescimento de cristais em um vidro, adaptada de (20).	40
Figura 7 -	Diagrama de fases de equilíbrio no sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, extraído de (41). As razões $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$ são correspondentes a: 1: 3 = $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$; 2: 3 = $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; 1: 1 = $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e 6: 1 = $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_1\text{O}_{20}$. As linhas tracejadas referem-se ao diagrama de fases metaestáveis.	45
Figura 8 -	Principais etapas do processo de preparação das amostras.	54
Figura 9 -	Ilustração da aplicação de tinta metálica sobre vidro 80BGO:0,2Ce.	55
Figura 10 -	Forno tubular utilizado para ensaios de cristalização das amostras vítreas.	56
Figura 11 -	Representação do arranjo experimental utilizado para medidas de RL das amostras cristalizadas.	62
Figura 12 -	Amostras vítreas 80BGO (marrom) e 80BGO:0,2Ce (amarela), após corte e polimento, com espessuras de aproximadamente 1mm.	66
Figura 13 -	Difratogramas de raios X das amostras vítreas e vitrocerâmicas, na forma de pó com granulometria $< 75\mu\text{m}$.	67
Figura 14 -	Representação das curvas DSC obtidas a $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ em ar sintético. T_g , T_x e T_m estão indicados.	69

Figura 15 -	Curvas DSC obtidas da amostra 80BGO:0,2Ce sob diferentes taxas de aquecimento e diferentes tamanhos de partículas: (A) pó fino e (B) pó grosso.	71
Figura 16 -	Métodos de Ozawa e Chen aplicados ao segundo pico de cristalização da amostra 80BGO:0,2Ce para diferentes tamanhos de partículas: (A) pó fino e (B) pó grosso.	72
Figura 17 -	Densidade (○) e o respectivo volume molar (▲) das amostras. O cristal $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ é referido pela sigla BGO_x .	74
Figura 18 -	Espectros FT-IR normalizados, obtidos de todas as amostras preparadas.	76
Figura 19 -	Mudanças na posição da banda IR como função da concentração de CeO_2 . A linha tracejada é somente guia para os olhos.	77
Figura 20 -	Espectros de espalhamento micro-Raman obtidos dos vidros, amostras devitrificadas e cristal BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_4\text{O}_{12}$).	78
Figura 21 -	Espectros Raman correspondentes à morfologia observada na micrografia Raman inserida: fase vítrea (fase amarela) e fase cristalina Bi_2GeO_5 (pontos azuis) presentes na amostra 80BGO:1Ce.	79
Figura 22 -	Espectros micro-Raman normalizados e sua deconvolução em múltiplas Gaussianas para as amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce.	80
Figura 23 -	Difratogramas obtidos da amostra 80BGO:0,2Ce como preparada e após cristalização induzida da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_2$ para diferentes tempos de tratamento à temperatura de 450 °C.	83
Figura 24 -	Difratogramas do vidro 80BGO:0,2Ce, após tratamentos à temperatura de 450 °C por 10 h, sem Ag (a) e com aplicação de metais Pt (b), Al (c) e Ag (d), na superfície.	84
Figura 25 -	Fotografias do vidro 80BGO:0,2Ce, após tratamentos à temperatura de 450 °C por 10 h, como preparado (A) e com aplicação de metais na superfície: Ag (B) e Pt (C).	85
Figura 26 -	Difratogramas do vidro 80BGO:0,2Ce, após 10 h de tratamento nas temperaturas de 400 °C, 350 °C e 300 °C com aplicação de Ag na superfície.	85
Figura 27 -	Fotografias das amostras 80BGO:0,2Ce tratadas a 450 °C por 2 h, com aplicação de Ag em (A); e 560 °C por 2 h (sem Ag) em (B). Micrografia da amostra (A) em (C) e micrografia da amostra (B) em (D).	86
Figura 28 -	Perfil da cristalização produzida na amostra 80BGO:0,2Ce tratada a 450 °C/25 h. Fotografia da amostra (a), imagens da cristalização feitas por microscopia óptica nos modos de reflexão e transmissão (b); e microscopia eletrônica de alto campo (c).	87

Figura 29 -	Absorção óptica na região do UV-Vis para o vidro 80BGO:0,2Ce como preparado.	88
Figura 30 -	Espectros micro-Raman do vidro 80BGO:0,2Ce, como preparado e após cristalização induzida, em comparação ao espectro do cristal BGO eulítica ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).	89
Figura 31 -	Perfil micro-Raman da amostra 80BGO:0,2Ce tratada a 450 °C por 25 h, com aplicação de Ag na superfície.	90
Figura 32 -	Imagem Raman evidenciando o perfil da cristalização observada na amostra 80BGO:0,2Ce, tratada a 450 °C por 25 h, com aplicação de Ag na superfície.	91
Figura 33 -	Espectros micro-Raman das regiões cristalinas I, II e III observadas em comparação com o espectros do cristal BGO e dos compostos GeO_2 e Bi_2O_3 .	92
Figura 34 -	Espectros ATR das amostras cristalizadas em diferentes tempos de tratamento a 450 °C em comparação com o espectro do cristal BGO.	93
Figura 35 -	Radioluminescência do cristal BGO em comparação ao vidro 80BGO:0,2Ce após cristalização sob diferentes tempos em temperatura abaixo da T_g .	95
Figura 36 -	Espectro RL do vidro SBGB dopado com cerio comparado ao espectro do cristal BGO, extraída de (6).	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Precusores utilizados na produção das amostras.	53
Tabela 2 -	Composições nominais das amostras preparadas.	54
Tabela 3 -	Amostras obtidas e seus aspectos visuais.	65
Tabela 4 -	Temperaturas características obtidas das medidas de DSC.	70
Tabela 5 -	Parâmetros de estabilidade obtidos a partir das temperaturas características dos vidros.	70
Tabela 6 -	Energias de ativação para a cristalização das fases $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ no vidro 80BGO:0,2Ce.	73
Tabela 7 -	Número de onda e atribuições às bandas observada nos espectros FT-IR.	76
Tabela 8 -	Parâmetros da deconvolução e atribuições Raman referentes aos espectros das amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce.	81
Tabela 9 -	Dados obtidos da literatura relativos à difusão de Ag em diferentes matrizes vítreas. T_n é a temperatura de nucleação da Ag no vidro.	84
Tabela 10 -	Parâmetros avaliados para um material cintilador.	96

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Considerações gerais	25
1.2 Objetivos	28
1.3 Organização do trabalho.....	29
2 VIDROS $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (BGO).....	33
2.1 Vidro e a transição vítrea.....	33
2.2 A cristalização de um vidro	37
2.2 Vidros germanatos e a anomalia do germânio.....	42
2.3 Vidros BGO e a cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Preparação dos vidros germanatos de bismuto	53
3.2 Preparação das amostras para a cristalização	55
3.3 Técnicas de caracterização	56
3.3.1 Calorimetria diferencial de varredura – DSC	56
3.3.2 Difratometria de raios X – DRX.....	57
3.3.3 Medidas de densidade e volume molar	58
3.3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR	59
3.3.5 Espectroscopia micro-Raman	60
3.3.6 Microscopia óptica e imagens fotográficas	61
3.3.7 Absorção óptica na região do ultravioleta-visível.....	61
3.3.8 Radioluminescência – RL.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 Aspectos visuais das amostras	65
4.2 Difratometria de raios X.....	66
4.2 Análise térmica	68
4.4 Densidade e volume molar	73
4.5 Absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	75
4.6 Espectroscopia micro-Raman	77
4.7 Cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea	81
4.8 Caracterização estrutural, por FT-IR e micro-Raman, dos vidros cristalizados	89
4.9 Radioluminescência dos vidros cristalizados	94
5 CONCLUSÃO	99
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	103
7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO	107
REFERÊNCIAS	109

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Materiais cintiladores são aqueles que, após absorver uma energia ionizante, são capazes de emitir luz. Isso ocorre devido à radioluminescência, um dos fenômenos de luminescência em que se utilizam energias ionizantes como as de radiações nucleares, raios γ , partículas β , raios X, etc. para a excitação (1).

A partir da propriedade de cintilação, obtêm-se sensores empregados em áreas como física médica, física de alta energia e indústria. Um exemplo são os detetores eletrônicos de raios X, os quais utilizam métodos indiretos de conversão de energia, fazendo uso de um material cintilador que transforma parte da energia ionizante incidente em luz visível, que posteriormente é convertida em sinal elétrico (1-2). Esses detetores podem, por exemplo, ser utilizados para a obtenção de imagens digitais radiológicas. No entanto, a necessidade de diagnósticos mais precisos na medicina requer uma maior resolução das imagens, mas buscando um menor tempo de exposição do paciente à radiação e para atender a essa e outras necessidades, os detetores devem possuir propriedades de cintilação adequadas.

Usados principalmente sob a forma de monocristais, estes materiais têm recebido atenção especial por parte dos pesquisadores, que buscam elucidar suas propriedades, bem como melhorar seu desempenho e estabelecer rotas alternativas de produção (1,3-4).

Um exemplo de material cintilador monocristalino é o germanato de bismuto, de composição $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{GeO}_2$), um cristal sintético que possui estrutura do tipo eulitita, igualmente ao mineral silicato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Esse cristal, comumente referido pela sigla BGO, foi crescido pela primeira vez por Nitsche em 1965 (5), em substituição ao raro mineral $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ e foi objeto de vários estudos por suas propriedades eletro-ópticas, eletromecânicas e luminescentes (5-6). Ao final da década de 70, o cristal BGO tornou-se comercialmente disponível e despertou bastante interesse, por parte dos pesquisadores, devido a sua alta densidade ($7,1 \text{ g/cm}^3$), alto número atômico do componente bismuto ($Z = 83$), não-higroscopicidade e, principalmente por apresentar a propriedade de cintilação sob excitação por raios X, caracterizada por um curto tempo de

decaimento ($\tau \sim 300$ ns) e baixas perdas, o que o tornaram um material promissor para a substituição dos tradicionais cintiladores, NaI:Tl e CsI:Na (1,4,7). Além disso, o cristal BGO é um exemplo de material cintilador “puro”, que não necessita da presença de traços de elementos ativadores para promover a cintilação, uma vez que sua luminescência está associada a transições eletrônicas do íon Bi^{3+} (constituente majoritário do cristal), contrariamente aos compostos NaI:Tl e CsI:Na (7).

Entre as possíveis aplicações do cristal BGO, uma das mais importantes está na área da medicina nuclear, como na tomografia por emissão de pósitrons (método de diagnóstico médico baseado na detecção de raios γ). Outra importante aplicação é como detector de radiação no maior calorímetro eletromagnético do mundo, instalado no CERN (*European Organization for Nuclear Research*) em Genebra, desde 1989, que consiste de 12.000 cristais de BGO de 24 cm de comprimento, $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de área frontal e $3 \times 3 \text{ cm}^2$ de área posterior, com um volume total de $1,2 \text{ m}^3$. Este calorímetro está apto a medir precisamente a energia de elétrons, pósitrons e fótons, produzidos em colisões de altas energias (1,8).

O cristal BGO possui estrutura cristalina cúbica, do tipo eulitita, formada por tetraedros isolados de germânio, GeO_4 , e íons de Bi^{3+} com coordenação octaédrica distorcida, BiO_6 , na qual 3 dos 6 oxigênios estão a uma distância de $2,16 \text{ \AA}$ e outros 3 estão distantes $2,60 \text{ \AA}$ do Bi^{3+} (1). A Figura 1 ilustra a cela unitária do cristal. Segundo Diéguez e colaboradores, a coordenação assimétrica do *Bi* nos octaedros é a principal responsável pela luminescência observada em $\sim 480 \text{ nm}$, devido à transição entre os estados $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ do Bi^{3+} (9).

Figura 1 - Representação da cela unitária do cristal $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, adaptada de (10).

A forma mais usual de produção do BGO é o crescimento pelo método de Czochralski, no qual uma barra cilíndrica cristalina é puxada de uma mistura fundida, de óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de germânio (GeO_2), em cadinho conveniente (7). Com o objetivo de homogeneizar a fase líquida, bem como de se obter uma boa simetria térmica, o cristal é mantido em rotação constante durante todo o processo. O diâmetro cristalino, nesta técnica, é uma função da temperatura e da velocidade de puxamento (11). Murthy e colaboradores (3) relataram o crescimento de cristais BGO de grandes dimensões (~ 40 mm de diâmetro por 80 mm de comprimento) usando taxas de crescimento de alguns milímetros por hora (~ 2,5 mm/h). Ao final do processo, o cristal resultante pode ser cortado e polido por métodos convencionais.

No entanto, a produção do monocristal BGO apresenta dificuldades, sendo algumas delas inerentes ao próprio método de preparação, por exemplo, são necessárias mais de 30 horas sem flutuação térmica de grande amplitude para crescer um cristal que possa atender a dimensão suficiente para a construção de um detector. Adicionalmente, somente óxidos altamente puros fornecem monocristais com alta qualidade estrutural, além disso, os dois pós devem ser precisamente misturados e calcinados para evitar desvios da composição estequiométrica. O controle de pureza dos compostos pode ser complexo, uma vez que o próprio cadinho pode constituir uma fonte importante de impurezas. Alguns fatores que devem ser controlados a fim de preservar a qualidade estrutural, pureza e homogeneidade, são: a atmosfera de crescimento, o diâmetro cristalino, a temperatura e a forma da interface sólido/líquido. Qualquer flutuação na interface sólido/líquido pode produzir defeitos como: fases não estequiométricas, bolhas e partículas insolúveis, os quais irão reduzir consideravelmente o desempenho do cristal (3,11).

De maneira geral, a substituição dos cintiladores BGO monocristalinos por materiais cerâmicos representa um enorme avanço na área de dispositivos detectores, uma vez que compostos de difícil preparação na forma monocristalina podem apresentar relativa simplicidade de síntese e custo reduzido de produção na forma cerâmica. A distribuição homogênea de dopantes na rede cristalina e a possibilidade de se produzir corpos cerâmicos de tamanhos e formatos variados, também são consideradas vantagens. Em contrapartida, as cerâmicas devem atender satisfatoriamente aos requisitos necessários a um dispositivo cintilador, tais como: transparência no comprimento de onda da emissão, eficiência de cintilação tão grande quanto possível (definida como a fração da energia total das partículas incidentes que é convertida em luz visível), uma emissão que varie linearmente num amplo intervalo de radiação incidente, rapidez de resposta, reduzida emissão pós-luminescente

(*afterglow*), resistência aos danos provocados pela radiação ionizante entre outros (7). A importância relativa desses requisitos pode variar de acordo com a aplicação desejada para o cintilador.

Dentro da classe dos materiais cerâmicos incluem-se os vidros, que apresentam vantagens devido à sua isotropia estrutural, além da facilidade e rapidez de preparação em relação à produção de monocristais e cerâmicas policristalinas. Estudos de materiais vítreos do sistema binário $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, com propriedades similares às do cristal BGO, têm despertado o interesse de diversos pesquisadores, não somente por sua potencial propriedade cintiladora, mas também por seu possível uso em dispositivos ópticos, como fibras de baixas perdas (12), guias de onda para a região do infravermelho (IR) (13), meio ativo para amplificadores Raman de fibras ópticas, ou como novos materiais lasers (quando dopados com elementos terras-raras) (14-16).

Vale ressaltar que, a partir de um vidro podem ser preparadas as vitrocerâmicas (originadas da cristalização controlada no vidro), que também apresentam vantagens em relação às cerâmicas preparadas por técnicas convencionais, primariamente por possuírem uma distribuição uniforme de tamanhos de partículas cristalinas e baixa porosidade (17). O estudo da cristalização em vidros dos sistemas $\text{Bi} - \text{Ge} - \text{B}$, $\text{Bi} - \text{Ge} - \text{Ga}$ e $\text{Bi} - \text{Ge}$ foi realizado no grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos – CCMC por Souza em 1998 (18). Nesse trabalho, observou-se que a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ é preferencialmente formada em vidros do sistema binário $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, em composições contendo até 20 % em mol de Bi_2O_3 , o que também torna as matrizes vítreas interessantes para a produção de vitrocerâmicas cintiladoras.

1.2 Objetivos

Realizar um estudo de síntese e caracterização de materiais vítreos e policristalinos (vidros cristalizados) do sistema $[100 - x] \cdot [(1 - y)\text{GeO}_2 - y\text{Bi}_2\text{O}_3] : x\text{CeO}_2$ % em mol (para $x = 0,2$ ou 1 e $y = 0,2$ ou $0,3$). A determinação das propriedades físico-químicas destes materiais tem por finalidade o entendimento de suas características térmicas e estruturais peculiares, provenientes das mudanças de coordenação dos átomos de Ge e Bi, tendo como motivação o fato dos vidros BGO apresentarem-se como fortes candidatos para

aplicação em óptica. A cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ em baixas temperaturas ($T < T_g$), induzida pela presença de Ag na superfície dos vidros, é outro importante fenômeno a ser analisado, pois além desta ser a fase preferencialmente formada nos vidros, sua presença pode potencializar a aplicação desses materiais como dispositivos cintiladores.

