

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SISTEMA VÍTREO GERMANOSSILICATO DE LÍTIO: FORMAÇÃO,
ESTABILIDADE, CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E AMORFIZAÇÃO INDUZIDA
POR PRESSÃO**

Gisele de Lima Hippler

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, junho de 2023

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SISTEMA VÍTREO GERMANOSSILICATO DE LÍTIO: FORMAÇÃO,
ESTABILIDADE, CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E AMORFIZAÇÃO INDUZIDA
POR PRESSÃO**

Gisele de Lima Hippler

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Buchner, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, junho de 2023

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Silvio Buchner, acima de tudo pela infinita paciência, mas também pelo apoio, flexibilidade, confiança e todas as oportunidades proporcionadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo apoio financeiro.

A toda equipe da linha EMA e do LCTE do LNLS-Sirius por terem me recebido, em particular Ricardo, Ulisses, Danusa e Jairo pela oportunidade única e por compartilharem comigo suas experiências.

A todos os colegas do LAPMA que contribuíram de forma positiva para este trabalho, em particular ao Pedro Iatauro por ter cedido suas medidas do LS_2 para esta dissertação e para o artigo.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da linha de luz EMA é reconhecida pela assistência durante os experimentos relativos à proposta 20220727.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Artigos publicados.

Abel da Silveira, R., Hippler, G., Evaristo, L., Buchner, S. “**Crystallization in a soda–lime-silicate glass after high pressure**” *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(6), pp. 3410–3417.

Evaristo, L., Silveira, R., Tissot, M., Hippler, G., Moulton, B., Buchner, S. “**Effect of high pressure in barium disilicate glass investigated by DTA and Raman spectroscopy**” *International Journal of Applied Glass Science*, 2023, 14(2), pp. 240–246.

Artigo submetido

Gisele Hippler, Naira Maria Balzaretto, Marcos A. Z. Vasconcellos, Silvio Buchner, “**Lithium germanosilicate glass formation, kinetics, stability and crystallization**”, 2022.

Apresentação de trabalhos em congressos

Gisele de L. Hippler, Silvio Buchner, “**Formação e cristalização do vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{GeO}_2$** ”, II Encontro em Ciência e Engenharia dos Materiais do Sul do Brasil (II MultiMAT), *online*, 2021.

Gisele de Lima Hippler, Leonardo de Lima Evaristo, Rafael Abel da Silveira, Ricardo Donizeth dos Reis, Ulisses Ferreira Kaneko, Silvio Buchner, “**Effect of high pressure on the structure of lithium disilicate glass-ceramic**”, 32nd LNLS Annual Users’ Meeting (32nd RAU), 2022 Campinas/SP (Brasil).

RESUMO

O vidro dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) foi modificado com GeO_2 resultando nas composições $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$), $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{GeO}_2\cdot \text{SiO}_2$ ($\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$) e $\text{GeO}_2\cdot \text{SiO}_2$ ($\text{L}_0\text{G}_1\text{S}_1$). A formação de vidro foi investigada e confirmada para as composições $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ e $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ através de análise térmica diferencial e difração de raios X. Foram realizados dois tratamentos térmicos para cada composição, de modo a obter duas vitrocerâmicas com frações cristalinas diferentes. As fases cristalinas foram identificadas, através de difração de raios X, como soluções sólidas de $\text{Li}_2(\text{Ge,Si})_2\text{O}_5$ (silicato de lítio, PDF 010-70-4856). Os espectros Raman de todas as amostras foram analisados e discutidos. A presença de bandas associadas ao Ge em sítios de defeito em vidros de sílica e outras atribuídas a ligações Si-O-Ge sugerem que uma única rede foi estabelecida tanto por SiO_2 quanto por GeO_2 , ao invés de duas redes separadas, o que está de acordo com a formação da solução sólida. Os índices de refração, propriedades térmicas e mecânicas foram discutidos em função de composição e/ou tratamento térmico. Ademais, análises *in situ* de espectroscopia Raman e difração de raios X sob alta pressão em células de diamante revelam uma dependência da estrutura com a pressão, onde as mudanças parecem majoritariamente reversíveis para o vidro $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ e irreversíveis para sua respectiva vitrocerâmica. Foi identificada a amorfização induzida por pressão para a vitrocerâmica, em pressões acima de 10 GPa.

Palavras-chave: vidro germanossilicato, vitrocerâmica, análise térmica, espectroscopia Raman, alta pressão.

ABSTRACT

Lithium disilicate glass ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) was modified using GeO_2 resulting in compositions $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$), $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{GeO}_2\cdot \text{SiO}_2$ ($\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$), and $\text{GeO}_2\cdot \text{SiO}_2$ ($\text{L}_0\text{G}_1\text{S}_1$). The glass formation was investigated and confirmed for compositions $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ and $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ through differential thermal analysis and X-ray diffraction. Two heat treatments were conducted for each glass composition to form two glass-ceramic samples with different crystalline fractions. The crystalline phase was identified through X-ray diffraction as a $\text{Li}_2(\text{Ge,Si})_2\text{O}_5$ solid solution of lithium silicate (PDF 010-70-4856). Raman spectra of all samples were analyzed and discussed. The presence of bands associated with Ge in defect sites in silica glass, and those associated with Si-O-Ge bonds suggest the network is established by both SiO_2 and GeO_2 and not two separate networks, which is in accord with the formation of a solid solution. The refractive index and mechanical and thermal properties are discussed as functions of composition and glass-ceramic formation. Furthermore, high pressure *in situ* Raman spectroscopy and X-ray diffraction measurements using diamond anvil cells reveal a structural dependence on pressure, where changes seem majorly reversible for $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ glass sample and irreversible for $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ glass-ceramic sample. Pressure induced amorphization was observed for the glass-ceramic sample on pressures higher than 10 GPa.

Keywords: germanosilicate glass, glass-ceramic, thermal analysis, Raman spectroscopy, high pressure.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS.....	9
2.2 DISSILICATO DE LÍTIU E O SISTEMA GERMANOSSILICATO.....	10
2.3 ALTAS PRESSÕES.....	13
2.3.1 Célula de Bigornas de Diamante.....	13
2.4 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	16
3 METODOLOGIA.....	17
3.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	17
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	18
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	19
3.3.1 Difração de Raios X Ex Situ.....	19
3.3.2 Radiação Síncrotron: Difração de Raios X In Situ.....	19
3.3.3 Análise Térmica Diferencial.....	21
3.3.4 Parâmetros de Estabilidade.....	21
3.3.5 Espectroscopia Raman Ex Situ.....	22
3.3.6 Espectroscopia Raman In Situ.....	22
3.3.7 Ressonância Magnética Nuclear.....	23
3.3.8 Índice de Refração.....	23
3.3.9 Microdureza instrumentada.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1 FORMAÇÃO DOS SISTEMAS VÍTREOS E TRANSFORMAÇÃO EM VITROCERÂMICAS.....	25
4.1.1 Propriedades Macroscópicas.....	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO IN SITU - EFEITO DA ALTA PRESSÃO NOS MODOS VIBRACIONAIS E ESTRUTURAS DA COMPOSIÇÃO L1G1S1.....	40
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	53
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
ANEXO A.....	60

1 INTRODUÇÃO

Vidros, em particular os obtidos a partir da fusão de óxidos, são de fácil fabricação e muito versáteis, o que resulta em inúmeros estudos e composições conhecidas, que podem ser desenvolvidas de acordo com as propriedades desejadas para aplicações específicas [1,2].

A estrutura de um vidro pode ser modificada ao passar por um tratamento térmico, que possibilita a cristalização controlada, parcial ou completa, da matriz amorfa resultando em um material denominado vitrocerâmico [3]. A principal motivação para a transformação em vitrocerâmico é a otimização de diversas propriedades: mecânicas, ópticas, térmicas e estruturais, com a presença de cristais na matriz vítrea [1].

Algumas composições se destacam por suas características, como o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$), LS_2 , que apresenta nucleação homogênea no volume e, por isso, é amplamente utilizado para testar modelos de nucleação e crescimento de cristais, além de seu uso na área de biovidros [1]. Medidas de amostras submetidas a altas pressões indicam que há formação de distintas fases em função da pressão e temperatura [1, 4-6]. Por ser bem versátil, ela pode ser usada como base para novas composições como, por exemplo, o germanosilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{GeO}_2\cdot \text{SiO}_2$), LGS [7-9].

Vidros germanatos e silicatos são muito utilizados para aplicações ópticas por sua alta transparência e índice de refração; porém, não são encontrados muitos estudos de composições com esses dois óxidos formadores juntamente com o óxido de lítio como modificador. SiO_2 e GeO_2 também já foram extensivamente estudados na área de altas pressões, por suas transições de fases e mudanças nos números de coordenação sob condições extremas [10-12]. Com isso, é possível que composições do sistema LGS, por conter esses dois óxidos, apresentem características tão interessantes quanto a composição de partida LS_2 além do potencial para mudanças em termos de propriedades ópticas e mecânicas causadas pela adição de GeO_2 e também pela cristalização controlada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS

Uma das definições mais atuais e mais completas de vidro o caracteriza como: “estado da matéria não-cristalino condensado e fora do equilíbrio que apresenta transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à do líquido super-resfriado (LSR) que lhe deu origem e eles relaxam espontaneamente para esse estado LSR. Seu destino definitivo, em um limite de tempo infinito, é cristalizar” [13]. A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura abaixo da qual a viscosidade do líquido é tal que sua estrutura se “congela” em um sólido não cristalino [3], sem apresentar qualquer ordem de longo alcance. A figura 1 mostra uma representação esquemática do volume específico em função da temperatura, onde se observa a faixa de transição vítrea do material e a rota de resfriamento a ser seguida para a obtenção de um vidro.