1.3 Organização do trabalho

Este trabalho está organizado em 7 capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sucinta, explicitando as informações necessárias para o entendimento das principais características de vidros germanatos, em particular dos vidros germanatos de bismuto, o que servirá como base para a discussão dos resultados. No capítulo 3 estão descritos a metodologia para a preparação das amostras e os detalhes experimentais adotados nas principais técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados referentes à influência da adição de céria sobre as propriedades térmicas e estruturais das amostras, preparadas pelo método de fusão e moldagem. Nesse capítulo, também são discutidos os resultados obtidos da cristalização da fase BGO cintiladora, induzida pela presença de Ag na superfície do vidro, em temperaturas inferiores à de transição vítrea. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, abordando as principais contribuições obtidas dentro dos objetivos propostos. No capítulo 6 são sugeridos os trabalhos futuros, que permitirão a continuidade do estudo em vidros BGO, buscando o aprimoramento do processo de cristalização controlada da fase BGO cintiladora. Por fim, no sétimo capítulo são listados os trabalhos referentes à produção científica obtida no período de doutoramento.

Capítulo 2

Vidros BGO

2 VIDROS $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (BGO)

Neste capítulo, uma breve revisão bibliográfica é feita, no intuito de abordar conceitos importantes utilizados no decorrer do texto, a começar pela definição de um vidro e da transição vítrea. Uma breve descrição do processo de cristalização em vidros é feito com base em trabalhos da literatura, os quais relatam a ocorrência desse fenômeno, tanto acima quanto abaixo da temperatura de transição vítrea. Por fim, é feita uma revisão da literatura acerca das características estruturais de vidros germanatos e, principalmente com respeito aos vidros do sistema binário $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ e sua preparação.

2.1 Vidro e a transição vítrea

A definição de vidro por Zarzycki (19) pode ser escrita como: “um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”, onde o correspondente estado físico pode ser chamado *estado vítreo*. Uma definição mais detalhada é dada por Shelby (20): “vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de periodicidade da estrutura atômica a longo alcance, e exibindo uma região com comportamento de transformação vítrea”; complementada pela sentença: “qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exiba o comportamento de transformação vítrea, é um vidro”. Nos trabalhos realizados no grupo CCMC, os materiais obtidos dos mais variados sistemas têm sido classificados como vidros desde que se apresentem não cristalinos em ensaios de difração de raios X e, simultaneamente, apresentem o fenômeno da transição vítrea.

A vitrificação é considerada um fenômeno cinético, uma vez que qualquer substância pode formar um vidro, dependendo basicamente da velocidade de resfriamento da massa fundida. Por consequência, o vidro não é a fase mais estável termodinamicamente, sendo considerado metaestável em relação ao sólido cristalino (19-20). A ausência de ordem a longo alcance impede que a estrutura do vidro, em uma escala de algumas centenas de átomos, seja tão regular quanto a de um cristal, como evidenciado na Figura 2.

Figura 2 - Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético A_2O_3 e, (b) da forma vítrea do mesmo composto. Figura adaptada de (21).

No intuito de definir o fenômeno de transição vítrea ou comportamento de transformação vítrea, observa-se a evolução de uma variável termodinâmica, como por exemplo, o volume específico do material ($V_e = 1/\rho$, sendo ρ a densidade), em função da temperatura, configurando um *diagrama V-T* (Figura 3). Considerando-se a preparação de um vidro partindo de um material no estado líquido, duas transições podem ocorrer: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro, o que significa que o arranjo estrutural interno do material pode trilhar diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento (17,19).

Figura 3 - Comportamento típico do volume específico em função da temperatura de um líquido durante o resfriamento.

À medida que a temperatura diminui, o volume decresce. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão, denominada T_f . Nesse momento, o volume passa por uma variação abrupta e a transição que ocorre é do tipo líquido/cristal.

O volume do líquido sofre um decréscimo contínuo se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não ocorre em T_f e o material chega a uma região instável, sendo denominado líquido super-resfriado (transição líquido/vidro). Na condição do super-resfriamento, a curva segue como uma extensão da curva do líquido, passando por T_f sem descontinuidade, como se o sistema não percebesse a existência de um ponto de fusão. Na medida em que a temperatura diminui, ocorre um aumento contínuo da viscosidade e, para uma determinada temperatura denominada T_g , que é a chamada temperatura de transição vítrea, a viscosidade correspondente é $\eta \approx 10^{11} - 10^{13}$ Pa.s (22). Abaixo da temperatura de transição vítrea não há mais possibilidade de rearranjos moleculares e atômicos e as características de fluído são perdidas, prevalecendo as características de um sólido não cristalino. Se a taxa de resfriamento não é suficientemente alta para produzir um vidro, o líquido sofre a devitrificação. O termo devitrificação é atribuído a uma cristalização indesejada, que ocorre durante o processo de preparação do vidro.

Convencionalmente, assume-se T_g como o ponto de inflexão na curva $V-T$ determinada pela intersecção entre as retas tangentes à linha de equilíbrio do líquido e à linha do vidro. No entanto, a transição vítrea não ocorre em uma temperatura bem definida, mas sim em um intervalo de temperatura. Diferente do ponto de fusão que é fixo à pressão constante, a temperatura de transição vítrea pode variar ligeiramente dependendo da taxa de resfriamento. Para taxas maiores, a T_g é deslocada para temperaturas mais altas, enquanto o resfriamento mais lento causa o deslocamento da T_g para temperaturas menores. Como consequência da natureza cinética da transição vítrea, as propriedades de um vidro são dependentes de sua “história térmica”.

Uma vez preparado o vidro, seu volume apresenta um comportamento igualmente interessante quando submetido a um aquecimento, pois o efeito da taxa de aquecimento é novamente notado, como evidencia a Figura 4. O volume segue a curva do resfriamento enquanto o vidro permanece sólido, mas ultrapassa essa curva se a taxa de aquecimento for muito maior do que a taxa de resfriamento a que o vidro foi submetido (a). Para as taxas comumente utilizadas no laboratório, o volume do vidro pode contrair ou expandir enquanto se aproxima da linha de equilíbrio do líquido, dependendo da relação entre taxas

aquecimento/resfriamento (b). Um vidro submetido a uma alta taxa de resfriamento apresenta uma significativa contração volumétrica sob aquecimento (c). Nota-se que, para todos os casos, o volume do vidro sob aquecimento não segue exatamente o mesmo trajeto da curva $V-T$ de resfriamento, porém, o valor de T_g (determinado pelo método das tangentes) somente difere significativamente quando o aquecimento é muito mais rápido ou lento do que o resfriamento (17).

Figura 4 - Mudanças no volume específico de um vidro quando submetido a diferentes taxas de resfriamento e aquecimento, extraída de (17).

O fenômeno de transição vítrea pode ainda ser interpretado em termos do tempo de relaxação estrutural, $\tau_e = \eta/K$, onde K é uma constante com dimensão de módulo elástico. Nesse caso, T_g representa a temperatura abaixo da qual os tempos de relaxação estrutural são tão grandes que o equilíbrio termodinâmico não ocorre, mesmo nos mais demorados experimentos. Pode-se dizer que o intervalo de transição vítrea, apesar das muitas implicações práticas na produção e no processamento dos vidros, tem um caráter dependente de uma escala temporal de percepção humana, onde os fenômenos de relaxação estrutural acontecem entre dezenas e centenas de segundos. Para tempos de relaxação menores que o tempo observacional, o sistema terá o comportamento de um líquido e, para tempos de relaxação longos, comparados ao tempo de observação, o material se comportará como um sólido (17,19).

2.2 A cristalização de um vidro

Durante a preparação de um vidro são adotados os devidos cuidados para evitar uma cristalização acidental (devitrificação), sendo as composições selecionadas para reduzir tal risco. Entretanto, existe uma classe de materiais, chamados vitrocerâmicos, que são obtidos a partir da cristalização controlada de um vidro. O vidro adequado é submetido a tratamentos térmicos controlados que permitem a formação de fases cristalinas. Ao final do processo obtém-se um material policristalino composto por uma ou mais fases cristalinas e uma fração do vidro inicial (vidro residual). Dependendo das propriedades do vidro de partida e do tratamento utilizado, uma grande variedade de materiais pode ser obtida (17,19).

A cristalização de um material é devida à combinação de dois processos: (i) nucleação e (ii) crescimento dos cristais. Faz-se necessária a presença de núcleos sobre os quais os cristais irão, subsequentemente, crescer até um tamanho detectável. Os núcleos podem ser homogêneos, i.e, formados espontaneamente e de forma aleatória no volume do material, ou heterogêneos, quando intencionalmente são adicionados determinados compostos ou elementos químicos que atuam como agentes nucleantes no vidro, por exemplo: TiO_2 , ZrO_2 , Cu, Ag, Au, Pt, entre outros (17).

A nucleação ocorre porque os átomos estão constantemente vibrando e se movendo em torno de suas posições de equilíbrio devido à energia térmica do sistema. A mínima energia necessária para a formação de um núcleo estável é chamada de barreira termodinâmica para a nucleação, W . No caso de uma nucleação homogênea, pode-se supor que a distribuição de tamanho e a formação dos núcleos são governadas por flutuações estatísticas e, no caso crítico, é proporcional a $\exp(-W/k_B T)$, onde T é a temperatura absoluta em Kelvin e $k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann (19). No equilíbrio, o número de núcleos deve ser aproximadamente igual a $n \exp(-W/k_B T)$, com $n = N_A/V_m$, sendo n o número de átomos (por unidade de volume), V_m o volume molar e $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ o número de Avogadro. Por outro lado, o crescimento dos núcleos depende do mecanismo de difusão de átomos da matriz para a superfície do núcleo. Se essa passagem pela interface matriz-núcleo é controlada por uma energia livre de ativação, $\Delta G'$, a taxa de nucleação (núcleos formados por segundo e por unidade de volume) pode ser escrita como (19):

$$I \propto \exp\left(-\frac{W N_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (1)$$

na qual $\Delta G'$ representa a *barreira cinética* à nucleação e $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante universal dos gases.

Os núcleos estáveis, formados tanto na nucleação homogênea como na heterogênea, crescem a uma taxa que depende da difusão dos átomos formadores da fase cristalina através da matriz até chegarem à região de interface com o cristal e da maneira como eles cruzam a mesma (19). O crescimento pode ser limitado por qualquer um dos dois processos. Para sistemas de componente único, apenas rearranjos de curto alcance são necessários, sendo o processo interfacial o principal limitador. Já para os casos onde a cristalização é acompanhada de mudanças significativas na composição, o processo difusivo torna-se o limitante. A taxa de crescimento limitada pela interface pode ser tratada seguindo as considerações de Turnbull[†] [apud (19)], onde a interface cristal-líquido é representada por dois poços de potencial separados pela distância de salto a_0 (Figura 5). A variação na energia livre molar, ΔG_v , correspondente à cristalização é:

$$\Delta G_v = G_c - G_l \quad (\Delta G_v < 0) \quad (2)$$

onde G_c e G_l são, respectivamente, as energias livres correspondentes ao material cristalino e na forma líquida, as quais estão ilustradas na Figura 5. Considerando processos termicamente ativados, duas direções de transferência de átomos são possíveis: a direção líquido $\rightarrow$ cristal e a cristal $\rightarrow$ líquido. No primeiro caso a barreira de energia livre a ser transposta é $\Delta G''$ e no segundo caso $|\Delta G_v| + \Delta G''$. Nesse caso, a taxa resultante de crescimento será proporcional à diferença entre as frequências das transições nas duas direções, ν_{lc} e ν_{cl} , dadas por:

$$\nu_{lc} = \nu \exp(-\Delta G''/RT) \quad (3)$$

$$\nu_{cl} = \nu \exp[-(|\Delta G_v| + \Delta G'')/RT] \quad (4)$$

A taxa de crescimento, u , é obtida após a introdução da fração de sítios na superfície que estão disponíveis para o crescimento, f , com $0 < f < 1$, ou seja:

$$u = f a_0 (\nu_{lc} - \nu_{sl}) \quad (5)$$

[†] TURNBULL, D. Phase changes. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. **Solid state physics**: advances in research and applications, v. 3. New York: Academic Press, 1956. p. 226-306. ISBN 0126077037.

que, considerando as Equações (3) e (4), pode ser reescrita como:

$$u = f a_0 v \exp(-\Delta G''/RT)[1 - \exp(|\Delta G_v|/RT)] \quad (6)$$

Figura 5 - Mecanismo de crescimento controlado pela interface. Figura adaptada de (19).

A Figura 6 ilustra esquematicamente os processos de nucleação e crescimento de cristais em um vidro, em função da temperatura. Observa-se que os dois processos acontecem em intervalos de temperaturas definidos entre T_g e T_m .

Até o início da década de 70 considerava-se que a cristalização em vidros não poderia ocorrer em temperaturas abaixo do intervalo de transição vítrea, por assumir que a mobilidade atômica não seria suficientemente alta e a energia de ativação térmica muito pequena para permitir o rompimento e rearranjo da rede do vidro em uma estrutura cristalina (23-24).

No entanto, em 1974, Abe e colaboradores[†] [apud (24)] observaram que vidros metafosfatos $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ apresentavam um mecanismo de cristalização não usual (chamado cristalização intrínseca), ocorrendo cerca de 90 °C abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 510$ °C) (24). Foi observado que a cristalização abaixo de T_g sempre se iniciava em pontos da superfície do vidro, formando hemiesferulitos compostos por fibras de 0,8 μm de diâmetro da fase $\beta - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ com traços da fase $\gamma - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. A cristalização abaixo de T_g foi similar à observada em 600 °C ($> T_g$) (que apresentou um menor crescimento da fase γ), com taxas de crescimento idênticas tanto em ar, como em vácuo.

Figura 6 - Efeito da temperatura sobre as taxas de nucleação e crescimento de cristais em um vidro, adaptada de (20).

A cristalização intrínseca de amostras vítreas monolíticas, abaixo de T_g , não foi observada em sistemas NaPO_3 , $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$, mas também ocorreu para os sistemas $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (24).

Os vidros metafosfatos que não apresentaram a cristalização abaixo de T_g possuíam uma estrutura vítrea composta por cadeias, enquanto os cristais formados eram compostos por anéis metafosfatos. No caso dos sistemas em que se observou a cristalização intrínseca, tanto a estrutura vítrea, quanto à cristalina, eram compostas por cadeias de metafosfatos.

[†] YOSHIHIRO, A.; NARUSE, A.; ARAHORI, T. Crystallization of a calcium metaphosphate glass below its transformation temperature. *Yogyo Kyokai Shi*, v. 82, n. 9, p. 509-510, 1974.

Assim, o fenômeno de cristalização foi explicado em termos de uma tensão induzida nas cadeias moleculares na interface cristal/vidro, devido a uma diferença entre o volume da fase cristalina e do vidro residual, sem a necessidade da quebra de ligações intramoleculares (24-25).

Na literatura, são relatados outros poucos casos da cristalização de vidros abaixo da temperatura de transição vítrea. No trabalho de Chryssikos e colaboradores, a cristalização das fases β' - e γ -LiBO₂ em vidros metaboratos de lítio e sódio foi obtida por tratamentos térmicos em temperaturas ligeiramente abaixo de T_g , sendo esta cristalização associada ao crescimento de núcleos estruturalmente similares aos arranjos da rede e que já estavam presentes no vidro (26). No trabalho de Grincourt e colaboradores a técnica de espectroscopia de impedância foi usada para acompanhar os efeitos do recozimento em vidros AgPO₃. Nesse trabalho, tratamentos térmicos de até 30 dias em temperaturas menores que T_g foram considerados os responsáveis pelo aparecimento de uma cristalização superficial do vidro com a presença da fase cristalina AgPO₃ e de oxalato de prata junto ao eletrodo de grafite, formada de acordo com a reação $2\text{AgPO}_3 + 2\text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (27).

No que se refere a outros processos de relaxação estrutural ocorrendo abaixo de T_g , foram também relatados casos de relaxação de estresse em vidros silicatos soda-cal-sílica (28) e, no trabalho de Reis e colaboradores (29), fibras de vidro silicato de lítio foram permanentemente deformadas em uma temperatura cerca de 100 °C abaixo de T_g , promovendo uma cristalização superficial em temperaturas próximas, mas inferiores à T_g , devido ao estresse causado pelo dobramento das mesmas.

Em um trabalho realizado no grupo CCMC, De Souza e colaboradores observaram que vidros oxifluoroboratos de chumbo apresentavam uma cristalização da fase β -PbF₂ abaixo de T_g , quando submetidos a um campo elétrico (30-31). Esse fenômeno foi atribuído a uma reação de redução eletroquimicamente induzida: $\text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^+$, na interface vidro/eletrodo catódico, sendo a cristalização observada exclusivamente nessa região. Possivelmente, a formação de íons Pb^+ na matriz vítrea seja a causa de uma diminuição local da viscosidade, o que favorece a nucleação e o posterior crescimento de cristais da fase β -PbF₂ (30).

Portanto, uma melhor compreensão acerca do fenômeno da transição vítrea e dos efeitos de diferentes parâmetros externos, por exemplo: temperatura, tensão, campo elétrico, entre outros, sobre os processos de nucleação e crescimento de cristais em vidros, são extremamente importantes, não somente do ponto de vista fundamental, como também para o aprimoramento da tecnologia atualmente utilizada no processamento de materiais vítreos.

2.2 Vidros germanatos e a anomalia do germânio

O composto dióxido de germânio é bastante conhecido por sua habilidade de formar vidro e, por isso, se tornou um forte candidato para a criação de novas matrizes vítreas (32). Já em 1926, Dennis e Laubengayer (33) prepararam o vidro de GeO_2 . Em 1956, Zarzycki[†] [apud (32)] realizou um estudo de difração de raios X, mostrando que tetraedros GeO_4 são as unidades básicas que constituem a estrutura de vidros de dióxido de germânio.

Vidros germanatos obtidos de sistemas binários $\text{GeO}_2 - \text{M}_2\text{O}$ (M = metal alcalino) despertaram grande interesse científico devido a um comportamento anômalo, observado em suas propriedades com o aumento da concentração de óxido modificador (32). Este comportamento refere-se à presença de extremos (máximos ou mínimos) nas propriedades dos vidros, tais como: densidade, índice de refração, condutividade elétrica, viscosidade e estabilidade química, observados para concentrações não maiores do que 20 % em mol de óxidos alcalinos. Esse fenômeno foi considerado similar ao observado em vidros boratos alcalinos, sendo chamado de “anomalia do germânio”, e interpretado como resultado da mudança do estado de coordenação do germânio com o oxigênio ($4 \rightarrow 6$) (20,32).

Foi proposto que a adição de óxidos alcalinos ao GeO_2 causa, inicialmente, a conversão parcial dos tetraedros GeO_4 (nos quais os átomos de Ge possuem coordenação igual a 4) em octaedros, de coordenação igual a 6, sem a quebra das pontes ligantes $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$, isto é, sem a presença de oxigênios não ligantes (*non-bridging oxygens*: NBOs). Essa proposição foi sustentada por resultados obtidos em diferentes estudos que utilizaram as técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho, espalhamento Raman, difração de raios X e EXAFS (do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) (32). Ademais, uma vez que o composto GeO_2 cristalino apresenta polimorfismo, podendo assumir a coordenação tetraedral (na estrutura cristalina do tipo quartzo) ou octaedral (na estrutura cristalina do tipo rutila), é plausível a proposição de que o aumento da concentração de óxidos modificadores no vidro cause a conversão dos tetraedros em octaedros de germânio, sem qualquer formação de NBOs (20). Assim, a proposição do primeiro modelo é de que a adição de até 20 % em mol de óxidos alcalinos ao GeO_2 , causa inicialmente a formação dos octaedros GeO_6 ,

[†] ZARZYCKI, J. Etude de reseau vitreux par diffraction des rayons-X aux temperatures elevees. Trav. 4eme Congress Intern. Du Verre, Paris, p. 323-330, 1956.

o que, conseqüentemente, provoca a densificação da rede dos germanatos, devido à maior eficiência de empacotamento das unidades octaédricas. Eventualmente, para maiores concentrações de M_2O , a formação de octaédros GeO_6 atinge um limite de saturação sendo estes reconvertidos em tetraédros GeO_4 e, como resultado da quebra das pontes $Ge - O - Ge$ formam-se os NBOs, com a conseqüente diminuição da densidade e índice de refração dos vidros (20,32).

Contudo, esse modelo estrutural foi questionado por vários pesquisadores que colocaram a possibilidade de nenhum octaédrico de germânio-oxigênio ser formado (20,32,34). Em 1991, Henderson e Fleet (35) propuseram o “modelo de anéis” para vidros germanatos, considerando que a anomalia do germânio não é resultante da conversão de GeO_4 em GeO_6 , ao invés disto, foi proposta a criação de anéis compostos por três membros de tetraédros GeO_4 , após a adição de Na_2O em concentrações de até 40 % em mol. Deste ponto de vista, extremos nas propriedades físicas (máximos ou mínimos) ocorrem quando a concentração de pequenos anéis, como anéis de três membros, atinge seu valor máximo.

É importante ressaltar que, até a presente data, não há um consenso sobre o mecanismo da modificação estrutural em vidros germanatos causada pela adição de óxidos alcalinos. Segundo Shelby (20), é possível que ambos os modelos sejam válidos, com a formação simultânea de GeO_6 , anéis de três membros GeO_4 e NBOs nos vidros, para concentrações com até 20 % em mol de óxidos modificadores. Maiores concentrações podem resultar na reconversão $GeO_6 \rightarrow GeO_4$ e quebra dos anéis de três membros, com um aumento ainda maior de NBOs.

Em 1996, Kamitsos e colaboradores (36) publicaram um estudo sistemático da estrutura de vidros do sistema $xRb_2O.(1-x)GeO_2$ para $0 \leq x \leq 60$ % em mol, por uma combinação das técnicas espectroscópicas de Raman e Infravermelho. Os resultados desse estudo confirmaram o primeiro modelo estrutural proposto, devido à presença de octaédros GeO_6 na estrutura dos vidros, além da formação de anéis GeO_4 em menor quantidade que as encontradas no GeO_2 vítreo ou cristalino (do tipo quartzo) para composições com até 20 % em mol de Rb_2O . Maiores concentrações implicaram quebras das pontes $Ge - O - Ge$ e formação de NBOs, proporcionando uma progressiva despolimerização da estrutura não cristalina.

2.3 Vidros BGO e a cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Vários autores têm comparado os vidros obtidos do sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ (vidros BGO) aos contendo arsênio e antimônio, devido a esses três elementos (Bi, As e Sb) possuírem configurações eletrônicas similares. Esses vidros também são comparados aos contendo chumbo, uma vez que os elementos Bi e Pb possuem aproximadamente a mesma massa atômica, e devido ao fato dos íons Bi^{3+} e Pb^{2+} serem isoeletrônicos (37).

Alguns estudos encontrados na literatura, sobre as propriedades de vidros contendo óxido de bismuto, apresentam algumas divergências quanto ao papel deste óxido na estrutura vítrea. Trabalhos recentes relatam que, apesar do óxido de bismuto puro não formar um vidro, na presença de cátions fortemente polarizados, os íons Bi^{3+} podem reduzir seu número de coordenação de seis para três e a rede do vidro consistirá em ambas as unidades estruturais: (BiO_6) octaedral e (BiO_3) piramidal (16,38). Assim, vidros do sistema BGO podem apresentar mudanças de coordenação, tanto dos átomos de germânio (fenômeno de “anomalia do germânio”), quanto dos átomos de bismuto, dependendo do intervalo de composição adotado.

No entanto, dúvidas acerca da mudança de coordenação do germânio permanecem nos estudos sobre vidros germanatos de bismuto. Lottici e colaboradores (39) afirmaram em sua investigação sobre o estado de coordenação do germânio em vidros $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100 - x)\text{GeO}_2$ (para $x = 10, 25, 40, 45, 50, 55, 60, 86$) por meio da técnica de EXAFS que, para todos os valores de x , a distância Ge – O permanece inalterada e igual à encontrada no vidro de GeO_2 , sem evidências da presença da coordenação octaedral. Em baixas concentrações os átomos de bismuto se comportam como formadores da estrutura vítrea mantendo a coordenação octaedral distorcida.

Em contrapartida, vários autores confirmaram a presença das unidades GeO_6 e BiO_3 , sendo os tetraedros de germânio-oxigênio (GeO_4) e octaedros de bismuto-oxigênio (BiO_6) as unidades predominantemente encontradas na estrutura não-cristalina desses vidros (13-14,16,38). A mudança de coordenação dos átomos de Ge, de 4 para 6, é também uma possível explicação para o desvio negativo do comportamento esperado para o volume molar dos vidros como função da composição (40).

O diagrama de fases de equilíbrio no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, proposto por Corsmit e colaboradores (41), é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama de fases de equilíbrio no sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, extraído de (41). As razões $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$ são correspondentes a: 1:3 = $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$; 2:3 = $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; 1:1 = $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e 6:1 = $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_1\text{O}_{20}$. As linhas tracejadas referem-se ao diagrama de fases metaestáveis.

Vários compostos cristalinos podem ser formados com diferentes razões $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$ identificadas por: 1:3 ($\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$); 2:3 ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$); 1:1 ($\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$) e 6:1 ($\text{Bi}_{12}\text{Ge}_1\text{O}_{20}$). A fusão do composto GeO_2 é observada em 1113°C e do composto Bi_2O_3 em 828°C , aproximadamente. Considerando os interesses deste trabalho, a discussão acerca do diagrama será limitada à região de 100 a 60 % em mol de GeO_2 .

A dissociação do composto $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (1:3), sob aquecimento, é observada em aproximadamente 998 °C, próximo à linha liquidus L3 do sistema $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (2:3). Sob resfriamento do fundido, o composto $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ não é formado, mas sim o super-resfriamento do sistema, que entra no estado metaestável e cruza a linha liquidus L5 do sistema $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (2:3), próximo de 700 °C. Ligeiramente abaixo dessa temperatura, observa-se a solidificação em GeO_2 e $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ (1:1). Após a solidificação, mudanças em temperatura podem promover a reação $2\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5 + \text{GeO}_2 \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Segundo Cormist, amostras vítreas podem ser obtidas em composições no intervalo de 100 a 75 % em mol de GeO_2 , ou seja, no intervalo $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (1:3), a partir do resfriamento do líquido, o que torna difícil indentificar a parte metaestável do diagrama, i.e., a composição eutética E4. Contudo, próximo de 75 % em mol de GeO_2 , os vidros podem devitrificar em uma mistura de GeO_2 e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, presumidamente porque essa última fase é mais facilmente formada do que a $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$.

Em 1991, Dimesso e colaboradores (42) estudaram o comportamento da cristalização em vidros germanatos de bismuto em diferentes proporções de Bi_2O_3 e GeO_2 . Nesse trabalho, as amostras foram resfriadas sob altíssimas taxas, cerca de 10^6 °C/min, o que permitiu a obtenção de todos os compostos citados acima (1:3, 2:3, 1:1 e 6:1), no estado vítreo. Durante tratamento térmico da composição vítrea 1:3, observou-se somente a formação da fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ em 580 °C. Somente tratamentos a 900 °C promoveram a formação da fase cristalina $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$. Já para a composição vítrea 2:3, foram observadas as formações de duas fases, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$, o que levou à proposição das seguintes reações:

em que (c) corresponde à fase cristalina. Diferente do diagrama de fases de equilíbrio, Dimesso propôs a formação de GeO_2 não cristalino em todas as reações, possivelmente pelo fato da fase cristalina GeO_2 não ter sido observada pelos experimentos de difratometria de raios X.

A descrição cinética para a nucleação e crescimento de cristais em um vidro é usualmente feita pela equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) (19):

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (10)$$

em que x representa a fração cristalizada após um tempo t , k é a taxa constante de cristalização e n é o parâmetro de ordem da reação (chamado coeficiente de Avrami). Considerando que k possui uma dependência Arrheniana com a temperatura, assume-se:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

sendo E_a a energia de ativação por mol, R a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin e k_0 uma constante.

Dessa forma, tratamentos isotérmicos permitem a obtenção do parâmetro de ordem da reação, n , e da energia de ativação por mol E_a . No trabalho de Dimesso (42), o estudo cinético por meio de tratamentos isotérmicos da amostra vítrea 1:3 permitiu o cálculo da energia de ativação necessária à formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, sendo de aproximadamente $47,1 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$, e do parâmetro $n = 1,1 \pm 0,3$, indicando um mecanismo de crescimento volumétrico da fase do tipo eulitita, governado por difusão.

Um estudo de cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ em vidros dos sistemas $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ foi realizado no grupo CCMC por Souza em 1998 (18). Nesse trabalho, observou-se a cristalização preferencial da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ tanto no sistema binário como nos ternários. Foram feitas análises acerca da cinética de cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ por meio de tratamentos não isotérmicos pela técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) (43). Os métodos não isotérmicos são, em princípio muito rápidos, e quando usados de forma adequada podem fornecer informações úteis acerca da cinética de cristalização em vidros, como a densidade de cristais formados e taxa de nucleação.

Nas técnicas de análise térmica considera-se uma taxa de aquecimento constante α , ou seja, a temperatura T muda linearmente com o tempo t , de modo que:

$$T = T_0 + \alpha t \quad (12)$$

Substituindo a equação (12) na equação (10), obtêm-se:

$$x = 1 - \exp \left[-k \left(\frac{T - T_0}{\alpha} \right) \right]^n \quad (13)$$

Aplicando duas vezes o logaritmo Neperiano na equação 13, obtem-se:

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \ln k(T - T_0) - n \ln \alpha \quad (14)$$

De acordo com a equação (14), $\ln[-\ln(1 - x)]$ é uma função linear de $\ln \alpha$, cujo coeficiente angular é igual ao coeficiente de Avrami. Nos experimentos não isotérmicos por DSC, a fração cristalizada x pode ser obtida, para diferentes temperaturas, como sendo áreas parciais sob o pico de cristalização de interesse.

Recentemente, Fokin e colaboradores alertaram sobre a precisão dos resultados obtidos por métodos não isotérmicos, que podem ser fortemente afetados por fatores como a variação não linear da posição do pico de cristalização em função do número de núcleos pré-existent, o que leva a uma distorção da dependência real da taxa de nucleação com a temperatura (44). Entretanto, nenhuma restrição foi feita com relação ao cálculo da energia de ativação.

Os métodos de Ozawa (45) ou Chen (46) podem ser aplicados para a obtenção de E_a , segundo as equações:

$$\frac{d\left(\frac{\ln T_p^2}{\alpha}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{E_a}{R} \quad \text{Chen} \quad (15)$$

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad \text{Ozawa} \quad (16)$$

sendo T_p a temperatura de máximo de cristalização.

Apesar das limitações do método, os resultados obtidos por Souza e colaboradores (43) no estudo da cristalização não isotérmica da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, foram $n = 1,1$ e $E_a \approx 54 \text{ kcal/mol}$, o que concorda com os resultados obtidos por Dimesso e colaboradores no estudo isotérmico (42).

Na maioria dos casos, vidros contendo óxido de bismuto apresentam dependência de sua coloração em função da composição, metal do cadinho utilizado e temperaturas adotadas no processo de fusão (47). Esse comportamento é relacionado à redução parcial do Bi^{3+} devido à dissociação térmica do Bi_2O_3 segundo a seguinte equação, extraída de (47):

O equilíbrio dessa reação depende da temperatura de fusão e da pressão parcial de oxigênio no fundido. O aumento da temperatura desloca o equilíbrio da reação para a direita, favorecendo a redução do Bi^{3+} em Bi^{2+} e, em alguns casos, até a presença de nanopartículas de Bi^0 pode ser observada (47-48), o que provoca o escurecimento das amostras. Para evitar o escurecimento, diferentes métodos são adotados por parte dos pesquisadores, como: (i) a calcinação prévia do material, para promover a reação entre os óxidos e, conseqüentemente, melhorar a homogeneidade do fundido, favorecendo a diminuição da temperatura e do tempo de fusão; (ii) a utilização de cadinhos de diferentes materiais; (iii) o uso de diferentes temperaturas de recozimento; e (iv) a adição de compostos, como o óxido de cério (CeO_2), que podem atuar como agentes oxidantes (14,47,49).

Óxidos de alguns cátions polivalentes podem ser usados como agentes refinadores por atuar como fonte de O_2 , em uma maneira similar aos óxidos de arsênio e antimônio. O óxido de cério pode ser reduzido e fornecer oxigênio para a solução, por meio da reação:

A valência do elemento cério passa de +4 para +3 e, por este efeito, o óxido de cério é um dos oxidantes mais efetivos para vidros contendo óxido de bismuto (47).