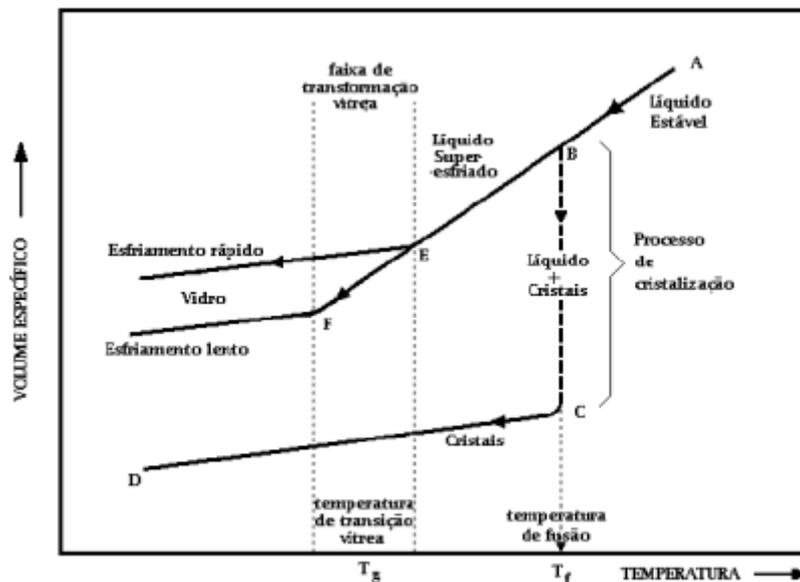


Figura 1: Representação esquemática do volume específico em função da temperatura. Adaptado de [14].

A ciência de vidros tem sido desenvolvida nas últimas décadas, discutindo questões fundamentais de formação, densificação e transformações da estrutura vítrea. Dentre diversas maneiras de se produzir um material com esse tipo de estrutura, a mais comum é através da fusão de óxidos. Existem várias abordagens

ao assunto, que comumente incluem conceitos tais como óxidos formadores e modificadores de rede [13, 15]. Os óxidos de silício e de germânio são considerados bons formadores [15, 16], contudo, precisam de um longo tempo, ao menos da ordem de 8 h, em temperaturas muito altas para formar uma matriz vítrea [17]. A adição de cátions modificadores auxilia na redução dessas temperaturas e produz estruturas vítreas distintas.

É possível ampliar a gama de aplicações de um material vítreo ao submetê-lo a um tratamento térmico controlado, que pode dar origem a um vitrocerâmico. Segundo Deubener et al. [3], “Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos preparados pela cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento. Elas contém pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração volumétrica cristalizada pode variar entre ppm até quase 100%”.

A fração cristalizada do vidro é obtida através de um tratamento térmico, que pode ser feito em duas etapas: a primeira para a formação de núcleos na matriz vítrea e a segunda para o crescimento de cristais a partir desses núcleos. A nucleação do vidro é possível na faixa de temperatura de transição vítrea, que permite mobilidade atômica de modo que surjam núcleos, a partir dos quais podem crescer grãos, dado um tempo suficiente. Com o aumento da temperatura na segunda etapa, até a temperatura de cristalização (T_c), os núcleos atingem a energia necessária para formar uma estrutura cristalina [18].

O material resultante apresenta propriedades mecânicas otimizadas em relação às do vidro de origem, como maior dureza, e também em relação a materiais cerâmicos usuais, como a ausência de porosidade [18]. A principal vantagem de um material vitrocerâmico é a possibilidade de manipular as propriedades de um material, não só pela sua composição, mas também através do controle de sua fração cristalina.

2.2 DISSILICATO DE LÍTIO E O SISTEMA GERMANOSSILICATO

Vidros silicatos e germanatos estão dentre os mais estudados [2,19-22]. A sílica (SiO_2) é utilizada pelo seu baixo custo e alta estabilidade, além de ser um material abundante [1]. Já a germânia (GeO_2) costuma ser usada em composições para aplicações ópticas [23], enquanto vidros germanossilicatos também são de interesse,

já que ambos os óxidos apresentam propriedades como alta transparência e alto índice de refração [24-26]. Estudos com esses formadores de vidro geralmente possuem composições muito complexas, podendo conter mais de quatro óxidos e, apesar de vários serem germanossilicatos alcalinos, a presença do óxido de lítio como modificador é rara [27-29] quando comparada ao vidro dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, LS_2), por exemplo.

Os vidros e vitrocerâmicos dissilicato de lítio estão entre os mais estudados [4, 30, 31], pois apresentam nucleação homogênea e uma diferença entre T_g e T_c tal que o estudo de nucleação e crescimento de cristais pode ser realizado em etapas independentes umas das outras [5]. Também existem diversos estudos em alta pressão, cujos resultados mostram: a formação de polimorfismo [32]; a dependência da fase a ser formada com a pressão e temperatura sob as quais são realizados os tratamentos térmicos, além das mudanças de propriedades em relação a amostras produzidas em pressão atmosférica [6]; diferenças na taxa de cristalização [33]; presença de espécies Q^4 [34].

Fazendo essa conexão entre vidros silicatos, em particular o LS_2 , e vidros germanatos pode ser um grande desafio, mas também pode apresentar um potencial inovador em termos de propriedades e estrutura únicas. Salman et al. [8] recentemente investigaram as propriedades de vitrocerâmicas de germanossilicato de lítio com diferentes dopagens de óxidos terras-raras [8]. Os vidros foram produzidos com uma substituição de 5% de GeO_2 em relação ao SiO_2 presente na composição estequiométrica do LS_2 . Após tratamentos térmicos, pelo menos duas fases cristalinas diferentes dentre as amostras foram observadas. Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que a incorporação de GeO_2 na composição levou a crescimentos de cristais entre os bastonetes de cristais de LS_2 . Além disso, a presença de GeO_2 causou um aumento de densidade e de estabilidade química do vidro [8].

Vidros germanossilicatos alcalinos com diferentes razões de Ge/Si também foram explorados com as seguintes composições: $90(\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2)10\text{GeO}_2$, $80(\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2)20\text{GeO}_2$ e $70(\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2)30\text{GeO}_2$ [9]. Resultados de espectroscopia Raman dessas composições mostraram que bandas associadas a vibrações das ligações Si-O-Si em 433 cm^{-1} só estão presentes na composição pura de LS_2 . Modos vibracionais de estiramento simétrico das ligações Ge-O-Ge se deslocam para números de onda menores em anéis de 4 membros, de 443 cm^{-1} para 423 cm^{-1}

conforme a quantidade de GeO_2 aumenta. Esse fenômeno também é observado com as bandas associadas à mesma vibração nos anéis de 3 membros, onde as bandas se deslocam de 556 cm^{-1} para 541 cm^{-1} com o aumento de GeO_2 na composição. No vidro LS_2 , a região da banda relacionada a vibrações de ligações Si-O-Si também se desloca para valores maiores quando GeO_2 é adicionado, porém, com o aumento de concentração, há um deslocamento para valores menores. A banda associada ao movimento do átomo de Si na sua rede de oxigênio, e às vibrações estiramento de oxigênios não-ligantes (ONL) em espécies Q^2 de Ge, tem um leve aumento em seu número de onda com a adição de GeO_2 , porém sem alterações significativas com as mudanças de concentração. A banda relativa ao modo vibracional de estiramento de ONL em espécies Q^3 de Ge é observada no sistema binário $20\text{Li}_2\text{O}\cdot 80\text{GeO}_2$ e não apresenta alterações significativas. Modos vibracionais de estiramento de ONL em Q^2 de Si no vidro LS_2 se deslocam para valores menores conforme a concentração de GeO_2 aumenta. Em relação às espécies Q^3 de Si no vidro LS_2 , a banda relativa ao modo vibracional de estiramento de ONL se desloca para valores menores quando GeO_2 é adicionado, contudo não apresenta nenhuma mudança aparente com as diferentes concentrações. Comparando com o sistema binário $20\text{Li}_2\text{O}\cdot 80\text{GeO}_2$, cuja banda associada à vibração de átomos de Ge com coordenação 5 é observada, há um deslocamento para valores menores nas composições de germanossilicato, onde essa banda é observada em 487 cm^{-1} para a composição $90(\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2)10\text{GeO}_2$ e em 480 cm^{-1} para as composições $80(\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2)20\text{GeO}_2$ e $70(\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2)30\text{GeO}_2$ [9].

Outro estudo utilizando espectroscopia Raman para analisar óxidos alcalinos modificadores, incluindo o óxido de lítio, foi realizado com amostras de diferentes composições binárias contendo somente o dióxido de germânio como formador de vidro [35]. A banda de mais alta energia foi observada em 840 cm^{-1} no vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2$, associada à presença de vibrações de estiramento assimétrico das ligações Ge-O-Ge [35]. Dentre todas as composições de germanato de lítio, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 9\text{GeO}_2$ foi a única a apresentar picos Raman mais estreitos [35].