Com relação ao exposto anteriormente, algumas propriedades dos vidros BGO podem depender fortemente de cada passo adotado no processo de preparação. Polosan e colaboradores (49) observaram que algumas variações nos procedimentos seguidos durante a preparação, como a calcinação dos pós e recozimento do vidro em diferentes temperaturas, resultaram em mudanças no comprimento de onda de corte (λ_c) obtido em medidas de absorção óptica na região do ultravioleta/visível.

Visto que muitas dúvidas com relação ao processo de preparação e a estrutura vítrea resultante ainda persistem entre os pesquisadores, um estudo sistemático de preparação e caracterização das propriedades térmicas e estruturais de materiais vítreos e policristalinos do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ é certamente justificável.

Capítulo
3

Materiais e
Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhados os processos de preparação das amostras utilizadas no trabalho, bem como os procedimentos experimentais adotados nas principais técnicas de caracterização empregadas na investigação das propriedades físicas e químicas das amostras. As etapas seguidas na obtenção das amostras vítreas de germanato de bismuto são descritas na Seção 3.1. A preparação das amostras a serem submetidas ao processo de cristalização está detalhada na Seção 3.2.

3.1 Preparação dos vidros germanatos de bismuto

Os dois principais compostos utilizados na preparação dos vidros foram o óxido de germânio (GeO_2) e o óxido de bismuto (Bi_2O_3). O composto óxido de cério (CeO_2) foi adicionado como dopante, nas concentrações de 0,2 e 1 % em mol, seguindo a referência (47), para atuar como agente oxidante e evitar o escurecimento inomogêneo dos vidros. Algumas características dos precursores utilizados estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Precursores utilizados na produção das amostras.

Composto	Procedência	Lote	Grau de pureza (%)	Temperatura de fusão (° C)	Densidade (g/cm^3)
Bi_2O_3	Alfa Aesar®	C28147	99,99	825	8,9
GeO_2	Preussaug Metall-Goslar	-	99,99	1115	4,7
CeO_2	Alfa Aesar®	P1241	99,99	2600	7,1

Todos os reagentes foram adequadamente pesados (*Mettler Toledo AE 163*, $\pm 0,1$ mg) nas frações molares requisitadas, listadas na Tabela 2.

O processo de preparação adotado foi o método convencional de fusão e moldagem, utilizando-se um forno elétrico com elevador (*EDG Equipamentos*), cadinho de platina (*Heraeus – Vectra 99,9%*) e molde de grafite. Foram feitas fusões de 30 g em massa para cada composição.

Tabela 2 - Composições nominais das amostras preparadas.

Amostra	Composição nominal (% em mol)
80BGO	100(0,8GeO ₂ – 0,2Bi ₂ O ₃)
80BGO:0,2Ce	99,8(80GeO ₂ – 20Bi ₂ O ₃) – 0,2CeO ₂
80BGO:1Ce	99(80GeO ₂ – 20Bi ₂ O ₃) – 1CeO ₂
70BGO:1Ce	99(70GeO ₂ – 30Bi ₂ O ₃) – 1CeO ₂

Os pós resultantes da mistura GeO₂ e Bi₂O₃ foram previamente moídos com bolinhas de zircônia em álcool isopropílico, secos a 100 °C e calcinados a 700 °C por 10 horas. A reação entre os óxidos, promovida pelo processo de calcinação, foi feita no intuito de evitar o ataque do cadinho pelo óxido de bismuto, além de melhorar a homogeneidade do fundido. Para as amostras dopadas, a quantidade desejada de CeO₂ foi adicionada e misturada mecanicamente ao composto resultante da calcinação da mistura GeO₂ e Bi₂O₃, em seguida, realizou-se a fusão em 1100 °C por 15 minutos, sendo o material vertido em molde de grafite pré-aquecido a 410 °C. Todas as amostras foram recozidas nesta mesma temperatura por um período de 12 horas. Os procedimentos seguidos foram adotados com base em trabalhos da literatura para a obtenção de amostras vítreas transparentes, sem a presença de cristais ou bolhas (47,49). As principais etapas do processo de preparação são apresentadas no gráfico da Figura 8.

Figura 8 - Principais etapas do processo de preparação das amostras.

A fusão dos materiais foi realizada em um curto período de tempo, pois, a partir de 820 °C, o óxido de bismuto pode sofrer volatilização (41,49). Além disso, este procedimento evita a contaminação do material pela platina do cadinho, visto que trabalhos da literatura relatam que a dissolução de nanopartículas de platina no material fundido também pode ser responsável pela mudança de coloração das amostras, juntamente ao processo de termorredução do Bi^{3+} (47).

3.2 Preparação das amostras para a cristalização

Para o procedimento da cristalização induzida, amostras de composição 80BGO:0,2Ce foram cortadas na forma de paralelepípedos e o polimento de suas duas faces foi realizado com o uso de abrasivos de alumina, lixas d'água, etilenoglicol e, na última etapa do polimento, alumina com granulometria de 0,3 μm sobre matriz de cêra de abelha. Após limpeza em ultrassom e acetona, as amostras receberam a aplicação de tinta prata *R9045 Joint Metal*, foram colocadas em estufa (~100 °C) por cerca de 20 minutos para a eliminação de solvente, presente na tinta metálica, e imediatamente levadas ao forno para o tratamento térmico.

A Figura 9 ilustra o processo adotado na preparação das amostras a serem submetidas a tratamentos térmicos para a cristalização induzida pela presença de prata.

Figura 9 - Ilustração da aplicação de tinta metálica sobre vidro 80BGO:0,2Ce.

As amostras foram termicamente tratadas em um forno elétrico tubular (*homemade*) com cavidade cilíndrica possuindo 11,5 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro (Figura 10). As amostras foram posicionadas exatamente no centro no forno sobre uma barca de platina.

Figura 10 - Forno tubular utilizado para ensaios de cristalização das amostras vítreas.

Depois de realizados os tratamentos térmicos, a camada de prata depositada na superfície das amostras foi cuidadosamente retirada por raspagem com o auxílio de uma lâmina metálica. Um processo de limpeza da prata residual foi feito por imersão das amostras em uma solução 7N – HNO_3 , por cerca de 10 s, e posterior enxague com água destilada.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Calorimetria exploratória de varredura – DSC

Na técnica termoanalítica comumente chamada de DSC, sigla originada do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, a amostra é aquecida em um forno a uma taxa constante, assim, amostra e referência são mantidas a uma mesma temperatura até que a amostra comece a sofrer uma transição. No momento da transição, a temperatura da amostra pode ser superior ou inferior a do referencial, dependendo da transformação que está sofrendo. A principal aplicação desta técnica é o estudo de transições de fases, tais como, fusão, transição vítrea, cristalização e decomposições térmicas. Essas transições envolvem mudanças de energia ou capacidade calorífica que podem ser detectadas por DSC com grande sensibilidade.

Neste trabalho, utilizou-se um equipamento de DSC *Netzsch STA 409C*, que efetua simultaneamente medidas de calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica (ATG) das amostras. Foram realizadas medidas em amostras após serem submetidas ao processo de fusão e moldagem, na forma de pó com granulometria entre 75 e 250 μm , para a determinação dos eventos térmicos característicos de um vidro, como temperatura de transição vítrea, cristalização e fusão. Utilizou-se atmosfera de ar sintético (20% O_2 e 80% N_2), cadinhos de alumina e massas das amostras de aproximadamente 30 mg.

As temperaturas características dos vidros foram identificadas da seguinte maneira: T_g representa a temperatura de transição de vítrea, obtida pelo método das tangentes, T_x identifica a temperatura de início da cristalização; para amostras que apresentaram mais de um pico de cristalização foram utilizados os termos T_{x1} , T_{x2} , etc., e T_m representa a temperatura de mínimo no evento endotérmico associado à fusão.

3.3.2 Difratometria de raios X – DRX

A técnica de difratometria de raios X, *DRX*, baseia-se na interferência dos raios X incidentes sobre uma amostra. Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico hkl se comporta como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre raios refletidos dá origem aos picos no padrão de difração. A condição de refração é dada pela Lei de Bragg (50):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (19)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar, e θ o ângulo de incidência do feixe. As características do padrão de difração de raios X de uma substância são consequência de sua estrutura cristalina, isto é, a forma e o tamanho da cela unitária do material determinam as posições angulares das linhas de difração, e o arranjo dos átomos na cela determina as intensidades destas (50). Embora no caso de vidros não exista uma regularidade de longo alcance na disposição dos átomos, ainda é possível aplicar a técnica de difração de raios X, uma vez que esses materiais possuem ordem a curto alcance, e em alguns casos, até em médio alcance (32). Dessa forma, por uso da técnica de DRX,

é possível confirmar a natureza vítrea, bem como, detectar possíveis fases cristalinas induzidas por tratamentos térmicos ou outros processos.

Nesse trabalho, utilizou-se um difratômetro automático *Rigaku-Rotaflex RU-200B*, com radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), a 40 kV e 80 mA, no intervalo de varredura 2θ entre 20 e 80 °, com passo de 0,02 °, taxa de aquisição de dados de 2°min^{-1} e ângulo de incidência normal. As amostras na forma de pó possuíam granulometria menor que 75 μm , enquanto os difratogramas referentes aos vidros com superfície cristalizada foram obtidos de amostras monolíticas. Para a análise qualitativa dos padrões de raios X das fases cristalinas descritas neste trabalho, foi utilizado o banco de dados *JCPDS* (do Inglês: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA).

3.3.3 Medidas de densidade e volume molar

Segundo o princípio de Arquimedes, o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido pelo corpo, quando este é mergulhado em um líquido de densidade conhecida.

A densidade dos vidros foi medida pelo princípio de Arquimedes usando-se uma balança Mettler Toledo AG 285 (sensível a 0,0001 g) e água como líquido de imersão. Os cálculos da densidade foram feitos segundo a equação (20):

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_b} \rho_0 \quad [g/cm^3] \quad (20)$$

em que m_a é a massa do espécime no ar, m_b é a massa submersa e ρ_0 é a densidade do líquido de imersão, que no caso da água foi considerada igual a $1 g/cm^3$, à temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$).

Uma vez que um vidro, de maneira geral, pode ser considerado uma solução, uma propriedade usualmente avaliada é o volume molar V_m , definido como o volume de um grama mol do vidro e associado a volumes molares parciais de espécies individuais ou grupos estruturais (17). O comportamento da densidade dos vidros em função da sua composição, bem como o volume molar (V_m) das amostras, pode fornecer importantes informações sobre a estrutura vítrea.

O volume molar é inversamente proporcional à densidade e diretamente proporcional à massa molecular das amostras, como mostra a equação (21):

$$V_m = M/\rho \quad (21)$$

em que M é a massa molecular de 1 mol do vidro, e ρ é a densidade da amostra em g/cm^3 . Desta forma, o cálculo do volume molar, a partir do valor medido da densidade do vidro, permite avaliar a densidade de empacotamento das amostras, independentemente do aumento de massa iônica. Portanto, um aumento em V_m implica o aumento de espaço livre na estrutura vítrea.

3.3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é um dos métodos espectroscópicos mais utilizados na investigação da ordem local de materiais, incluindo vidros e vitrocerâmicas (51-52). Grupos de moléculas de materiais vítreos têm certo número de modos de vibração característicos que dependem do número dos átomos constituintes. Já a frequência de vibração das moléculas, segundo o modelo clássico, é relacionada às forças interatômicas e massas dos átomos constituintes. As vibrações modificam o momento de dipolo elétrico de tais moléculas levando à absorção de ondas eletromagnéticas com número de onda, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, no intervalo de 10000 a 100 cm^{-1} , isto é, comprimentos de onda, λ , entre 1 e 100 μm , correspondendo ao domínio da *espectroscopia IR* (51). Nos experimentos de absorção no infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes, I_0 , e depois, I , de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O objetivo do experimento é determinar a razão da intensidade I/I_0 . O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que é usualmente apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância no eixo das coordenadas.

Neste estudo, medidas de espectroscopia na região do infravermelho, no modo absorbância, foram realizadas pelo método de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, *FTIR* (do Inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), utilizando-se um equipamento *Bruker Vertex 70 FT-IR*, instalado no grupo CCMC. Os espectros foram coletados no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} ,

à temperatura ambiente. As amostras utilizadas nas medidas de absorção *IR* foram preparadas na forma de pastilhas de 0,3 g de KBr acrescidas de 1 % em massa do pó de cada composição em estudo. A homogeneização dos pós foi feita em almofariz de ágata e a pressão uniaxial usada para a conformação das pastilhas foi $\sim 350 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Como alternativa ao modo experimental de transmissão, a técnica ATR (*Attenuated Total Reflection*) foi aplicada para obter-se o espectro de amostras monolíticas com superfície cristalizada, sem a necessidade da moagem das mesmas. Nesta técnica, a radiação é guiada em um cristal transparente ao IR, com alto índice de refração, a certo ângulo. A reflexão interna cria uma onda evanescente que se estende além da superfície do cristal, i.e., dentro do material em estudo, posicionado diretamente sobre o cristal, que sofre a absorção da radiação IR. Para essas medidas, um acessório ATR, contendo um cristal de Ge, foi acoplado ao equipamento *Bruker Vertex 70*. A normalização de todos os espectros de FT-IR foi realizada segundo o método *Vector*, disponível no programa OPUS – spectroscopy software, versão 6 (53).

3.3.5 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia Micro-Raman é uma poderosa ferramenta que tem sido usada com frequência na determinação de vibrações características associadas às diferentes classes de materiais. Esta é uma técnica não destrutiva que permite fazer microanálises em pequenas regiões (da ordem de microns), tanto superficial como em profundidade, e proporciona a obtenção de informações qualitativas da transformação estrutural e química do material.

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática, normalmente no visível ou ultravioleta, que incide numa molécula. A atividade Raman de uma molécula difere da atividade no IR, no sentido que o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela radiação monocromática, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração (52).

Espectros micro-Raman foram obtidos com um microscópio confocal Raman *Witec*, modelo *Alpha 300S-A/R*, instalado no grupo CCMC. As amostras foram excitadas com o uso de um laser Ar em 514,5 nm (*Melles Griot, model 35-LAL-515-230*). Todos os espectros foram coletados com tempo de interação de 80 s e a potência do laser mantida em $\sim 8 \text{ mW}$.

Nos casos de interesse, imagens Raman foram construídas 100 por 100 pixels, onde cada pixel representa um espectro coletado, ou seja, cada ponto da imagem corresponde a um espectro completo levando a um arranjo 2D do espectro Raman, associado à morfologia da amostra. Alguns fatores individuais como intensidade, largura ou posição de um pico podem ser extraídos das imagens Raman, fornecendo informações adicionais, por manipulação no software Witec Project 2.0.

3.3.6 Microscopia óptica e imagens fotográficas

A estereografia das amostras vítreas e das vitrocerâmicas foi realizada por microscopia óptica e, também, por imagens fotográficas convencionais. Foram usados um microscópio *Olympus BX51*, e uma câmera fotográfica *Sony Cyber-shot DSC-H50*. As imagens obtidas foram editadas através dos *softwares Corel Paint Shop Pro Photo X2 (Corel Corporation, 2008)* e *FotoCanvas (ACD Systems, Ltd., 2001)*. Aspectos como coloração, transparência, perda parcial e/ou local de transparência por cristalização e morfologia de fases cristalinas induzidas foram aqui objeto de análise.

3.3.7 Absorção óptica na região do ultravioleta-visível

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível foi medido para a amostra 80BGO:0,2Ce a fim de se determinar o valor do comprimento de onda na borda de absorção óptica, λ_c , também chamado de comprimento de onda de corte no UV (em Inglês: *UV cut-off*). Para a realização da medida, utilizou-se um espectrômetro Olis Cary - 17 *Spectrophotometer Conversion*, instalado no Grupo de Óptica, IFSC-USP. O espectro foi obtido num intervalo de 200 a 2000 nm, com resolução de 1 nm, para uma amostra de $1,00 \pm 0,05$ mm. A partir da estimativa de λ_c é possível obter o valor da energia da banda proibida ou lacuna (gap óptico) pela relação $E_{gap}(eV) = hc/\lambda_c \cong \frac{1239,8}{\lambda_c}$, em que λ_c está em unidades de nm.

3.3.8 Radioluminescência – RL

Os vários fenômenos relacionados à luminescência são nomeados de acordo com a forma de excitação utilizada para a emissão de luz. Na radioluminescência (RL) são usadas radiações nucleares, raios γ , partícula β , raios X como fonte de excitação. As características radioluminescentes são fundamentais na identificação dos materiais com maior potencialidade de aplicação como cintiladores.

Medidas de radioluminescência (ou de intensidade de cintilação) das amostras cristalizadas foram realizadas no grupo de Materiais Cerâmicos Avançados da Universidade Federal de Sergipe (UFS). As amostras foram irradiadas com raios X (~ 9 keV), por utilização de um equipamento *Rigaku RINT 2000/PC*. A luz emitida com comprimento de onda visível foi guiada por uma fibra óptica *P400-2-UV-VIS* a um espectrômetro portátil *Ocean Optics HR 2000* (resolução de 0,5 nm), que possui detetores do tipo CCD com 2048 linhas em um arranjo que permite ler todo o espectro de 200 a 1100 nm em uma única medição. O esquema experimental utilizado nas medidas de RL pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 - Representação do arranjo experimental utilizado para medidas de RL das amostras cristalizadas.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo de vidros germanatos de bismuto dopados com céria. Inicialmente, a discussão é feita com respeito à influência da adição de céria nas propriedades térmicas e estruturais dos vidros BGO. Posteriormente, são apresentados os resultados obtidos da cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, induzida pela presença de prata na superfície da amostra 80BGO:0,2Ce, abaixo da temperatura de transição vítrea.

4.1 Aspectos visuais das amostras

As amostras obtidas foram analisadas segundo aspectos visuais de cor e transparência, sendo essa análise resumida na Tabela 3. As amostras apresentaram diferentes características de acordo com a alteração da composição. Para as amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce observou-se uma transparência característica de um vidro, contudo a primeira composição não apresentou coloração homogênea. As duas últimas composições, 80BGO:1Ce e 70BGO:1Ce apresentaram opacidade características da formação de fases cristalinas, devido a processos de devitrificação.

Tabela 3 - Amostras obtidas e seus aspectos visuais.

Amostra	Composição nominal (% em mol)	Aspectos visuais
80BGO	100(0,8GeO ₂ –0,2Bi ₂ O ₃)	marrom/rosada; transparente
80BGO:0,2Ce	99,8(80GeO ₂ –20Bi ₂ O ₃) – 0,2CeO ₂	amarela; transparente
80BGO:1Ce	99(80GeO ₂ –20Bi ₂ O ₃) – 1CeO ₂	amarela; opaca
70BGO:1Ce	99(70GeO ₂ –30Bi ₂ O ₃) – 1CeO ₂	amarela; opaca

Fotografias das amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce, após corte e polimento, são apresentadas na Figura 12. Observa-se que a amostra vítrea 80BGO apresentou regiões de diferentes colorações, variando de rosa (borda) ao marrom (centro), que pode ser associada à termorredução parcial do Bi^{3+} (equação (17)). A adição de óxido de cério, na concentração de 0,2 % em mol, foi efetiva para evitar o escurecimento da amostra e também melhorar sua homogeneidade (variação de cor e ausência de “estrias”), uma vez que se obteve uma amostra de cor amarela e bastante homogênea.

Figura 12 - Amostras vítreas 80BGO (marrom) e 80BGO:0,2Ce (amarela), após corte e polimento, com espessuras de aproximadamente 1mm.

4.2 Difratometria de raios X

Medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas com o intuito de confirmar a natureza vítrea das amostras e identificar as fases cristalinas presentes nas composições que sofreram a devitrificação. A Figura 13 apresenta os difratogramas das amostras vítreas obtidas após o processo de fusão. As fases cristalinas identificadas foram $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS-770497) e $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ (JCPDS-781334).

O padrão observado nos difratogramas das composições 80BGO e 80BGO:0,2Ce são característicos de amostras vítreas (com ordem somente a curto alcance), devido à presença de halos e ausência de picos que evidenciem estruturas cristalinas (com ordem a longo alcance). Os difratogramas das amostras 80BGO:1Ce e 70BGO:1Ce apresentam picos que permitem a identificação das fases cristalinas formadas durante o processo de devitrificação.

A cristalização presente na amostra 80BGO:1Ce foi atribuída à formação da fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$. A presença de duas fases cristalinas foi identificada na amostra 70BGO:1Ce: $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Essas diferenças devem ser devidas à maior concentração de Bi na composição 70BGO:1Ce.

Figura 13 - Difrátogramas de raios X das amostras vítreas e vitrocerâmicas, na forma de pó com granulometria $< 75\mu\text{m}$.

Os resultados obtidos por DRX concordam com o diagrama de fases de equilíbrio do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ (ver seção 2.3) e com o trabalho apresentado por Dimesso e colaboradores (42), que relataram que a fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ é termodinamicamente instável e dá origem a formação da fase majoritária $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Assim, observa-se que o aumento na concentração de CeO_2 de 0,2 para 1 % em mol, dificulta a obtenção de um vidro nas condições adotadas nesse trabalho, por favorecer a formação da fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$. Já para a amostra 70BGO:1Ce, o resultado obtido pode ser devido ao aumento na concentração do óxido de bismuto.

4.2 Análise térmica

A habilidade de formar um vidro é definida em termos da resistência à cristalização de um fundido durante o resfriamento, já a estabilidade térmica de um vidro é definida em termos da resistência à cristalização durante o aquecimento (54). A habilidade de formação é muito importante durante o processo de preparação, enquanto a estabilidade térmica é mais importante em processos envolvendo tratamentos térmicos de vidros já preparados (20).

Em geral, os parâmetros de estabilidade térmica são definidos em termos das temperaturas características, tais como T_g , T_x , T_p e T_m , sendo T_p a temperatura de máximo de cristalização, que são parâmetros de simples determinação por ensaios não isotérmicos (54). Uma extensa revisão sobre parâmetros de estabilidade e sua relação com a habilidade de formação de um vidro é feita por Nascimento e colaboradores em (54).

Em sua grande maioria, os vidros apresentam mais de um pico de cristalização e/ou fusão, com consequente multiplicidade de temperaturas características. Somente o pico de cristalização a temperaturas mais baixas é considerado na análise da estabilidade, pois, uma vez que um número significativo de cristais é formado, subsequentes eventos a temperaturas mais elevadas não são considerados importantes na discussão da estabilidade térmica de um vidro (20). Os parâmetros de estabilidade térmica utilizados neste trabalho, K_H , ΔT e K_W , foram selecionados segundo as observações feitas por Nascimento (54). Esses parâmetros são definidos pelas equações:

$$K_H = \frac{(T_x - T_g)}{(T_m - T_x)} \quad (22)$$

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (23)$$

$$K_W = (T_x - T_g)/T_m \quad (24)$$

O parâmetro ΔT define o intervalo de temperatura no qual o vidro poderá ser formado sem que o fenômeno da devitrificação ocorra significativamente. A vantagem deste parâmetro é que ele define simultaneamente a estabilidade térmica e a faixa de temperatura de trabalho do vidro. Neste sentido espera-se que ΔT seja tão grande quanto possível. Com relação ao

parâmetro K_H , quanto maior for seu valor, maior será a estabilidade do vidro frente à cristalização durante aquecimento e, presumidamente, maior será a habilidade de formar o vidro durante o resfriamento (54).

A Figura 14 apresenta as curvas DSC obtidas para todas as amostras em estudo, possibilitando uma comparação direta entre as mesmas. Observam-se os eventos característicos de um vidro, com a presença de mais de um pico de cristalização e fusão.

Segundo os trabalhos de Corsmit e Dimesso (41-42), o primeiro evento de cristalização pode ser atribuído à formação da fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$. Essa é uma fase metaestável que, conseqüentemente, será convertida na fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ com formação associada ao segundo pico de cristalização. O terceiro evento térmico de cristalização, observado em maior temperatura, pode ser atribuído à cristalização da fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (ver seção 2.3).

Figura 14 - Representação das curvas DSC obtidas a 10 °C/min em ar sintético. T_g , T_x e T_m estão indicados.

Observa-se que o aumento na concentração de CeO_2 , de 0,2 para 1 % em mol, causa modificações no processo de cristalização do vidro. O pico referente à formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ torna-se mais estreito e observa-se a presença de dois picos de cristalização em temperaturas superiores à de formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. O processo de fusão também se torna diferenciado, com a presença de dois picos de fusão.

Para as composições 80BGO:1Ce e 70BGO:1Ce observam-se curvas DSC características de um vidro, contudo os eventos observados em T_g e T_x estão associados ao vidro residual, uma vez que tratam-se de amostras devitrificadas. Na curva DSC da amostra 80BGO:1Ce observa-se um quarto pico de cristalização que não pôde ser identificado. A curva obtida da amostra 70BGO:1Ce difere das demais, pois não evidencia os picos de cristalização em temperaturas superiores ao da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e este resultado está associado ao processo de devitrificação, no qual uma grande fração da amostra foi cristalizada.

Os valores obtidos para as temperaturas características dos vidros estão listados na Tabela 4, onde todos possuem um erro estimado em ± 2 °C. Os dados obtidos para os parâmetros de estabilidade são apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 - Temperaturas características, em °C, obtidas das medidas de DSC.

Amostra	T_g	T_{x1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{x4}	T_m
80BGO	473	546	617	817	-	980
80BGO:0,2Ce	480	554	622	764	-	974
80BGO:1Ce	480	567	640	708	756	962
70BGO:1Ce	474	575	617	-	-	980

Tabela 5 - Parâmetros de estabilidade obtidos a partir das temperaturas características dos vidros.

Amostra	K_H	ΔT	K_W
80BGO	$0,17 \pm 0,01$	73 ± 4	$0,074 \pm 0,004$
80BGO:0,2Ce	$0,17 \pm 0,01$	74 ± 4	$0,076 \pm 0,004$

Os valores obtidos para os parâmetros de estabilidade térmica das amostras vítreas, 80BGO e 80BGO:0,2Ce são iguais, o que significa que a adição de 0,2 % em mol de CeO_2 na composição do vidro não altera sua habilidade de formação ou estabilidade térmica.

A amostra 80BGO:0,2Ce foi analisada por meio de tratamentos não isotérmicos, utilizando-se diferentes taxas de aquecimento e granulometrias, para a estimativa dos valores de energia de ativação para a cristalização das fases $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, associadas aos dois primeiros picos de cristalização observados nas curvas de DSC. Dois lotes dessa amostra na forma de pó foram selecionados, por meio de peneiras, em granulometrias de $x \leq 150 \mu\text{m}$ (pó fino) e $150 \leq x \leq 250 \mu\text{m}$ (pó grosso). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15. Não houve variação nos valores de T_g para as duas granulometrias estudadas.

Figura 15 - Curvas DSC obtidas da amostra 80BGO:0,2Ce sob diferentes taxas de aquecimento e diferentes tamanhos de partículas: (A) pó fino e (B) pó grosso.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos segundo os métodos de Ozawa e Chen (equações 15 e 16 – seção 2.3) considerando a temperatura de máximo do segundo pico de cristalização, Tp_2 e taxa de aquecimento α . As retas observadas são resultantes de ajustes lineares para a obtenção dos coeficientes angulares. O parâmetro de ajuste R^2 é igual a 0,99 para todas as retas apresentadas.

Figura 16 - Métodos de Ozawa e Chen aplicados ao segundo pico de cristalização da amostra 80BGO:0,2Ce para diferentes tamanhos de partículas: (A) pó fino e (B) pó grosso.

Resultados similares aos apresentados na Figura 16 foram obtidos para o primeiro pico de cristalização, e os dados referentes à energia E_a de cristalização das fases $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Energias de ativação para a cristalização das fases $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ no vidro 80BGO:0,2Ce.

80BGO:0,2Ce	E_a (kcal/molK) – Ozawa		E_a (kcal/molK) – Chen	
	$\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
Pó fino	151 ± 4	89 ± 4	148 ± 4	85 ± 4
Pó grosso	142 ± 8	83 ± 2	139 ± 8	80 ± 2

Considerando-se os valores obtidos para as energias E_a e seus respectivos erros, observa-se uma boa concordância entre os métodos de Ozawa e Chen, tanto para a fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$, como para a $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Considerando todos os valores apresentados na Tabela 6, o valor médio da energia associada à cristalização da fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ de 145 ± 6 kcal/molK é consideravelmente maior do que o valor médio de 84 ± 3 kcal/molK obtido para a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

A menor energia de cristalização obtida para a fase de estrutura eulitita concorda com o fato de ela ser preferencialmente formada nos vidros BGO como proposto por Corsmit e Dimesso (41-42), que afirmam que a fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ é metaestável em relação à $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

4.4 Densidade e volume molar

A densidade de um vidro é uma função dependente de sua composição e (em menor grau) da temperatura e da história térmica da amostra, uma vez que o volume do mesmo depende da taxa de resfriamento adotada no processo de preparação. A cristalização pode causar uma alteração significativa na densidade, se a fase cristalina apresentar uma densidade diferente daquela do vidro residual. Normalmente, vidros apresentam densidades menores do que as de seus compostos cristalinos correspondentes, o que implica espaços intersticiais na estrutura amorfa, que podem ser ocupados por íons de compostos classificados como modificadores da estrutura do vidro (20).

A Figura 17 apresenta os valores de densidade das amostras, obtidos por aplicação do princípio de Arquimedes, e seus respectivos volumes molares. O volume molar do cristal BGO (amostra de referência) foi calculado considerando-se o valor teórico de sua densidade $\rho = 7,13 \text{ g/cm}^3$.

Figura 17 - Densidade (○) e o respectivo volume molar (▲) das amostras. O cristal $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ é referido pela sigla BGO_x .

As amostras vítreas 80BGO e 80BGO:0,2Ce apresentaram valores de densidade muito próximos. Contudo, o aumento nas concentrações de CeO_2 e Bi_2O_3 causou um aumento significativo na densidade, que pode estar associado tanto à composição, como à formação de fases cristalinas decorrentes do processo de devitrificação.

Um resultado interessante foi observado para o comportamento do volume molar, uma vez que os vidros e amostras devitrificadas apresentaram valores menores em V_m do que o obtido para o cristal BGO. Em 1974, Topping e colaboradores (55) já observaram que vidros do sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ apresentam um desvio negativo de linearidade em V_m que aumenta com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Esse resultado pode ser explicado pela mudança de coordenação dos átomos de germânio, de 4 para 6, permitindo a formação de tetraedros GeO_4 e octaedros GeO_6 , uma vez que a densidade de empacotamento para unidades octaédricas é maior do que para as tetraédricas. É por esse fato que o GeO_2 cristalino, devido ao seu poliformismo, pode apresentar densidades de $4,7 \text{ g/cm}^3$ (estrutura do tipo quartzo) ou $6,2 \text{ g/cm}^3$ (estrutura do tipo rutila) (55). Os valores obtidos dos cálculos de V_m foram bastante próximos dos obtidos por Topping e colaboradores (55). Somente para comparação, o valor de V_m obtido para a amostra 80BGO é de $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ neste trabalho e $29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ na referência (55).

É sabido que a estrutura do cristal BGO é formada por tetraedros GeO_4 isolados e octaedros BiO_6 distorcidos (ver Figura 1), indicando, portanto, que as amostras em estudo apresentam uma estrutura não cristalina mais compacta do que a estrutura do cristal BGO, fato explicado pelo fenômeno de “anomalia do germânio”, i.e., mudanças na coordenação dos átomos de Ge devido ao aumento da concentração de íons modificadores.

4.5 Absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Como mencionado em seções anteriores, vidros contendo óxido de bismuto podem apresentar uma estrutura não cristalina constituída por diferentes unidades estruturais, formadas por ligações Bi – O e Ge – O, sendo elas: BiO_6 , BiO_3 , GeO_4 e GeO_6 . Segundo Baia e colaboradores (13), a presença de unidades piramidais BiO_3 em vidros contendo Bi_2O_3 é observada de forma confiável somente por meio de investigações de absorção na região do IR.

Os espectros de absorção no IR obtidos para todas as amostras preparadas são apresentados na Figura 18. Todos os espectros foram normalizados segundo o método *Vector*, com o auxílio do software OPUS (53). A seleção dos espectros no intervalo de número de onda, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, de interesse (400 a 1500 cm^{-1}) deve-se ao fato de nenhuma banda, referente a vibrações características de ligações hidroxilas O – H, ter sido observada para maiores números de onda (1500 a 4000 cm^{-1}), o que garante a estabilidade das amostras com relação à higroscopicidade.

As atribuições das bandas observadas nos espectros FT-IR foram feitas com base em referências da literatura e o resultado dessa análise está resumido na Tabela 7. Oxigênios não ligantes, *NBOs* (do inglês *Non-Bridging Oxygens*), são referidos pelo símbolo O^- .