A espectroscopia Raman também pode indicar como os tetraedros que formam a rede estão ligados, através da identificação dos Q^n , onde n indica o número de oxigênios que o tetraedro compartilha, como mostrado na figura 2. A presença de espécies Q^2 e Q^3 em vidros LS_2 também já foi investigada através de ressonância magnética nuclear (RMN), cujos picos em -75 ppm e -93 ppm , respectivamente,

foram observados [34].

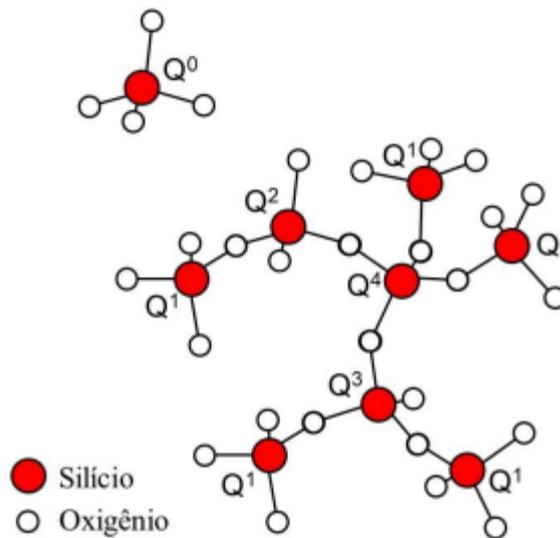


Figura 2: Representação dos tetraedros de silício e as possíveis ligações Qⁿ [36].

Além de estudos estruturais, a principal motivação para o estudo de vitrocerâmicas é a otimização de suas propriedades após a cristalização em relação às do vidro de origem. Propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade de vidro de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio já foram extensivamente estudadas e apresentaram valores em torno de 6,2 GPa e 78 GPa, respectivamente [37, 38].

2.3 ALTAS PRESSÕES

2.3.1 Célula de Bigornas de Diamante

A ferramenta mais utilizada para análises *in situ* em altas pressões é a célula de bigornas de diamante (DAC, do inglês *diamond anvil cell*). Como o nome indica, neste sistema as bigornas utilizadas são dois diamantes, que exercem pressão sobre a amostra. No tipo mais comum de DAC a pressão é aplicada através do aperto de parafusos, cuja quantidade e distribuição varia de acordo com o modelo. Porém, também existem DACs do tipo membrana (ou MDAC), onde uma membrana é inflada com gás de maneira controlada, de forma a atingir gradualmente os valores de pressão que se deseja.

A determinação da pressão dentro da célula de diamante se dá por algum material sensível e com algum tipo de comportamento bem conhecido em diversos pontos. O material verificador de pressão mais comumente utilizado é o rubi, pois apresenta um duplete de fluorescência, cujo primeiro pico tem seu comportamento bem mapeado [39], de forma que sua posição é um excelente indicador de pressão. A relação entre a posição do pico R_1 da linha do rubi e a pressão, em Mbar, é dada pela equação:

$$P = \frac{19,04 \text{ Mbar}}{7,665 \left\{ \left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right]^{7,665} - 1 \right\}} \quad (1)$$

onde $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$, sendo λ a posição medida da linha R_1 e λ_0 a medida de referência em pressão atmosférica [40].

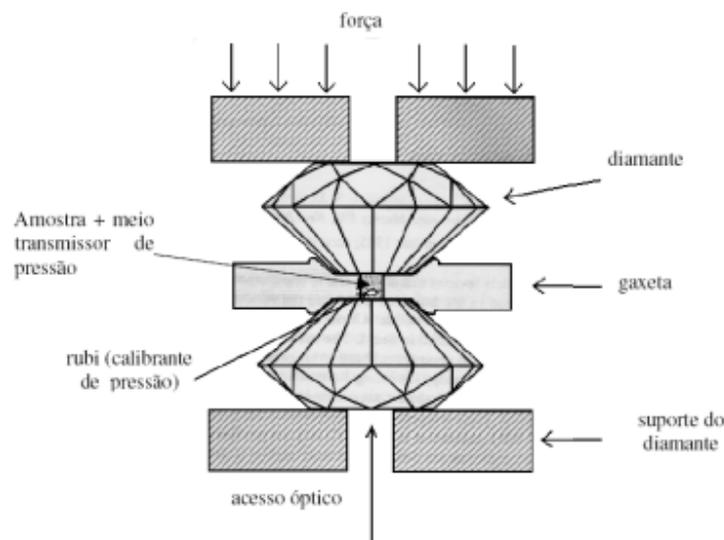


Figura 3: Representação esquemática da DAC, seus componentes e princípio de funcionamento [41].

A figura 3 ilustra os principais componentes da DAC. A montagem se utiliza de uma gaxeta para sustentação lateral, ela é uma pequena chapa metálica, que é pré-indentada com o par de diamantes e furada através de eletroerosão, furadeira de bancada ou por laser. A culaça é a face do diamante que fica em contato com a gaxeta e a amostra e é o seu tamanho que delimita a pressão máxima que pode ser usada: culaças menores permitem que pressões mais altas sejam atingidas. A espessura da indentação e o diâmetro do furo a ser feito dependem de qual a

pressão máxima que se pretende atingir durante o experimento; pressões maiores demandam uma indentação mais fina e um furo menor.

Outro elemento importante na montagem das DACs é o meio transmissor de pressão (MTP). É necessário levar em conta o comportamento do meio escolhido nos valores de pressão e temperatura a serem utilizados, já que idealmente sua hidrostaticidade deverá ser constante ao longo do experimento. Além disso, cada análise pode demandar um MTP mais específico, que não interfira na medida da amostra ou, ao menos, ter um diagrama de fase bem mapeado, de modo a facilitar a remoção de artefatos na etapa de análise de dados. Gases nobres se encaixam nessa descrição e são amplamente usados como MTP. A figura 4 mostra uma imagem de microscopia óptica de uma gaxeta já carregada. O círculo intermediário é a região que foi pré-indentada e onde os diamantes são encaixados. Centralizado nessa impressão, o círculo menor é o furo, onde são carregados todos os componentes necessários para um experimento em alta pressão: neônio como MTP, material indicador de pressão, nesse caso uma esfera de rubi, e a amostra.

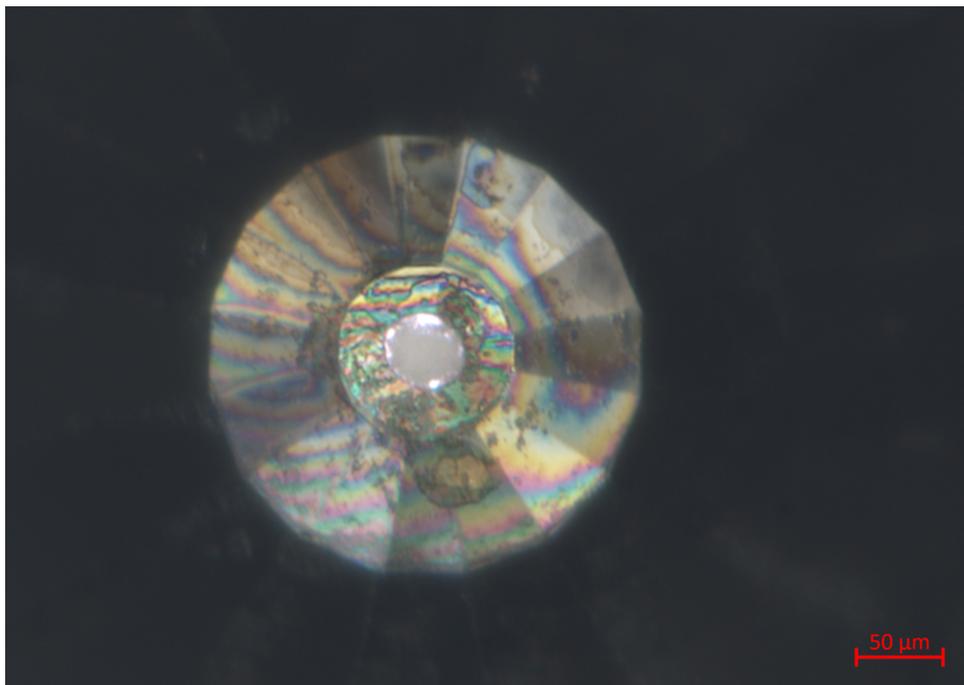


Figura 4: Imagem de microscopia óptica de uma gaxeta já carregada com neônio, rubi e amostra. Cedida pela equipe do LCTE.

Experimentos que utilizam uma célula de diamante permitem a realização de análises durante a aplicação de pressão na amostra. Através do acesso óptico, a radiação utilizada pode atravessar a amostra e incidir em um detetor, enquanto a

amostra é comprimida. Diversas caracterizações podem ser feitas dessa maneira, dentre elas: espectroscopia Raman e difração de raios X. Além das medidas durante a compressão, também é possível fazer uma descompressão gradual da amostra, de modo a identificar quais transições e mudanças permanecem e quais retornam ao estado inicial. Contudo, análises que necessitam de um grande volume de amostra, por exemplo aquelas relativas a propriedades mecânicas, não são possíveis, já que a DAC é carregada com quantidades da ordem de microgramas.

2.4 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O presente trabalho pretende se valer das escassas informações disponíveis na literatura, e seu alto potencial tanto em termos de ciência fundamental como de aplicabilidade, sobre vidros e vitrocerâmicas do sistema germanossilicato de lítio (LGS) com grandes quantidades de GeO_2 , com o objetivo de ampliar a discussão com diferentes proporções de GeO_2 na matriz, em relação às anteriormente estudadas. O principal objetivo foi explorar a viabilidade de formação de vidros e vitrocerâmicas desse sistema, juntamente com o foco em estabilidade, propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e ópticas. Adicionalmente, foram analisadas amostras de vidro e vitrocerâmicas em condições extremas de pressão, por meio de técnicas de caracterização estrutural e vibracional *in situ*. Pois os elementos presentes na amostra, são muito importantes do ponto de vista de alta pressão. Assim, condições de formação e estabilidades de fases em condições extremas foram investigadas.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Investigar a formação de vidros do sistema LGS através de medidas de DRX e DTA;
- Estudar a cristalização controlada dos vidros produzidos, identificando as fases formadas;
- Caracterizar as amostras em razão de suas estruturas e outras propriedades, em pressão atmosférica;
- Comparar os resultados obtidos em pressão atmosférica das diferentes composições estudadas;
- Estudar as mudanças reversíveis e irreversíveis em amostras de vidros e vitrocerâmicas, causadas por alta pressão, através de medidas *in situ*.

- Entender os mecanismos de formação e cristalização desse sistema.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

A produção dos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ocorreu através da fusão dos pós precursores Li_2CO_3 (Merck, >99%), GeO_2 (Sigma Aldrich, $\geq 99,99\%$) e SiO_2 (Sigma Aldrich, 99,9%) em pressão atmosférica, de acordo com a estequiometria desejada para cada composição: 7 g $\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ($\text{L}_0\text{G}_1\text{S}_1$), 8 g de $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ($\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$) e 10,5 g de $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$). Cada pó foi seco em uma estufa a 120 °C por 1 h e pesados conforme a composição a ser feita. Após, eles foram misturados manualmente por 20 min e colocados em um cadinho de platina. O cadinho foi levado a um forno de fusão de vidros, onde cada composição passou por uma rampa de aquecimento diferente para sua fusão. As temperaturas de fusão foram decididas baseadas no dissilicato de lítio e na proporção dos óxidos utilizados.

A composição $\text{L}_0\text{G}_1\text{S}_1$ foi aquecida a 10 °C/min até 1100 °C, temperatura na qual foi mantida por 1 min, e, utilizando uma taxa de 5 °C/min, foi aquecida até 1650 °C, temperatura na qual permaneceu por 1 h. Após esse tempo, foi feita uma tentativa de vertimento, porém, foi constatado que o material não havia fundido, ou seja, permanecia sólido; por este motivo, e por limitações técnicas do forno, o material foi resfriado naturalmente dentro do próprio cadinho e removido posteriormente.

Já as composições $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ e $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ foram ambas aquecidas até 900 °C, com uma taxa de 10 °C/min, onde permaneceram por 90 min para liberação de CO_2 do Li_2CO_3 , de modo que restasse somente o óxido de lítio nas composições. Depois dessa etapa, elas foram aquecidas até 1100 °C, a 10 °C/min, onde permaneceram por 1 min, e, com uma taxa de 5 °C/min, foram aquecidas até suas temperaturas finais de fusão 1400 °C ($\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$) e 1300 °C ($\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$), onde foram mantidas por 2 h antes de serem vertidas. Os materiais foram vertidos sobre uma placa de aço inoxidável em temperatura ambiente, para obter um resfriamento rápido, evitando assim a formação de cristais. No caso da composição $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$, a taxa de resfriamento não foi suficientemente rápida com este método; entretanto, ao resfriar a placa

metálica com nitrogênio líquido foi possível impedir a cristalização. Ambas composições $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$ foram vertidas e resfriadas ao menos três vezes para homogeneização. Por fim, os vidros foram recozidos a 430 °C por 1 h e resfriados lentamente em temperatura ambiente, para o alívio das tensões residuais causadas pelo resfriamento rápido.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados em duas etapas: a primeira para promover a nucleação, submetendo as amostras à temperatura identificada nos resultados de DTA como sua temperatura de transição vítrea; e outra para crescimento de cristais a partir dos núcleos já formados, submetendo as amostras às suas respectivas temperaturas de cristalização. As composições utilizadas para esses tratamentos foram aquelas que apresentaram resultados coerentes com a definição de vidro utilizada no trabalho, que neste caso foram $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$.

Em pressão atmosférica, foram realizados um total de 4 tratamentos térmicos, todos eles com duração de 90 min para a etapa de nucleação (t_1 , T_1) e, para a etapa de crescimento de cristais (t_2 , T_2), os tempos utilizados foram de 15 min e 30 min, resultando em 2 tratamentos térmicos para cada composição. Assim como os vidros de partida, as amostras provenientes dos tratamentos térmicos foram analisadas através de DRX, para confirmar a formação de uma vitrocerâmica e, conforme o caso, identificar as fases cristalinas formadas. Os tratamentos realizados estão resumidos na tabela 1 .

Tabela 1: Tratamentos térmicos realizados com amostras dos vidros $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$.

Composição	t_1 (min)	T_1 (°C)	t_2 (min)	T_2 (°C)
$L_1G_1S_1$	90	470	15	560
$L_1G_1S_1$	90	470	30	560
$L_1G_2S_2$	90	495	15	592
$L_1G_2S_2$	90	495	30	592

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização inicial dos materiais foi feita através de difração de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA), para verificar a formação de um vidro de acordo com a definição da literatura. Posteriormente, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear, elipsometria e microdureza instrumentada, além das medidas *in situ* em alta pressão de DRX e espectroscopia Raman.

3.3.1 Difração de Raios X *Ex Situ*

A difração de raios X é uma técnica de análise estrutural utilizada principalmente para identificar fases cristalinas presentes em um material, através da posição e intensidade dos picos resultantes. No caso de um material vítreo, o padrão de difração esperado é um halo amorfo, sem a presença de picos cristalinos. As composições estudadas no presente trabalho foram analisadas por DRX usando um difratômetro Siemens Kristalloflex D500 (geometria $\theta-2\theta$) com um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite no feixe secundário. Os parâmetros de ângulo utilizados foram de 10° a 80° com incremento de $0,05$ por passo e 1 s de medida.

As medidas foram feitas com amostra em pó ($\text{L}_0\text{G}_1\text{S}_1$ e vidro $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$) e monolito (vidro e vitrocerâmicas $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ e vitrocerâmicas $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$). As amostras em pó foram moídas em um almofariz de ágata; as amostras em monolito foram lixadas com lixas d'água de carbeto de silício de granulometrias #800 e #1200 e, em seguida, polidas com um pano de polimento e uma suspensão de óxido de cério.

3.3.2 Radiação Síncrotron: Difração de Raios X *In Situ*

Foram realizadas medidas de DRX *in situ* na linha de luz EMA [42], *Extreme condition Methods of Analysis* (métodos de análise em condições extremas), da fonte de luz síncrotron Sirius, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, São Paulo, através da proposta EMA 20220727. As células de diamantes disponíveis

na linha foram desenvolvidas no próprio Sirius, pelo Laboratório de Condições Termodinâmicas Extremas (LCTE).

As células foram carregadas com Ne como MTP, esferas de rubi como indicador de pressão e a amostra cristalizada $L_1G_1S_1$ 90+30 previamente moída. A energia do feixe utilizado nas medidas foi de 25,4975 keV, resultando em um comprimento de onda $\lambda = 0,4863 \text{ \AA}$.

As medidas foram adquiridas em diversos pontos de pressão, partindo de 0 GPa, utilizando um passo de aproximadamente 2 GPa até 20 GPa e então um passo de aproximadamente 5 GPa até a pressão máxima de 46,2 GPa. Foram realizadas 8 medidas adicionais durante a descompressão, com passos de, em média, 4 GPa até a pressão mínima de 14,5 GPa. O tempo de aquisição utilizado para obtenção dos padrões de difração foram 5 min para as medidas até 30 GPa, enquanto nas medidas a partir de 35 GPa o tempo utilizado foi 10 min, inclusive para as medidas durante a descompressão.

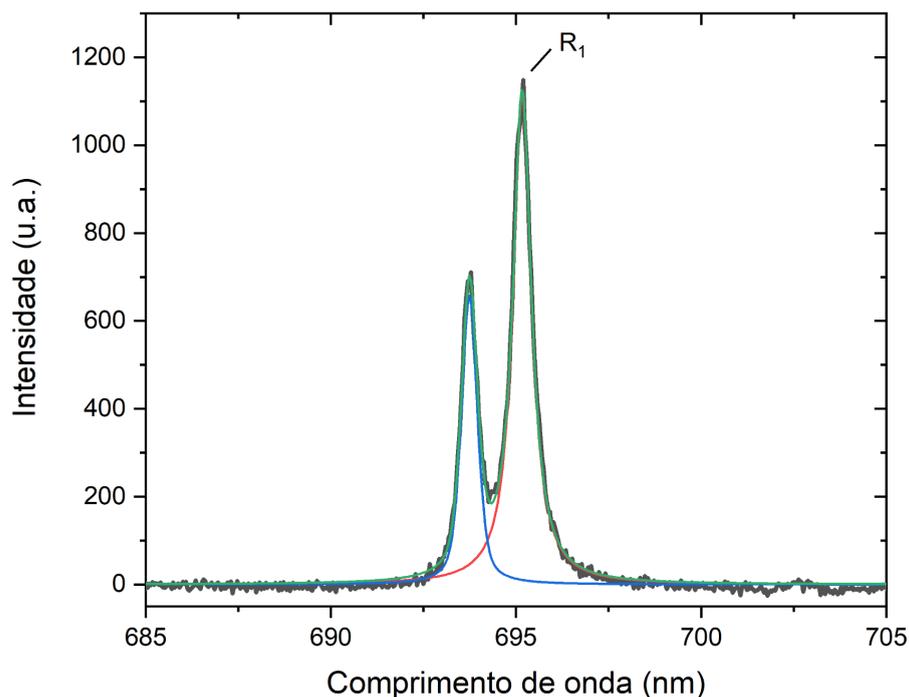


Figura 5: Exemplo de espectro de fluorescência do rubi usado para determinação da pressão dentro da DAC e curvas de ajustes utilizadas.