Observa-se nos espectros das amostras 80BGO, 80BGO:0,2Ce e 80BGO:1Ce a presença de uma forte banda de absorção centrada em $\sim 630\text{ cm}^{-1}$, atribuída à vibração de estiramento da ligação Bi – O^- em unidades BiO_6 .

As vibrações em menores números de onda (~ 495 e $\sim 540\text{ cm}^{-1}$) foram observadas somente para a amostra 70BGO:1Ce, que apresenta uma alta cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (como confirmado por medidas de DRX), sendo esta fase a responsável pela presença das unidades BiO_6 distorcidas.

Figura 18 - Espectros FT-IR normalizados, obtidos de todas as amostras preparadas.

Tabela 7 - Número de onda e atribuições às bandas observada nos espectros FT-IR.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuições	Ref.
~495	Vibração de flexão de ligações Bi – O em unidades BiO ₆	(16)
~540	Vibração de ligações Bi – O em unidades BiO ₆ distorcidas	(16)
~630	Vibrações de estiramento de ligações Bi – O ⁻ em unidades BiO ₆	(38)
~710	Vibração de ligações Ge – O em unidades GeO ₄	(14,38)
~845	Estiramento simétrico de ligações Bi – O em unidades BiO ₃	(38)
~1103	Vibração das ligações Bi – O – Bi e/ou Bi – O – Ge conectadas	(14,38)

Observa-se que os átomos de bismuto são incorporados na estrutura vítrea, predominantemente, em unidades octaédrais BiO₆, contudo, a presença de unidades piramidais BiO₃ também foi observada, devido a uma banda em ~ 845 cm⁻¹ para a amostra 70BGO:1Ce, e um ombro em ~ 900 cm⁻¹ nos espectros das demais amostras.

Uma forte banda de absorção centrada em 1103 cm⁻¹ foi observada no espectro da amostra vítrea 80BGO. Esta banda pode ser atribuída à vibração de ligações Bi – O – Ge e/ou Bi – O – Bi conectadas, segundo as referências (14,38). Observa-se o deslocamento dessa banda para menores números de onda nos espectros de todas as outras amostras.

O mesmo resultado é observado para vidros do sistema $R_2O - GeO_2$ (para R = metal alcalino) quando a concentração do composto R_2O é aumentada (32). No entanto, no espectro da amostra 80BGO:0,2Ce esse deslocamento já é observado, o que indica uma mudança estrutural causada pela céria, mesmo para uma pequena concentração de 0,2 % em mol. A Figura 19 evidencia o deslocamento na posição dessa banda com o aumento da concentração de CeO_2 .

Figura 19 - Mudanças na posição da banda IR como função da concentração de CeO_2 . A linha tracejada é somente guia para os olhos.

4.6 Espectroscopia micro-Raman

A técnica de espectroscopia micro-Raman foi utilizada de forma complementar a técnica de espectroscopia FT-IR, permitindo uma análise mais completa da estrutura local das amostras por observação dos possíveis arranjos que o GeO_2 pode assumir na estrutura vítrea. A medida do espectro micro-Raman do cristal BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) foi utilizada para comparação com os espectros obtidos para as demais amostras.

Os resultados obtidos de espalhamento micro-Raman das amostras em estudo são apresentados na Figura 20. Todos os picos observados no espectro micro-Raman do cristal BGO estão de acordo com o trabalho publicado por Couzi e colaboradores (56), que realizaram o estudo Raman e infravermelho do monocristal $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Figura 20 - Espectros de espalhamento micro-Raman obtidos dos vidros, amostras devitrificadas e cristal BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

Para as amostras 80BGO e 80BGO:0,2CeO observam-se espectros característicos de estruturas não cristalinas, enquanto os picos observados nos espectros das amostras 80BGO:1Ce e 70BGO:1Ce são atribuídos ao espalhamento Raman das fases cristalinas decorrentes do processo de devitrificação.

A amostra 80BGO:1Ce apresentou bandas características de uma estrutura não cristalina e também um pico bem definido em 461 cm^{-1} , que foi identificado como o espalhamento Raman da fase cristalina $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$, em concordância aos dados obtidos por DRX.

O resultado obtido da amostra 70BGO:1Ce (amostra devitrificada) foi diferente para duas regiões distintas da amostra a nomenclatura 70BGO:1Ce /volume representa um espectro coletado por incidência da radiação monocromática no volume da amostra. Os picos observados foram coincidentes aos do cristal BGO, com exceção ao pico em 461 cm^{-1} .

Já o espectro micro-Raman medido na superfície da amostra que ficou em contato com o molde de grafite (identificado por 70BGO:1Ce/superfície), apresenta somente o pico em 461 cm^{-1} . Esses resultados estão de acordo com os obtidos por DRX, porém, deixam evidente que houve a formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ somente no volume da amostra.

Na Figura 21 evidenciam-se os espectros atribuídos à fase não cristalina, caracterizado somente por bandas alargadas, e à fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$, com somente um pico em 461 cm^{-1} presentes na amostra 80BGO:1Ce.

Figura 21 - Espectros Raman correspondentes à morfologia observada na micrografia Raman inserida: fase vítrea (fase amarela) e fase cristalina $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ (pontos azuis) presentes na amostra 80BGO:1Ce.

A imagem Raman, inserida na Figura 21, corresponde à microestrutura da amostra 80BGO:1Ce e foi construída 100 x 100 pixels, onde cada pixel corresponde a um espectro completo, ou seja, foram coletados 10.000 espectros que possibilitaram a construção dessa imagem. Os pontos azuis correspondem à fração da fase cristalina $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$, e a fase amarela representa a fase não cristalina.

Os espectros referentes às amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce foram normalizados e deconvoluídos em múltiplas distribuições Gaussianas com o objetivo de identificar as bandas associadas às unidades estruturais formadas pelas ligações Ge – O, como ilustra a Figura 22.

Figura 22 - Espectros micro-Raman normalizados e sua deconvolução em múltiplas Gaussianas para as amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce.

O procedimento de deconvolução indicou a presença de 6 picos no intervalo espectral de 100 a 970 cm^{-1} . O parâmetro de ajuste R^2 foi de 0,998 e 0,999 para os espectros das amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce, respectivamente.

As duas primeiras bandas (em ~ 150 e ~ 190 cm^{-1}) foram atribuídas a espalhamentos Raman característicos dos cátions Bi^{3+} e Ge^{4+} , respectivamente. A banda centrada em ~ 280 cm^{-1} é atribuída a vibração de octaedros GeO_6 conectados. No entanto, a banda de maior intensidade (em ~ 409 cm^{-1}) é proveniente do estiramento simétrico do oxigênio em ligações $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$ em unidades tetraedrais GeO_4 , sendo estas as unidades predominantemente formadas entre os elementos Ge e O na estrutura dos vidros.

Os dados referentes à posição dos picos Gaussianos, áreas relativas, suas respectivas atribuições e referências utilizadas, são apresentados na Tabela 8.

A similaridade entre os espectros experimentais das amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce e sua deconvolução em múltiplas distribuições Gaussianas permitiu observar que a adição de 0,2 % em mol de CeO_2 não causa consideráveis mudanças nas unidades estruturais formadas por ligações $\text{Ge} - \text{O}$, uma vez que, tanto as posições dos picos como suas áreas relativas apresentam valores muito próximos.

Tabela 8 - Parâmetros da deconvolução e atribuições Raman referentes aos espectros das amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce.

Posição do pico (cm ⁻¹)		Área relativa		Atribuições	Ref.
80BGO	80BGO:0,2Ce	80BGO	80BGO:0,2Ce		
151	151	4,9	4,5	Vibração de cátions Bi ³⁺	(13,57)
194	192	8,4	8,1	Vibração de cátions Ge ⁴⁺	(57)
282	280	22,1	23,1	Vibração de octaedros GeO ₆ conectados	(13,14,36)
409	408	38,9	38,5	Estiramento simétrico do O em ligações Ge – O – Ge nas unidades GeO ₄	(14,36)
532	532	13,1	14,4	Vibração de estiramento ao longo das cadeias Ge – O – Ge	(13,14,36)
793	785	12,5	11,3	Estiramento dos tetraedros GeO ₄	(36)

Os resultados obtidos por absorção no IR e micro-Raman para os vidros, evidenciam uma estrutura composta predominantemente por unidades BiO₆ sem distorção e unidades GeO₄, contudo a formação das unidades BiO₆ e GeO₆ também pode ser observada. O deslocamento da banda em 1130 cm⁻¹ para menores números de onda nos espectros FT-IR, juntamente com os resultados obtidos da deconvolução dos espectros micro-Raman dos dois vidros, leva a suposição de que a céria foi incorporada à estrutura dos vidros como um modificador local, por alterar principalmente as unidades octaédrais BiO₆.

4.7 Cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea

Segundo Diéguez e colaboradores (9), a coordenação assimétrica dos octaedros BiO₆ na estrutura do cristal BGO é a principal responsável pela luminescência observada em aproximadamente 480 nm, devido à transição entre os estados ³P₁ → ¹S₀ do Bi³⁺. Como visto na caracterização estrutural dos vidros, as ligações Bi – O formam, predominantemente, unidades BiO₆ sem distorção. Como resultado da ausência de distorção nos octaedros, não se observa luminescência nas amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce.

Sabe-se da literatura que a formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ cintiladora é preferencial em vidros do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ (18,42-43). Portanto, a cristalização das amostras torna-se uma alternativa ao problema da ausência do fenômeno de luminescência.

Neste trabalho, na tentativa de se fazer a caracterização dielétrica dos vidros por espectroscopia de impedância, técnica em que comumente se utilizam metais como a prata servindo de eletrodo na superfície do material em estudo, observou-se acidentalmente a cristalização induzida da fase de estrutura eulítica $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, abaixo da temperatura de transição vítrea das amostras 80BGO e 80BGO:0,2Ce devido a presença de um filme de Ag em suas superfícies. Entretanto, somente a amostra 80BGO:0,2Ce foi selecionada para análises posteriores por possuir maior homogeneidade com relação a cor e ausência de “estrias”. A metodologia seguida para a cristalização consiste em aplicar uma camada de tinta prata na superfície polida dos vidros e submete-los a tratamentos isotérmicos abaixo de T_g (ver seção 3.2).

A Figura 23 apresenta os difratogramas de amostras de composição 80BGO:0,2Ce como preparada, e após cristalização em diferentes tempos à temperatura de 450 °C, cerca de 30 °C abaixo de T_g . Os difratogramas foram obtidos de amostras monolíticas com incidência normal da radiação.

A cristalização superficial da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS-770497) foi confirmada para todos os tempos de tratamento adotados. Observa-se também a presença de Ag_2O (JCPDS-751532) no difratograma. No entanto, essa fase pode ser devida à oxidação sofrida pela prata residual na superfície da amostra, após a mesma ter sido resfriada até a temperatura ambiente, impossibilitando a afirmação de que a fase Ag_2O também está sendo formada no vidro.

Sabe-se da literatura que o processo de difusão no estado sólido para átomos de prata em diferentes vidros ocorre a determinadas temperaturas. Nesse processo, os átomos Ag provenientes de um filme depositado sobre o vidro difundem para o interior da amostra. Para iniciar a migração da prata, uma voltagem ou tratamento térmico deve exceder um valor adequado, suficiente para sobrepor a barreira de potencial químico entre o filme metálico e o vidro (58).

Takeda (59) afirma que durante o tratamento térmico do vidro em ar, ocorre a oxidação de alguns átomos de Ag pelo O da atmosfera e a prata difunde no substrato como íons Ag^+ por meio de oxigênios não ligantes, presentes na estrutura vítrea. Os íons Ag^+ difundidos podem ser convertidos em átomos metálicos Ag^0 devido ao processo de redução na presença de espécies como Sn^{2+} ou Ce^{3+} , formando *clusters* metálicos, confirmados por meio de medidas de absorção óptica na região do ultravioleta-visível (59-60).

Figura 23 - Difratogramas obtidos da amostra 80BGO:0,2Ce como preparada e após cristalização induzida da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para diferentes tempos de tratamento à temperatura de 450 °C.

Na Tabela 9 são apresentados os dados obtidos da literatura, referentes à formação de *clusters* de Ag^0 em diferentes matrizes. T_n representa a temperatura utilizada para a nucleação dos *clusters* metálicos nos vidros.

Em alguns casos, os *clusters* de Ag^0 atuam como centros nucleantes favorecendo o processo de crescimento de fases cristalinas como NaF em vidros silicatos PTR (*Photo-Thermo-Refractive*) (60). No entanto, até o presente momento, não há relatos na literatura sobre o processo de cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ induzido por átomos de Ag em vidros de germanato de bismuto.

Tabela 9 - Dados obtidos da literatura relativos à difusão de Ag em diferentes matrizes vítreas. T_n é a temperatura de nucleação da Ag no vidro.

Matriz	T_n (°C)	Ref.
Seleneto de germânio e gálio	370	(61)
Germanato de chumbo	420	(62)
Borato de lítio	460	(63)
Borato de sódio	430	(63)
Alumino-fosfato de cálcio, estrôncio e bário	500	(64)

Para avaliar o efeito da temperatura e de outros metais sobre o processo de cristalização abaixo de T_g na amostra 80BGO:0,2Ce, foram realizados tratamentos térmicos à temperatura de 450 °C por um período de 10 h, para a amostra sem aplicação de qualquer metal e com aplicação dos metais: Ag, Al e Pt.

Os difratogramas obtidos após os tratamentos térmicos são mostrados no gráfico da Figura 24, pelos quais se observa a cristalização da fase BGO cintiladora somente para a amostra que recebeu a aplicação de Ag na superfície.

Figura 24 - Difratogramas do vidro 80BGO:0,2Ce, após tratamentos à temperatura de 450 °C por 10 h, sem Ag (a) e com aplicação de metais Pt (b), Al (c) e Ag (d), na superfície.

Na Figura 25 observam-se as fotografias das amostras de composição 80BGO:0,2Ce submetidas a tratamento térmico (450 °C/10 h), sem aplicação de metal (A), com aplicação de Ag (B) e com aplicação de Pt (C).

Foram realizados tratamentos térmicos do vidro 80BGO:0,2Ce com aplicação de Ag na superfície em temperaturas inferiores à 450 °C. A Figura 26 apresenta os difratogramas obtidos das amostras após tratamentos em 400 °C, 350 °C e 300 °C por um período de 10 h, nos quais nenhuma cristalização é observada.

Figura 25 - Fotografias do vidro 80BGO:0,2Ce, após tratamentos à temperatura de 450 °C por 10 h, como preparado (A) e com aplicação de metais na superfície: Ag (B) e Pt (C).

Figura 26 - Difratogramas do vidro 80BGO:0,2Ce, após 10 h de tratamento nas temperaturas de 400 °C, 350 °C e 300 °C com aplicação de Ag na superfície.

A título de comparação, na Figura 27 são mostradas fotografias da amostra 80BGO:0,2Ce, submetida a tratamento térmico em 450 °C ($T < T_g$) por 2 h, com aplicação de Ag (Figura 27-A) e tratada a 560 °C ($T > T_g$) por 2 h sem aplicação do metal (Figura 27-B). Ainda na Figura 27, são apresentadas as micrografias obtidas para a amostra (A) em (C) e obtida da amostra (B) em (D).

A amostra tratada em 450 °C com Ag não apresenta deformação e possui maior transparência com relação à tratada em temperatura superior a T_g . As micrografias evidenciam a presença de inúmeros cristais na superfície das duas amostras, porém de maior tamanho e morfologia bem definida para a amostra tratada em 560 °C. Para todos os tratamentos realizados ($2 h \leq t \leq 100 h$), foram obtidas imagens micrográficas muito parecidas com a apresentada na Figura 27-C, em que a morfologia dos cristais não é definida.

Figura 27 - Fotografias das amostras 80BGO:0,2Ce tratadas a 450 °C por 2 h, com aplicação de Ag em (A); e 560 °C por 2h (sem Ag) em (B). Micrografia da amostra (A) em (C) e micrografia da amostra (B) em (D).

Uma amostra 80BGO:0,2Ce com espessura de ~3 mm foi tratada em 450 °C por 25 h com aplicação de prata em uma única face. Após o tratamento térmico, fez-se um corte em seção reta e polimento óptico sem qualquer ataque químico, no intuito de visualizar a espessura da camada cristalina. Na Figura 28 são apresentadas: a fotografia da amostra após o corte em seção reta, perpendicular à superfície com Ag (Figura 28-a) e imagens da camada

cristalizada, feitas por microscopia óptica no modo de reflexão e transmissão (Figura 28-b) e por microscopia eletrônica de alto campo, FEG, do Inglês *Field Emission Gun* (Figura 28-c). As imagens obtidas por microscopia óptica revelam uma camada cristalina com aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de espessura, e com uma evidente ramificação dos cristais para o interior da amostra em algumas regiões. Contudo a imagem obtida por microscopia eletrônica de alto campo permite visualizar uma área maior da amostra, com alta resolução, deixando claro que a camada cristalina apresenta variações em espessura que vão de $4\ \mu\text{m}$ a $8\ \mu\text{m}$, para um tempo de tratamento de 25 h.

Figura 28 - Perfil da cristalização produzida na amostra 80BGO:0,2Ce tratada a 450 °C/25 h. Fotografia da amostra (a), imagens da cristalização feitas por microscopia óptica nos modos de reflexão e transmissão (b); e microscopia eletrônica de alto campo (c).

Neste trabalho, não foi possível avaliar a presença/ou não de clusters Ag^0 por medidas de absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), pois a banda de absorção, associada aos clusters metálicos, é normalmente observada em aproximadamente $400\ \text{nm}$ (referências apresentadas na Tabela 9), enquanto o comprimento de onda de corte no UV do vidro sem a aplicação de Ag é $\lambda_c \approx 460\ \text{nm}$ ($E_{\text{gap}} \approx 2,6\ \text{eV}$) como se observa na Figura 29,

em que se apresenta uma medida de absorção ótica UV-Vis do vidro 80BGO:0,2Ce como preparado (sem aplicação de Ag). Além disso, a formação da fase cristalina também acontece na temperatura de 450 °C, o que torna ainda mais difícil qualquer análise por meio de medidas de absorção no UV-Vis, devido à rugosidade superficial das amostras após a cristalização.

Figura 29 - Absorção ótica na região do UV-Vis para o vidro 80BGO:0,2Ce como preparado.

Dos resultados obtidos, é possível afirmar que o mecanismo da cristalização depende da difusão dos átomos de prata no vidro à temperatura de 450 °C, seja pela presença dos íons Ag^+ ou pela formação de clusters de Ag^0 , que favorecem a nucleação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Vale ressaltar que, a presença dos átomos de Ce no vidro não é condição necessária à cristalização, uma vez que o mesmo fenômeno é observado na amostra 80BGO, que não possui o composto CeO_2 em sua composição. Também é possível assumir, que uma tensão na interface cristal/vidro, gerada pela diferença de volume entre a fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e o vidro residual (ver Figura 13) pode contribuir para que a cristalização aconteça em temperaturas inferiores à T_g , assim como proposto por Yoshihiro e colaboradores (24-25) no caso dos vidros metafosfatos de cálcio.

4.8 Caracterização estrutural, por FT-IR e micro-Raman, dos vidros cristalizados

As técnicas espectroscópicas de micro-Raman e FT-IR também foram utilizadas para a caracterização estrutural das amostras cristalizadas. O cristal BGO foi mantido como amostra de referência, permitindo a comparação direta entre as características estruturais da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ formada nos vidros e as do monocrystal. Na Figura 30 são apresentados os espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras cristalizadas sob diferentes tempos de tratamento à temperatura de 450 °C.

Figura 30 - Espectros micro-Raman do vidro 80BGO:0,2Ce, como preparado e após cristalização induzida, em comparação ao espectro do cristal BGO eulítica ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

Por comparação com o espectro do cristal BGO, identificam-se claramente os picos referentes ao espalhamento Raman da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, com a exceção de dois pequenos picos observados em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

No espectro da amostra tratada por 2 h em 450 °C observa-se uma banda com alta intensidade, centrada em aproximadamente 440 cm^{-1} .

Com o objetivo de avaliar melhor as diferenças observadas entre o espectro do monocristal e dos vidros cristalizados, a amostra tratada por 25 h em 450 °C, apresentada na fotografia da Figura 28-a, foi submetida a medidas micro-Raman na região do corte em seção reta, permitindo avaliar a estrutura da camada cristalina em perfil. Como a camada de Ag não foi retirada da superfície da amostra, nesse caso não se fez necessária a limpeza em HNO_3 . Os espectros Raman obtidos no perfil da amostra são apresentados na Figura 31.

Figura 31 - Perfil micro-Raman da amostra 80BGO:0,2Ce tratada a 450 °C por 25 h, com aplicação de Ag na superfície.

O primeiro espectro observado é referente à camada metálica de Ag. À medida que se segue em direção ao volume, observam-se três espectros similares com divergências em algumas bandas para diferentes regiões da amostra. O quarto espectro é referente ao espalhamento Raman do vidro.

A imagem Raman (contruída 100x100 pixels) referente à morfologia no perfil da amostra cristalizada é apresentada na Figura 32. Cada região, representada por uma cor, possui um espectro micro-Raman correspondente ao apresentado na Figura 31. A camada cristalina analisada (regiões I, II e III) possui aproximadamente 10 μm de espessura.

Figura 32 - Imagem Raman evidenciando o perfil da cristalização observada na amostra 80BGO:0,2Ce, tratada a 450 °C por 25 h, com aplicação de Ag na superfície.

Para a análise dos resultados obtidos nas três regiões da camada cristalina, foram feitas comparações com os espectros obtidos não somente para o monocristal BGO, mas também para os compostos Bi_2O_3 (Alfa Aesar – 99,99%) e GeO_2 (Alfa Aesar – Puratronic). Foram preparadas pastilhas com os pós de Bi_2O_3 e GeO_2 por prensagem a 350 kgf/cm² por cerca de 2 min. Na Figura 33 são apresentados os referidos espectros.

Na primeira região da camada cristalina (região I), observam-se picos relacionados às vibrações características da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, com exceção a uma banda em $\sim 551\text{ cm}^{-1}$. A ausência dessa mesma banda nos espectros da Figura 30 deve estar relacionada ao ataque químico da fase cristalina associada pelo HNO_3 , usado na limpeza das amostras.

Na segunda região observa-se novamente a formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, com a presença de dois picos em $\sim 317\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 603\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, que não estão presentes no espectro de todas as amostras usadas como referência.

Figura 33 - Espectros micro-Raman das regiões cristalinas I, II e III observadas em comparação com o espectros do cristal BGO e dos compostos GeO_2 e Bi_2O_3 .

Por fim, na terceira região da camada cristalina confirma-se a presença da fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e observa-se que a intensa vibração observada em aproximadamente 440 cm^{-1} é coincidente com o pico de maior intensidade no espectro do composto GeO_2 . É importante ressaltar que o espectro obtido para o GeO_2 é concidente com uma estrutura cristalina hexagonal (do tipo quartzo), constituída por unidades GeO_4 tetraedrais (65).

A comparação entre os espectros, obtidos para as três regiões presentes na camada cristalina com os obtidos para as amostras de referência, deixa evidente a formação da fase cintiladora $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ em todas as regiões, com a formação da fase GeO_2 do tipo quartzo na terceira região. No entanto, as atribuições às bandas de vibração em $\sim 551\text{ cm}^{-1}$ (região I), $\sim 317\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 603\text{ cm}^{-1}$ (região II) não foram possíveis.

Para a obtenção de maiores informações acerca da estrutura formada na camada cristalina dos vidros, foram realizadas medidas por espectroscopia de absorção no infravermelho, no modo ATR, nas amostras monolíticas tratadas sob diferentes tempos em $450\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados, obtidos de uma média de 4 medidas, para os vidros cristalizados em comparação ao espectro do cristal BGO são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Espectros ATR das amostras cristalizadas em diferentes tempos de tratamento a 450 °C em comparação com o espectro do cristal BGO.

Dos espectros ATR observa-se claramente a presença da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para todos os tempos de tratamento em concordância aos resultados obtidos por DRX e micro-Raman. Contudo, ocorre um deslocamento das duas principais vibrações do monocristal para maiores números de onda nos espectros dos vidros cristalizados, evidenciado pelas linhas tracejadas.

Considerando a energia necessária à vibração como sendo $E = h\tilde{\nu}$, um maior valor em $\tilde{\nu}$ implica maior valor de energia. O resultado obtido leva a supor uma maior compactação da estrutura cristalina da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ em relação à do cristal BGO, causada pela diferença de volume molar, V_m , entre a fase cristalina e o vidro residual, o que gera uma tensão na interface cristal/vidro, favorecendo a cristalização abaixo de T_g (24-25).

Nos espectros das amostras tratadas por 2 h e 5 h em 450 °C observam-se vibrações com alta intensidade no intervalo espectral de 830 a 1000 cm^{-1} . As vibrações no IR para o GeO_2 com estrutura do tipo quartzo são caracterizadas por uma banda de maior intensidade em aproximadamente 870 cm^{-1} , um ombro em 900 cm^{-1} e uma banda em 965 cm^{-1} (32), exatamente como observado para as amostras tratadas por 2 h e 5 h. Esses resultados concordam com os obtidos por espectroscopia micro-Raman.

À medida que o tempo de tratamento térmico é aumentado, observa-se uma diminuição das bandas presentes na região de 830 a 1000 cm^{-1} (referentes ao GeO_2 do tipo quartzo) e diversas bandas são evidenciadas na região de 750 cm^{-1} a 850 cm^{-1} . O espectro de absorção no IR para o GeO_2 com estrutura do tipo rutila, com célula unitária tetragonal composta por unidades GeO_6 octaédrais, é caracterizado por uma ampla banda que se inicia em aproximadamente 500 cm^{-1} e se estende até cerca de 850 cm^{-1} , com um máximo principal evidente em 780 cm^{-1} (32).

Os resultados obtidos por absorção no IR das amostras cristalinas concordam com os obtidos por micro-Raman no que diz respeito à formação das fases $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e GeO_2 do tipo quartzo, estando também em concordância com o diagrama de fases de equilíbrio proposto por Corsmit e colaboradores (41). Neste trabalho, é também sugerida a formação da fase GeO_2 com estrutura do tipo rutila, devido às vibrações observadas na região de 740 a 840 cm^{-1} nos espectros ATR das amostras cristalizadas.

4.9 Radioluminescência dos vidros cristalizados

Medidas de radioluminescência dos vidros cristalizados por 25 h, 57 h e 100 h em 450°C foram realizadas por meio de excitação com raios X, no intuito de comparar a intensidade de emissão nas amostras com relação ao cristal BGO. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 35 e o aparato experimental está descrito na seção 3.3.8.

Observa-se o aumento na intensidade de emissão das amostras com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que pode estar relacionado ao tamanho dos cristais e à espessura da camada cristalizada.

Observa-se no espectro RL do cristal BGO uma emissão centrada em ~ 505 nm devido à transição entre os estados $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ do Bi^{3+} . Dentre os vidros cristalizados, para o tratamento de 100 h em 450°C observa-se a maior intensidade de emissão com um máximo em aproximadamente 550 nm, chegando a cerca de 23 % da emissão do cristal BGO. A curva obtida da amostra tratada por 57 h apresentou um máximo em 530 nm e a maior assimetria da curva de emissão. Já para um tempo de tratamento de 25 h foi observado uma emissão máxima em torno de 540 nm. O deslocamento observado para as bandas de emissão nos vidros cristalizados com relação ao cristal BGO pode ser devido a uma série de fatores:

(i) a variação estrutural, devido à compactação da estrutura da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; (ii) defeitos na estrutura cristalina; (iii) influência do GeO_2 cristalino; (iv) possível influência da presença da prata na vizinhança do Bi. Deste modo, mais estudos são necessários para a avaliação dos fatores citados e sua influência na emissão do íon Bi^{3+} nos vidros cristalizados.

Figura 35 - Radioluminescência do cristal BGO em comparação ao vidro 80BGO:0,2Ce após cristalização sob diferentes tempos em temperatura abaixo da T_g .

Os resultados obtidos para a radioluminescência estão aquém das expectativas quando se propõe a aplicação desses materiais como detectores. Contudo, as intensidades de emissão observadas para os vidros cristalizados são comparáveis aos resultados apresentados na literatura, obtidos para outros vidros. A título de comparação, vidros de composição $30\text{SiO}_2-25\text{B}_2\text{O}_3-30\text{Gd}_2\text{O}_3-15\text{BaO}$ (vidro SBGB) dopados com Ce^{3+} apresentam cerca de 13 % de emissão relativa ao cristal BGO, como ilustra a Figura 36.

Na Tabela 10 são apresentados três dos parâmetros que devem ser analisados quando se propõe o uso de um material como cintilador, permitindo a comparação entre os materiais em estudo nesse trabalho, o cristal BGO e o vidro SBGB.

Figura 36 - Espectro RL do vidro SBGB dopado com cerio comparado ao espectro do cristal BGO, extraída de (66).

Tabela 10 - Parâmetros avaliados para um material cintilador.

Amostra	ρ (g/cm ³)	Máximo de emissão (nm)	Quantidade de luz emitida (% do BGO)
BGO	7,13	480	100
SBGB	5,40	450	13
80BGO:0,2Ce (100h/450°C)	6,46	550	23

O problema da baixa intensidade relativa, observada para os vidros BGO cristalizados, pode ser contornado por dopagem com elementos ópticamente ativos, como terras-raras, porém, um estudo detalhado das características luminescentes desses materiais se faz necessário para a avaliação de sua potencial aplicação como dispositivo cintilador.

Capítulo
5

Conclusão

5 CONCLUSÃO

Vidros germanatos de bismuto foram preparados à temperatura de 1100 °C. A adição de 0,2 % em mol de óxido de cério na composição $80\text{GeO}_2 - 20\text{Bi}_2\text{O}_3$ foi eficiente para evitar o escurecimento da amostra, causado possivelmente pela redução do íon Bi^{3+} em Bi^{2+} . Para as composições 80BGO:1Ce e 70BGO:1Ce não foi possível evitar o processo de devitrificação segundo a metodologia de preparação adotada nesse trabalho, devido à formação das fases cristalinas $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$, como confirmado por difração de raios X. O valor da energia de cristalização E_a , para essas duas fases cristalinas, foi obtido por aplicação dos métodos de Ozawa e Chen, após tratamentos não isotérmicos da amostra 80BGO:0,2Ce, obtendo-se os valores médios de 145 ± 6 kcal/molK para a fase $\text{Bi}_2\text{Ge}_1\text{O}_5$ e 84 ± 3 kcal/molK para a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

A estrutura local dos vidros, analisada por espectroscopia micro-Raman e no IR, é constituída basicamente por unidades GeO_4 tetraedrais e BiO_6 octaedrais; com uma menor presença de unidades GeO_6 octaedrais e BiO_3 piramidais. A deconvolução dos espectros micro-Raman obtidos dos vidros 80BGO e 80BGO:0,2Ce mostrou que a adição de CeO_2 não causa mudanças consideráveis nas unidades formadas por ligações Ge – O, porém, o deslocamento da banda centrada em $\sim 1103 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros FT-IR, para menores números de onda indicou mudanças principalmente nas unidades BiO_6 octaedrais, mesmo para a pequena concentração de 0,2 % em mol de CeO_2 .

Nesse trabalho, foi observada pela primeira vez a cristalização induzida da fase cintiladora $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, por meio da aplicação de prata na superfície do vidro, seguida de tratamentos térmicos cerca de 30 °C abaixo da T_g . O fenômeno da cristalização é dependente da difusão dos átomos de Ag do filme metálico para o vidro, à temperatura de 450 °C, atuando como centros nucleantes para a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Esse processo pode ser favorecido pela tensão gerada na estrutura não-cristalina devido à diferença de volume molar entre a fase cristalina e o vidro residual, contribuindo para que a cristalização seja observada abaixo de T_g .

O mecanismo da cristalização, observado por meio do perfil Raman e absorção no IR, é dado pela formação majoritária da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e também do GeO_2 cristalino, podendo apresentar o polimorfismo: GeO_2 com estrutura do tipo quartzo e do tipo rutila, confirmando as duas possíveis coordenações dos átomos de Ge (4 e 6) no vidro cristalizado.

Por fim, vale ressaltar que alguns procedimentos experimentais específicos adotados nesse estudo, que permitiram a obtenção de vidros homogêneos na composição 80BGO:0,2Ce com a cristalização abaixo de T_g , provavelmente poderão ser estendidos a outros sistemas vítreos que possuam características similares.

Capítulo
6

Trabalhos
Futuros

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta tese de doutorado apresenta pela primeira vez o fenômeno da cristalização da fase de estrutura do tipo eulitita $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, cintiladora, em vidros do sistema BGO induzida na superfície dos vidros, abaixo de T_g . A dopagem do vidro de composição 80BGO:0,2Ce com elementos ópticamente ativos pode ser uma alternativa para aumentar a emissão luminescente das amostras cristalizadas. Ainda se fazem necessários o estudo sistemático da luminescência das amostras e a possível influência dos fatores: (i) variação estrutural, devido à compactação da estrutura da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; (ii) presença do GeO_2 cristalino; e (iii) a presença de prata na emissão do íon Bi^{3+} na camada cristalina.