As medidas de fluorescência do rubi foram realizadas com até 1 s de aquisição. A figura 5 mostra os picos de fluorescência do rubi para a medida de 2,5 GPa e as curvas de ajuste utilizadas para a determinação da posição do pico principal. O

ajuste foi feito no programa Fityk (versão 1.3.1) com duas curvas pseudo-Voigt e o centro do pico principal, R_1 , foi substituído na equação 1. Foram obtidas duas para cada ponto de pressão, uma antes e uma logo depois da medida da amostra, devido ao longo tempo de aquisição necessário para obter os padrões de difração. O valor final de pressão foi determinado a partir da média dessas duas medidas.

3.3.3 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial fornece informações térmicas a partir de uma curva gerada pelo aquecimento controlado da amostra e sua diferença de temperatura em relação a uma referência. As medidas foram feitas utilizando um DTA-50 Shimadzu, aquecendo as amostras em monolito até 1100°C, com taxa de 5, 10 e 15 °C/min. As curvas geradas permitem identificar as temperaturas características dos vidros: transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m). As massas utilizadas foram: (25,9 ± 0,1) mg da composição $L_0G_1S_1$, (29,5 ± 0,1) mg da composição $L_1G_1S_1$ e (28,9 ± 0,1) mg da composição $L_1G_2S_2$.

Além de verificar a ocorrência da transição vítrea nas amostras, os resultados de DTA também forneceram as informações térmicas necessárias para a realização de tratamentos térmicos das amostras cujo caráter vítreo foi comprovado pelas caracterizações iniciais.

3.3.4 Parâmetros de Estabilidade

A partir das temperaturas características determinadas pelas medidas de análise térmica, mencionadas na seção anterior, foram calculados alguns parâmetros de estabilidade das amostras de vidro. A estabilidade térmica de cada vidro foi calculada pela diferença entre T_c e T_g , $\Delta T = T_c - T_g$ [43], e pelo parâmetro $S = (T_c - T_g)(T_p - T_c)/T_g$ [44], onde T_p é a temperatura de máximo do pico de cristalização. O parâmetro K_H , relacionado com a tendência do líquido a formar um vidro, é obtido pela expressão $K_H = (T_c - T_g)/(T_m - T_c)$ [45], onde T_m é a temperatura de fusão. A temperatura de transição vítrea reduzida $T_{gR} = T_g/T_m$ foi calculada para determinar se a cristalização da composição é heterogênea ou homogênea; caso $T_{gR} < 0,58$, a cristalização é homogênea [46].

3.3.5 Espectroscopia Raman *Ex Situ*

A espectroscopia Raman fornece informações sobre os modos vibracionais presentes na estrutura do material. Os espectros Raman foram obtidos com um laser He-Ne com potência de 10 mW e comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm, um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon iHR 320 conectado a um CCD, resfriado por nitrogênio líquido, e um filtro Super Notch Plus. A calibração do sistema é feita a partir da identificação do pico de Si em 522 cm^{-1} e com uma lâmpada espectroscópica de Ne.

Foram realizadas medidas de todas as composições e de todas as amostras que passaram por tratamentos térmicos. Todas as medidas foram realizadas com tempo de aquisição de 60 s e, assim como as medidas de DRX *ex situ*, amostras, todas em monolito, foram lixadas com lixas d'água de carvão de silício de granulometrias #800 e #1200 e, em seguida, polidas com um pano de polimento e uma suspensão de óxido de cério.

3.3.6 Espectroscopia Raman *In Situ*

As medidas de espectroscopia Raman *in situ* foram realizadas na linha de luz EMA, no LNLS-Sirius. Assim como nas medidas de DRX *in situ*, as células de diamantes utilizadas foram as disponibilizadas pelo LCTE e os carregamentos foram constituídos de Ne como MTP e rubi como indicador de pressão. Foram carregadas duas DACs, uma com o vidro $L_1G_1S_1$ e outra com a amostra $L_1G_1S_1$ 90+30, ambas em pó. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Princeton Instruments HRS300, com uma grade de 1200 ranhuras/mm e resolução de 3 cm^{-1} , acoplado a um CCD PIXIS BR100 Excelon e um laser Coherent Verdi V6 com $\lambda = 532$ nm.

Os pontos de pressão nos quais os espectros foram adquiridos partiram de 0GPa, utilizando um passo de aproximadamente 2 GPa até 20 GPa e então um passo de aproximadamente 5 GPa até a pressão máxima. Para as medidas do vidro $L_1G_1S_1$, o valor máximo de pressão foi de 34,4 GPa e durante a descompressão foram obtidos 3 espectros adicionais em 23,1 GPa, 15,6 GPa e 0,7 GPa. Já as medidas da amostra cristalizada $L_1G_1S_1$ 90+30 a pressão máxima utilizada foi de

46,8 GPa e os espectros durante a descompressão foram obtidos em 40 GPa, 20,3 GPa, 14,7 GPa, 5,6 GPa e 0,1 GPa. Todos os espectros do vidro foram obtidos com 15 min de aquisição e 8 min para a amostra cristalizada.

A obtenção do espectro de fluorescência do rubi e a determinação do valor de pressão foram feitas da mesma maneira descrita na subseção 3.4.2, com a média dos valores de R_1 obtidos antes e depois de cada aquisição da amostra. As curvas de ajustes de todos os dados de espectroscopia Raman foram obtidas com o programa Fityk (versão 1.3.1) utilizando funções gaussianas para todas as bandas.

3.3.7 Ressonância Magnética Nuclear

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido foram realizadas para as composições $L_0G_1S_1$, $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$, todas em pó. As amostras foram analisadas por um campo magnético de 11,7 T, correspondente à frequência de ressonância de 99,28 MHz do ^{29}Si , por um equipamento Bruker Agilent 500 narrow bore. Todos os dados foram coletados com sondas RMN de rotação em torno do ângulo mágico (*magic angle spinning*, MAS) de 4 mm, usando velocidades de giro de amostra de 10 kHz. Os espectros foram adquiridos com pulsos de radio frequência de 90° e ciclos de 90 s. A referência utilizada foi um padrão externo de talco centrado em -97,00 ppm.

3.3.8 Índice de Refração

Os índices de refração das amostras de vidro e das vitrocerâmicas foram obtidas através da técnica de elipsometria, usando um elipsômetro SOPRA GES-5E com um acessório para focalizar o feixe de luz sobre as amostras. As medidas foram feitas no intervalo de comprimento de onda de 0,225 μm a 0,875 μm e os índices de refração foram calculados pelo próprio programa do elipsômetro WinElli pela relação descrita por Muller na referência [47].

3.3.9 Microdureza instrumentada

Dureza (H_{IT}) e módulo de elasticidade (E_{IT}) foram determinados através de um microindentador instrumentado Shimadzu DUH 211S, com uma ponteira do tipo Berkovich, carga de 100 mN mantida por 15 s na carga máxima. Os valores de H_{IT} e E_{IT} foram calculados através do método de Oliver e Pharr, aplicado aos ciclos de carregamento e descarregamento [48]. Os resultados correspondem à média de, ao menos, 9 indentações e as incertezas foram determinadas pelos seus respectivos desvios padrões.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados até agora partiram, primeiramente, dos resultados já obtidos e publicados no trabalho de conclusão de curso da autora [9], que foram realizados durante sua iniciação científica, onde o foco foi somente a composição $L_1G_1S_1$ e mostrou a viabilidade de produzir esse vidro. Esses resultados foram fundamentais para o embasamento e para a continuação do projeto de mestrado. Portanto, alguns deles serão citados e/ou mostrados a fim de contextualizar a evolução dos resultados aqui apresentados.

4.1 FORMAÇÃO DOS SISTEMAS VÍTREOS E TRANSFORMAÇÃO EM VITROCERÂMICAS

A figura 6a mostra o padrão de difração de uma amostra da composição $L_1G_1S_1$ vertida sobre uma placa em temperatura ambiente, mostrando que as fases cristalina formadas foram α - SiO_2 (PDF 010-89-8939) e Li_2GeO_3 (PDF 010-74-0303). A figura 6b mostra o padrão amorfo obtido quando uma amostra de mesma composição foi vertida sobre uma placa resfriada previamente por nitrogênio líquido. Portanto, só foi possível formar um sólido amorfo que apresenta o fenômeno da transição vítrea (vidro) com essa composição ao verter o líquido em alta temperatura sobre uma placa resfriada com nitrogênio líquido, ou seja, utilizando uma taxa de resfriamento mais alta do que o usual, incluindo as utilizadas para outras composições de germanossilicato de lítio [8,9]. Essa dificuldade de formação do vidro, juntamente com o valor da germânica, pode ser o motivo da escassez de trabalhos com quantidades mais significativas de GeO_2 . Devido a esses resultados iniciais, nas seções subsequentes deste trabalho, será considerada somente a amostra de vidro obtida com a taxa de resfriamento maior. Todos os experimentos e medidas obtidas desta composição foram realizados com amostras deste vidro, incluindo os tratamentos térmicos para transformação em vitrocerâmica e as análises *in situ* discutidas na seção 4.2.

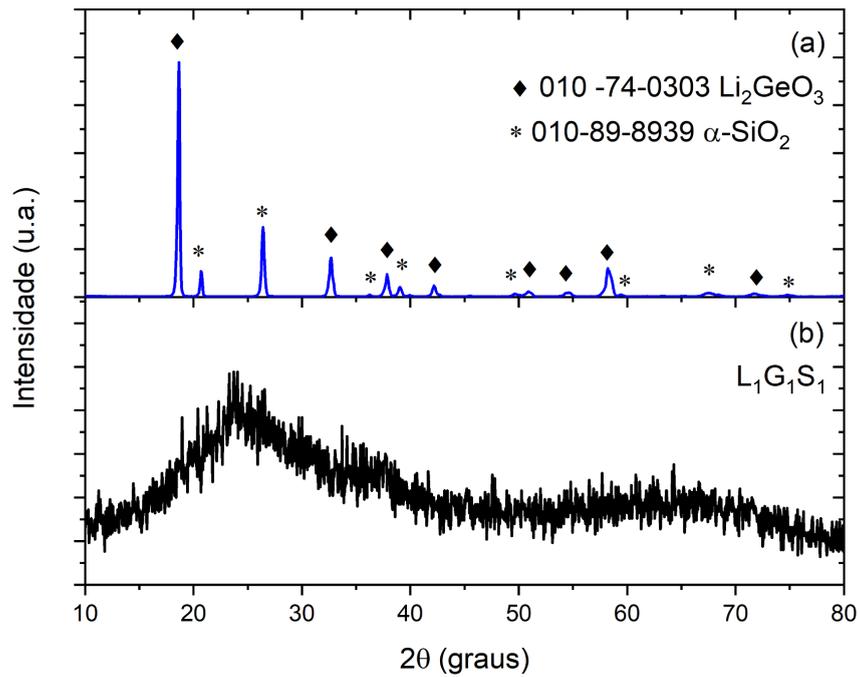


Figura 6: DRX da composição $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ (a) vertida sobre uma placa em temperatura ambiente; (b) vertida sobre uma placa resfriada com nitrogênio líquido.

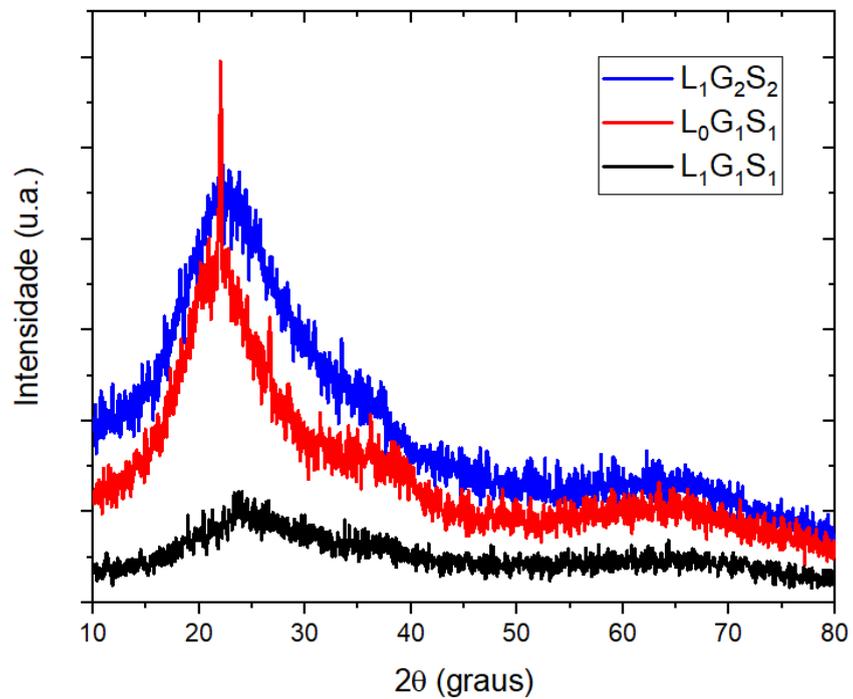


Figura 7: Resultado de DRX das composições $\text{L}_0\text{G}_1\text{S}_1$ (vermelho), $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ (preto) e $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ (azul).

Em relação às outras composições, $L_0G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$, seus difratogramas são mostrados na figura 7, juntamente com o resultado amorfo da composição $L_1G_1S_1$. Todas apresentam somente um halo amorfo, com exceção da curva referente à composição $L_0G_1S_1$, onde também existe um pico em 22° , provavelmente relacionado à formação de quartzo.

As medidas de DTA das 3 composições são mostradas na figura 8, onde é possível ver que ambas $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$ apresentam transição vítrea em 470°C ($L_1G_1S_1$) e 495°C ($L_1G_2S_2$), e temperatura de cristalização em 560°C ($L_1G_1S_1$) e 592°C ($L_1G_2S_2$), enquanto a composição $L_0G_1S_1$ não apresenta nenhuma temperatura característica de materiais vítreos na faixa de temperatura utilizada para a medida. Dada a ausência desses eventos térmicos, juntamente com o pico cristalino observado na figura 7, a composição $L_0G_1S_1$ não foi utilizada para os experimentos de cristalização para transformação em vitrocerâmica, pois não formou vidro [13]. Por outro lado, ambas as composições $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$ apresentaram um difratograma amorfo e transição vítrea, então é possível concluir que houve sucesso na obtenção de vidros dessas composições. Portanto, ambas foram utilizadas para os experimentos de cristalização. No canto superior esquerdo da figura 8, está em destaque a região de transição vítrea e de cristalização das amostras, para melhor visualização.

Além da identificação das temperaturas características, esse resultado também mostra o quão exotérmica é a cristalização da composição $L_1G_1S_1$. Seu pico é bem intenso e apresenta um formato de laço, indicando que a quantidade de energia liberada no processo de cristalização foi tal que o aquecimento do forno, naquela temperatura, foi maior do que a taxa programada. Essa alteração na taxa de aquecimento pode ser observada na figura 9, onde a curva da taxa é mostrada juntamente com a curva de DTA do vidro $L_1G_1S_1$ já mostrada na figura 8. Assim que o processo de cristalização se inicia, a taxa de aquecimento começa a sair da programação de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Em comparação, a composição $L_1G_2S_2$ apresenta um pico de cristalização dentro do usual para sistemas vítreos. Outra diferença entre essas duas composições é a distância entre a faixa de transição vítrea e o pico de cristalização, que é menor para $L_1G_1S_1$.

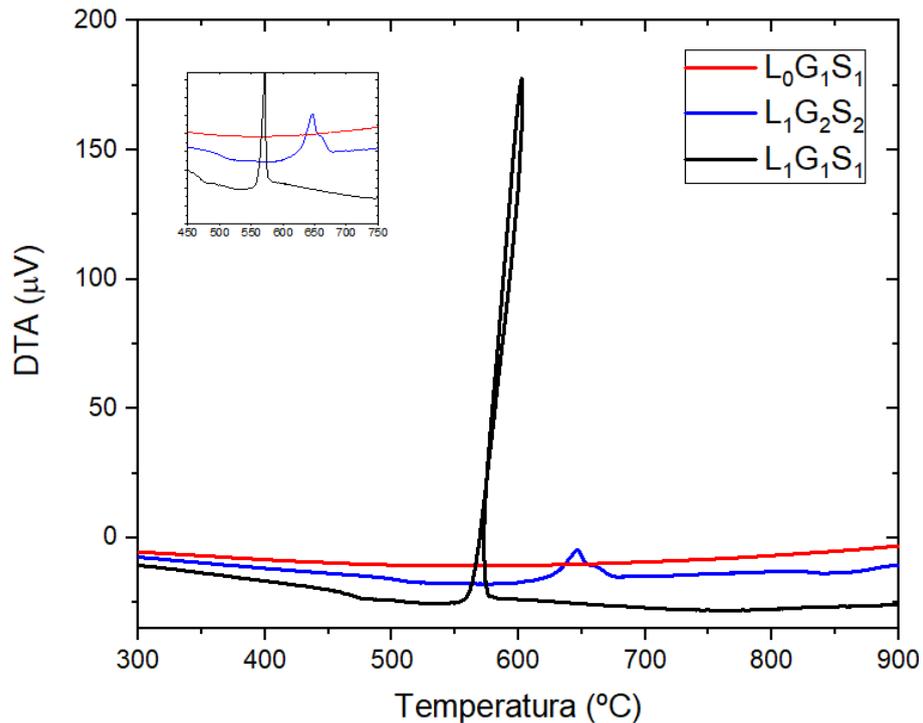


Figura 8: Curvas de DTA das composições $L_0G_1S_1$ (vermelho), $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul). Em destaque está a região de transição vítrea e cristalização.