No intuito de melhorar a uniformidade da camada cristalina formada na superfície dos vidros, os ensaios de cristalização devem ser feitos com a deposição de um filme de Ag, com espessura controlada, por meio de evaporadoras para melhorar a área de contato entre a Ag e o vidro.

A aplicação de um campo elétrico pode ser interessante para o estudo da cristalização induzida, por se tratar de um processo de difusão no estado sólido devido à eletrólise da Ag. Para tanto, devem ser depositados o filme de Ag seguido de um filme de Au (eletrodo inerte) na superfície do vidro e realizar-se ensaios de cristalização em forno elétrico, com ou sem a aplicação de um campo E , o que poderá levar à formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ em temperaturas ainda menores do que 450 °C.

Do ponto de vista tecnológico, é necessário realizar o estudo cinético da cristalização, a fim de se determinar parâmetros como taxa de nucleação e crescimento, pois somente após o domínio desses parâmetros será possível propor a produção de vitrocerâmicas BGO com a cristalização da fase cintiladora.

Capítulo
7

Produção
Científica

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO

1. ROJAS S. S.; YUKIMITU K.; de CAMARGO A. S. S.; NUNES L. A. O.; HERNANDES A. C. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, p.3608-3612 (2006).
2. ROJAS S. S.; YUKIMITU K.; HERNANDES A. C. Dosimetric properties of UV irradiated calcium co-doped borate glass-ceramic. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.266, p.653-657 (2008).
3. BERNARDI M. I. B.; ROJAS S. S.; ANDREETA M. R. B.; RASTELLI A. N. de S.; HERNANDES A. C.; BAGNATO V. S. Thermal analysis and structural investigation of different dental composite resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.94, p.791-793 (2008).
4. M'PEKO J. C.; De SOUZA J. E.; ROJAS S. S.; HERNANDES A. C. Fluoride-modified electrical properties of lead borate glasses and electrochemically induced crystallization in the glassy state. **Journal of Applied Physics**, v.103, p.044908-1-044908-10 (2008).
5. ROJAS S. S.; FRIGO G. J. M.; BERNARDI M. I. B.; RASTELLI A. N. de S.; HERNANDES A. C.; BAGNATO V. S. Thermal and structural properties of commercial dental resins light-cured with blue emitting diodes (LEDs). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.99, p.263-268 (2010).
6. ROJAS S. S.; De SOUZA J. E.; ANDREETA M. R. B.; HERNANDES A. C. Influence of ceria addition on thermal properties and local structure of bismuth germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, p.2942-2946 (2010).
7. De SOUZA J. E.; ROJAS S. S.; M'PEKO J. C.; HERNANDES A. C. Evidence of fluoride oxidation for development of the electrochemically-induced crystallization observed in leadoxyfluoroborate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, p.2994-2998 (2010).
8. RASTELLI A. N. de S.; BAGNATO V. S.; BERNARDI M. I. B.; ROJAS S. S.; HERNANDES A. C. The filler fraction of the commercial dental composite resin and their influence on different properties. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterial**, Artigo submetido.
9. CANDELORIO P. D.; DELBEN J. R. J.; ROJAS S. S.; DELBEN A. A. S. T.; CLARO-NETO S.; HERNANDES A. C. Thermal, structural and morphological investigation of castor oil based polyurethane doped with (xAg)-60SiO₂-36CaO-P₂O₅ mol% (x = 0 and 5) bioactive glass-ceramic. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Artigo em preparação.
10. ROJAS S. S.; De SOUZA J. E.; ANDREETA M. R. B.; SILVA R. S.; HERNANDES A.C. Induced crystallization of the Bi₄Ge₃O₁₂ scintillator phase in bismuth germanate glasses below the glass transition interval. Artigo em preparação.
11. ROJAS S. S.; ANDREETA M. R. B.; HERNANDES A.C. Mechanism of the Bi₄Ge₃O₁₂ crystallization in BGO glasses below the glass transition temperature. Artigo em preparação.

REFERÊNCIAS

- 1 BLASSE, G. Scintillator materials. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1465-1475, Sept. 1994.
- 2 WEBER, M. J. **Selected papers on phosphors, light emitting diodes, and scintillators applications of photoluminescence, cathodoluminescence, electroluminescence, and radioluminescence**, Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1998. 640 p. ISBN 0819429775.
- 3 MURTHY, R. V. A.; RAVIKUMAR, M.; CHOUBEY, A.; LAL, K.; KHARACHENKO, L.; SHLEGUEL, V.; GUERASIMOV, V. Growth and characterization of large-size bismuth germanate single crystals by low thermal gradient Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v. 197, n. 4, p. 865-873, Mar. 1999.
- 4 SCHMID, F.; KHATTAK, C. P.; SMITH, M. B. Growth of bismuth germanate crystals by the heat exchanger method. **Journal of Crystal Growth**, v. 70, n. 1-2, p. 466-470, Dec. 1984.
- 5 NITSCHKE, R. Crystal growth and electro-optic effect of bismuth germanate, $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 8, p. 2358-2360, Aug. 1965.
- 6 WEBER, M. J.; MONCHAMP, R. R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: spectral and decay properties. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 5495-5499, Dec. 1973.
- 7 KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1989. Cap. 8, p. 215-240. ISBN 047161761X.
- 8 BAKEN, J. A. et al. Study of the energy calibration of a high resolution E.M. calorimeter. **European Organization for Nuclear Research**, CERN-EP/89-16, Jan. 1989.
- 9 DIÉGUEZ, E.; ARIZMENDI, L.; CABRERA, J. M. X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. **Journal of Physics C:solid state physics**, v. 18, n. 24, p. 4777-4783, Febr. 1985.
- 10 SEGAL, D. J.; SANTORO, R. P.; NEWNHAM, R. E. Neutron-diffraction study of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 123, p. 73-76, 1996, disponível em: <http://www.webmineral.com/data/Eulytite.shtml> Acesso em 31 mai. 2010.
- 11 ANDREETA, J. P. **Crescimento de cristais uma abordagem fenomenológica**. 1996. 260p. Tese (Livre Docência). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- 12 NASSAU, K.; CHADWICK, D. L. Glass formation in the system $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 4, p.197-202, Apr. 1982.
- 13 BAIA, L.; KIEFER, W.; SIMON, S. The influence of manganese and iron cations on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glass structure. **Romanian Reports in Physics**, v. 56, n. 3, p. 430-435, 2004.

14 BAIA, L.; ILIESCU, T.; SIMON, S.; KIEFER, W. Raman and IR spectroscopic studies of manganese doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 599, n. 1-3, p. 9-13, Dec. 2001.

15 BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J.; SANZ, M. Laser spectroscopy of Nd^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3384-3390, Oct. 1999.

16 PASCUTA, P.; CULEA, E. FTIR spectroscopy study of some bismuth germanate glasses containing gadolinium ions. **Materials Letters**, v. 62, n. 25, p. 4127-4129, Jun. 2008.

17 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. California: Academic Press, 1994. 570 p. ISBN 0127149708.

18 SOUZA, N. C. **Análise dos sistemas vítreos ternários Bi-Ge-B, Bi-Ge-Ga e um estudo de cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$** . 1998, 120p. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

19 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Traduzido do Francês por D. W. SCOTT e C. MASSART, Cambridge: University Press, 1991. 505 p. ISBN 0521355826.

20 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p. ISBN 0854046399.

21 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, Oct. 1932.

22 ZARZYCKI, J. **Glasses and amorphous materials**. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials science and technology – a comprehensive treatment**. New York: VCH Publishers Inc., 1991. v. 9. 797 p. ISBN 0895736977.

23 NAKAYAMA, H.; OHTA, S. I.; ONOZUKA, I.; NAKAHARA, Y.; ISHII, K. Direct crystallization of amorphous molecular systems prepared by vacuum deposition: x-ray studies of phenyl halides. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 77, n. 6, p. 1117-1124, Jun. 2004.

24 ABE, Y.; ARAHORI, T.; NARUSE, A. Crystallization of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass below glass-transition temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 11-12, p. 487-490, Nov. 1976.

25 ABE, Y. Abnormal characteristics in crystallization of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass. **Nature**, v. 282, n. 5734, p. 55-56, Nov. 1979.

26 CHRYSSIKOS, G. D.; KAPOUTSIS, J. A.; KAMITSOS, E. I.; PATSIS, A. P.; PAPPIN, A. J. Lithium-sodium metaborate glasses: structural aspects and vitrification chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, n. 1-2, p. 92-105, Jan. 1994.

-
- 27 GRINCOURT, Y.; COPPO, D.; SOUQUET, J. L.; DUCLOT, M. Impedance spectroscopy applied to annealing effects on glassy AgPO_3 : sub T_g surface crystallisation and glass relaxation. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 36, n. 3, p. 123-126, Jun. 1995.
- 28 SHEN, J.; GREEN, D. J.; TRESSLER, R. E.; SHELLEMAN, D. L. Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 324, n. 3, p. 277-288, Sept. 2003.
- 29 REIS, S. T.; KIM, C. W.; BROW, R. K.; RAY, C. S. Deformation, stress relaxation, and crystallization of lithium silicate glass fibers below the glass transition temperature. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 21, p. 6539-6549, Nov. 2004.
- 30 DE SOUZA, J. E. **Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B_2O_3 - PbO - PbF_2 abaixo da temperatura de transição vítrea**. 2010, 166p. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 31 M'PEKO, J. C.; DE SOUZA, J. E.; HERNANDES, A. C. Is the electrochemically-induced crystallization in lead oxifluoroborate glasses indeed an electrode- or/and an electric field-promoted phenomenon? **Scripta Materialia**, v. 60, n. 3, p. 133-136, Feb. 2009.
- 32 MARGARYAN A.; PILIAVIN M. A. **Germanate glasses: Structure, spectroscopy, and Properties**. England: Artech House, INC., 1993, 181 p. ISBN 0-89006-506-3.
- 33 DENNIS, L. M.; LAUBENGAYER, A. W. Germanium XVII. Fused germanium dioxide and some germanium glasses. **Journal of Physical Chemistry**, v. 30, n. 11, p. 1510-1526, Nov. 1926.
- 34 HENDERSON, G. S.; WANG, H. M. Germanium coordination and the germanate anomaly. **European Journal of Mineralogy**, v. 14, n. 4, p. 733-744, Jul-Aug, 2002.
- 35 HENDERSON, G. S.; FLEET, M. E. The structure of glasses along the Na_2O - GeO_2 join. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, n. 3, p. 259-269, Oct. 1991.
- 36 KAMITSOS, E. I.; YIANNPOULOS, Y. D.; KARAKASSIDES, M. A.; CHRYSSIKOS, G. D.; JAIN, H. Raman and infrared structural investigation of $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ glasses. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 100, n. 28, p. 11755-11765, Apr. 1996.
- 37 BISHAY, A.; MAGHRABI, C. Properties of bismuth glasses in relation to structure. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 10, n. 1, p. 1-11, Febr. 1969.
- 38 PASCUTA, P.; POP, L.; SIMONA, R.; BOSCA, M.; CULEA, E. The local structure of bismuth germanate glasses and glass ceramics doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 48, n. 2, p. 281-284, Nov. 2008.
- 39 LOTTICI, P. P.; MANZINI, I.; ANTONIOLI, G.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A. EXAFS investigation of the coordination state of germanium in $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{GeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 159, n. 1-2, p. 173-183, Jun. 1993.

-
- 40 TOPPING, J. A.; CAMERON, N.; MURTHY, M. K. Properties and structure of glasses in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 12, p. 519-521, Dec. 1974.
- 41 CORSMIT, G.; VAN DRIEL, M. A.; ELSENAAR, R. J.; VAN DE GUCHTE, W.; HOOGENBOOM, A. M.; SENS, J. C. Thermal analysis of bismuth germanate compounds. **Journal of Crystal Growth**, v. 75, n. 3, p. 551-560, Mar. 1986.
- 42 DIMESSO, L.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A.; FABENI, P.; PAZZI, G. P. The crystallization behavior of bismuth germanate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 15, p. 4215-4219, Aug. 1991.
- 43 SOUZA, N. C.; LEBULLENGER, R.; CUSTÓDIO, M. C. C.; HERNANDES, A. C. $\text{BiO}_{1.5}\text{-BO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ glass system and crystallization of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p. 94-99, Aug. 2000.
- 44 FOKIN, V. M.; CABRAL, A. A.; REIS, R. M. V. C.; NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 6-8, p. 358-367, Mar. 2010.
- 45 OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150-158, 1971.
- 46 CHEN, M. S. A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 27, n. 2, p. 257-263, 1978.
- 47 SANZ, O.; PONIATOWSKI, H.; GONZALO, J.; NAVARRO, J. M. F. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing oxide on their optical absorption. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 325, n. 1, p. 761-768, Mar. 2006.
- 48 PONIATOWSKI, E. H.; CASTRO, M. J.; NAVARRO, J. M. F.; MORHANGE, J. F.; RICOLLEAU, C. Melting and solidification of Bi nanoparticles in a germanate glass. **Nanotechnology**, v. 18, n. 31, p. 315703-1-315703-7, Jul. 2007.
- 49 POLOSAN, S.; APOSTOL, E.; SECU, M.; ALDICA, G. BGO glasses: structural and optical characterization. **Physica Status Solidi C**, v. 2, n. 1, p. 93-96, Jan. 2005.
- 50 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Philadelphia: CBS Publishing Asia Ltd., 1976. 826 p. ISBN 0030839939.
- 51 HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4th ed. England: John Wiley & Sons, Ltd., 2004. 452 p. ISBN 9780470844168.
- 52 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996. 224 p. ISBN 8571391114.
- 53 OPUS spectroscopy software version 6. **Manual I** - application and measurement software. Ettlingen: Bruker Optics, 2006, 456 p.

-
- 54 NASCIMENTO, M. L. F.; SOUZA, L. A.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n.40-42, p. 3296-3308, Oct. 2005.
- 55 TOPPING, J. A.; CAMERON, N.; MURTHY, M. K. Properties and structure of glasses in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$. **Journal of the America Ceramic Society**, v. 57, n. 12, p. 519-521, Dec. 1974.
- 56 COUZI, M.; VIGNALOU, J. R.; BOULON, G. Infrared and raman study of the optical phonons in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal. **Solid State Communications**, v. 20, n. 5, p. 461-465, 1976.
- 57 BENEVENTI, P.; BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; KOVÁCS, L.; CORDIOLI, F.; MONTENERO, A.; GNAPPI, G. Raman study of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.192-193, p. 258-262, Dec. 1995.
- 58 KO, M. J.; PLAWSKY, J. Formation of layered Ag nanocrystallites in glasses via solid state reaction diffusion process. **Journal of Materials science Letters**, v. 18, n. 24 , p. 1985-1987, 1999.
- 59 TAKEDA, S. Oxygen and silver diffusion into float glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 36-37, p. 3910-3913, Oct. 2006.
- 60 GLEBOV, L. B.; GLEBOVA, L. Swelling of photo-thermal-refractive glass resulted from thermal development. **Glass Science and Technology**, v. 75, p. 294-297, 2002.
- 61 PAN, Z.; UEDA, A.; AGA Jr, R; BURGER, A.; UM, R.; MORGAN, S. H. Spectroscopic studies of Er^{3+} doped Ge-Ga-S glass containing silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 23-24, p. 1097-1101, May. 2010.
- 62 KASSAB, L. R. P.; DA SILVA, D. S.; ARAÚJO, C. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu^{3+} doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n.11, p. 113506-1-113506-5, Jun. 2010.
- 63 DYRBA, M.; MICLEA, P. T.; SCHWEIZER, S. Surface plasmons for fluorescence enhancement in Sm-doped borate glasses. **Radiation Measurements**, v. 45, n. 3-6, p. 314-316, Mar.-Jul. 2010.
- 64 JIMENEZ, J. A.; LYSENKO, S.; ZHANG, G.; LIU, H. Optical properties of silver-doped aluminophosphate glasses. **Journal of Materials Science**, v.42, n.5, p. 1856-1863, Mar. 2007.
- 65 ARORA, A. K.; YAGI, T.; MIYAJIMA N.; GOPALAKRISHMAN, R. Stability of bismuth orthogermanate at high pressure and high temperature. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 16, n. 46, p.8117-8130, Nov. 2004.
- 66 JIANG, C.; DENG, P.; ZHANG, J.; GAN, F. Radioluminescence of Ce^{3+} doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ glass. **Physics Letters A**, v. 323, n. 3-4, p. 323-328, Mar. 2004.