Medidas adicionais de análise térmica, utilizando outras taxas de aquecimento, do vidro $L_1G_1S_1$ já haviam sido realizadas para investigar o comportamento do pico de cristalização [7]. Esses resultados são mostrados na figura 10, onde é possível observar a dependência dos eventos térmicos com a taxa de aquecimento. A transição vítrea é observada, independentemente da taxa utilizada. O comportamento atípico do pico de cristalização é observado e sua intensidade e inclinação mostram uma dependência da taxa de aquecimento. Esse laço provavelmente foi causado pelo superaquecimento do forno, devido a um processo de cristalização extremamente exotérmico. Observa-se na curva referente à taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ que o pico é menos intenso e o laço mais sutil, enquanto na medida de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a intensidade é bem maior e o laço, muito mais evidente. Cabe ressaltar que em amostras de LS_2 e germanossilicatos com quantidades menores de GeO_2 , a formação desse laço não foi observada [6, 8, 37, 38].

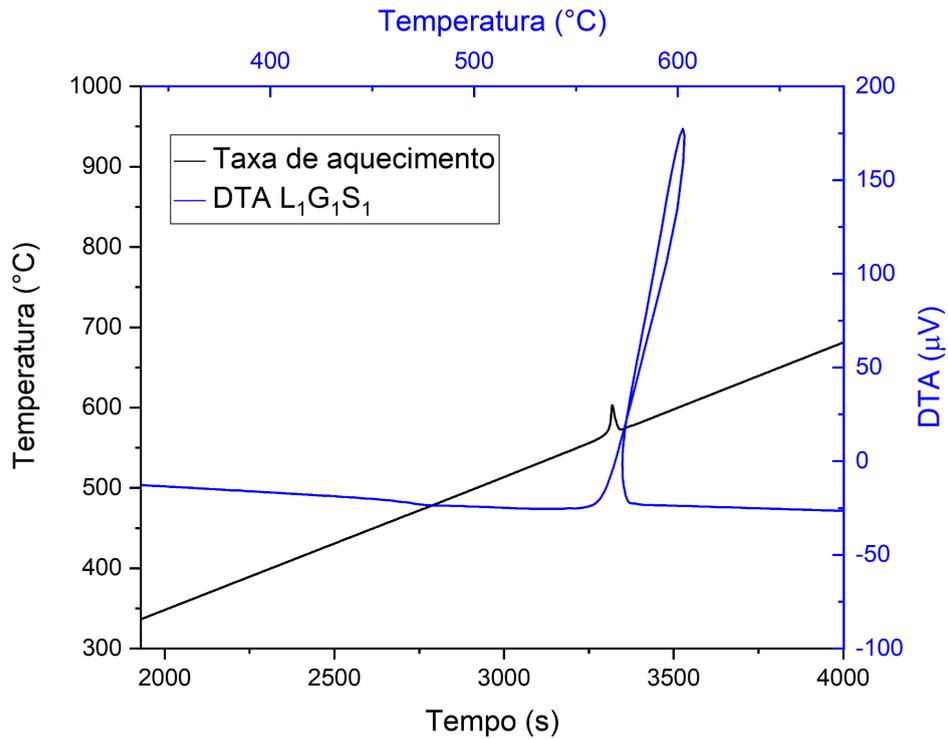


Figura 9: Temperatura programada do forno de análise térmica em função do tempo (preto) e curva de DTA do vidro $L_1G_1S_1$ (azul).

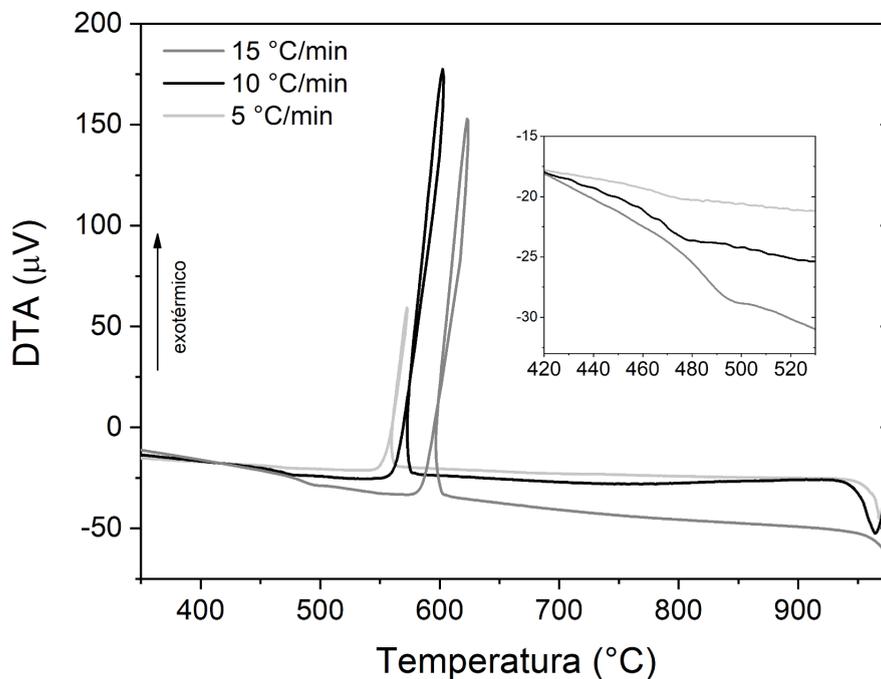


Figura 10: Resultado de DTA de amostras do vidro $L_1G_1S_1$ com taxas de 15 °C/min (cinza escuro), 10 °C/min (preto) e 5 °C/min (cinza claro). No topo à direita, um destaque mostra a região de transição vítrea para todas as taxas. Adaptado de [7].

Todas as temperaturas identificadas pelas análises térmicas estão dispostas na tabela 2, que também mostra os parâmetros de estabilidade obtidos a partir desses dados. Como esperado, existe uma dependência das temperaturas características com a taxa de aquecimento utilizada, pois taxas mais rápidas significam mais energia térmica absorvida pela amostra em um intervalo de tempo menor, o que pode acarretar em deslocamentos e intensidades dos picos, enquanto taxas lentas permitem mais tempo para o processo de transformação. A temperatura de transição vítrea da composição $L_1G_2S_2$ é mais alta do que as encontradas em outros trabalhos relativos ao LS_2 , levando em consideração a mesma taxa de aquecimento, que são 478 °C [8], 466 °C [6], ~467 °C [38] e 455 °C [37]. Também é mais alta do que o valor obtido para o vidro $33,6Li_2O \cdot 5GeO_2 \cdot 61,4SiO_2$, 473 °C [8], que foi medido em pó. Enquanto isso, o valor de T_g obtido para o vidro $L_1G_1S_1$ está dentro da média desses outros trabalhos. O pico de cristalização do LS_2 ocorre em temperaturas muito mais altas do que o do vidro $L_1G_1S_1$, como $T_c \sim 670$ °C [6], $T_c = 653$ °C [37], $T_c \sim 658$ °C [38], e em temperaturas similares para outros vidros do sistema LGS, $T_p = 615$ °C [8].

Já a composição $L_1G_2S_2$ apresenta um pico de cristalização com valores próximos aos do LS_2 . Como consequência, o parâmetro de estabilidade ΔT é maior para o LS_2 , o que indica que ele é mais estável do que os vidros do sistema LGS. O parâmetro S também é muito mais alto para o vidro LS_2 e o valor de K_H sugere que ele é o mais provável a formar um vidro do que ambas composições LGS. Os valores de T_{gR} indicam que os vidros LGS têm nucleação heterogênea, enquanto para o LS_2 ela é homogênea. Para a composição $L_1G_2S_2$ o valor de T_{gR} é mais alto, então sua nucleação pode ser mais heterogênea, provavelmente devido à menor proporção $Li/(Ge,Si)$. Contudo, os valores obtidos de T_{gR} estão muito próximos do limite entre hetero e homogeneidade, então seria imprudente confirmar o tipo de nucleação nesses vidros; para isso seriam necessários estudos mais aprofundados com esse enfoque. Enquanto isso, apesar das quantidades diferentes de Ge utilizadas, tanto T_g quanto T_c dos vidros LGS estudados por Salman [8] não dependem da concentração de Ge. Esse resultado sugere que pequenas quantidades de Ge acrescentadas ao LS_2 não afetam as temperaturas de cristalização ou de transição vítrea.

Tabela 2: Transição vítrea (T_g), início do pico de cristalização (T_c), pico de cristalização (T_p) e temperaturas de fusão (T_f) relativas a todas as composições de vidro e taxas de aquecimento (Φ) utilizadas e seus respectivos parâmetros de estabilidade.

Amostra	Φ (°C/min)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	S (K)	K_H	T_{gR}
$L_1G_1S_1$	5	467	552	573	961	85	2.41	0.21	0.60
$L_1G_1S_1$	10	470	560	602	948	90	5.09	0.23	0.61
$L_1G_1S_1$	15	475	583	623	966	108	5.77	0.28	0.60
$L_1G_2S_2$	10	495	592	647	925	97	6.95	0.29	0.64

A figura 11 mostra os resultados de RMN das 3 composições. A posição central do pico relativo à composição $L_0G_1S_1$ está em -96,5 ppm, próxima de -93 ppm, que é relacionada a tetraedros Q^3 [34]. Para os vidros $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$, os picos estão centrados em -74,9 ppm, posição atribuída a sítios Q^2 [34]. Essa diferença entre os resultados de $L_0G_1S_1$ e as outras composições era esperada, já que a ausência do Li_2O na estrutura favorece mais as ligações Q^3 .

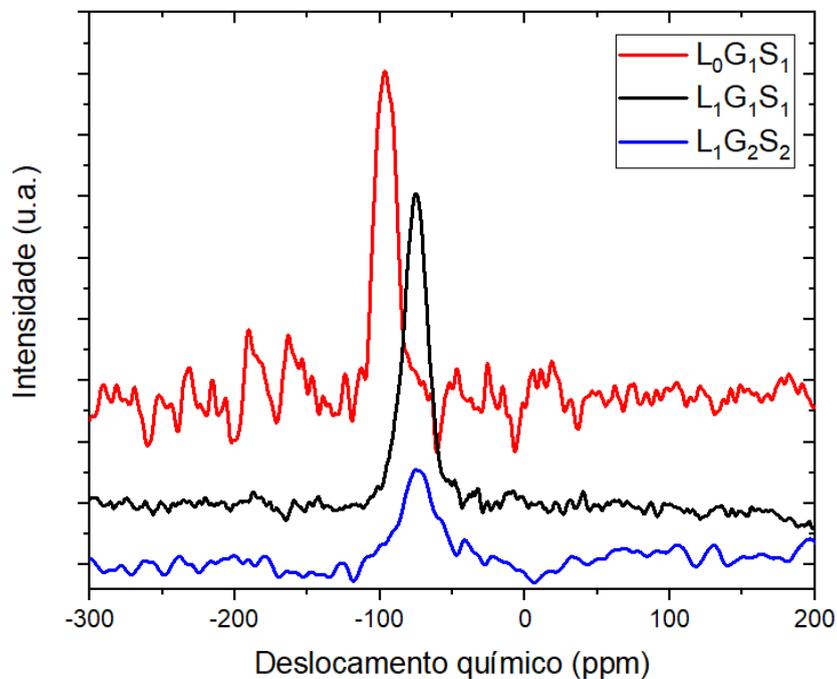


Figura 11: Medidas de RMN das composições $L_0G_1S_1$ (vermelho), $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul).

Os resultados de espectroscopia Raman para as 3 composições são mostrados na figura 12. A composição $L_0G_1S_1$ apresenta somente uma banda centrada em 434 cm^{-1} , que é associada ao envelope assimétrico do vidro de SiO_2 [49]. No espectro do vidro $L_1G_1S_1$ é possível ver duas bandas: uma centrada em 559 cm^{-1} , associada a modos simétricos de estiramento da ligação Ge-O-Ge em GeO_6 [35]; e outra em 840 cm^{-1} , atribuída à presença de vibrações de alongamento assimétrico da ligação O-Ge-O em vidros germanato de lítio [35]. O vidro $L_1G_2S_2$ apresenta a mesma banda em 840 cm^{-1} , porém a banda principal em baixa frequência está centrada em 520 cm^{-1} , provavelmente devido à diferença na quantidade de Li_2O . Também é possível perceber em ambos os vidros uma banda sutil em torno de 1092 cm^{-1} , que sugere a presença do modo vibracional de estiramento simétrico da ligação Si-O [45], mas também podem ser referentes à formação de ligações Si-O-Ge , assim como à existência de ligações Si-O-Si e Ge-O-Ge [51]. Essa semelhança não é surpreendente, já que as composições são muito parecidas e seus espectros de RMN apontam somente a presença de sítios Q^2 para ambas. Apesar disso, nenhuma banda comumente atribuída a ligações Q^2 do Si é observada e também nenhum dos espectros apresenta semelhanças com o do vidro LS_2 [52].

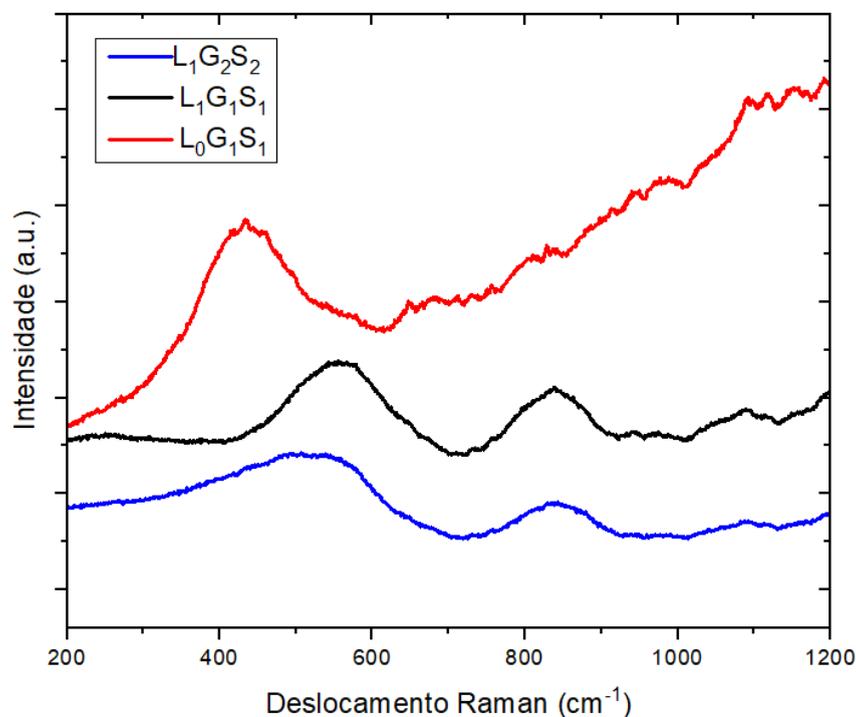


Figura 12: Espectros Raman das composições $L_0G_1S_1$ (vermelho), $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul).

Os resultados de DRX das amostras submetidas a tratamentos térmicos com etapa de nucleação de 90 min e crescimento de cristais de 15 min (90+15) são mostrados na figura 13. Devido ao tempo relativamente curto utilizado para a cristalização, os difratogramas apresentam poucos picos, associados a fases cristalinas, que, no caso da amostra da composição $L_1G_2S_2$, quase não podem ser observados. O resultado final é um difratograma típico de vitrocerâmicas: um halo amorfo com alguns picos bem definidos, correspondendo à fração cristalina. Já a figura 14 mostra os resultados das amostras que passaram por 90 min de nucleação e 30 min de crescimento de cristais (90+30), em comparação com a fase silicato de lítio ortorrômbico (PDF 010-70-4856 $Li_2Si_2O_5$). Com estes tratamentos, o tempo foi suficiente para formar uma fração cristalina que permitisse a identificação da fase formada e todos os picos parecem corresponder ao silicato de lítio ortorrômbico.

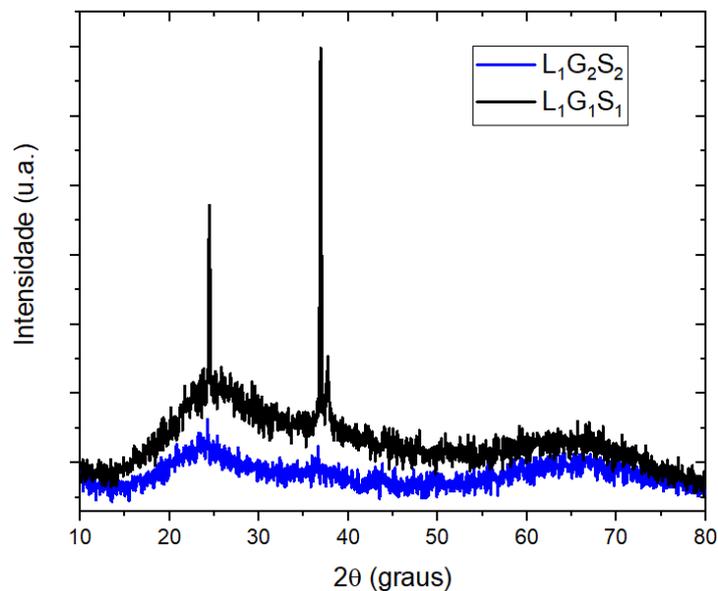


Figura 13: Resultados de DRX das amostras de tratamento térmico 90 min + 15 min das composições $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul).

Na figura 15, foram ampliadas as regiões com os picos principais e é possível ver um deslocamento para ângulos menores para as duas amostras, que parece depender da composição, por ser maior na medida relativa à amostra de composição $L_1G_2S_2$. Tal deslocamento sugere que os átomos de Ge, cujo raio é maior do que os de Si, estejam ocupando alguns sítios do Si. De fato, a formação de uma solução sólida $Li_2(Ge,Si)O_5$, porém com a fase cristalina (PDF 17-0447), já havia sido sugerida por Salman [8] para uma amostra de $33,6Li_2O \cdot 5GeO_2 \cdot 61,4SiO_2$ submetida a

um tratamento térmico muito mais longo (5 h em 473 °C + 10 h em 600 °C). A formação de uma solução sólida parece ser independente da concentração de Ge nas amostras LGS, porém a fase formada não.

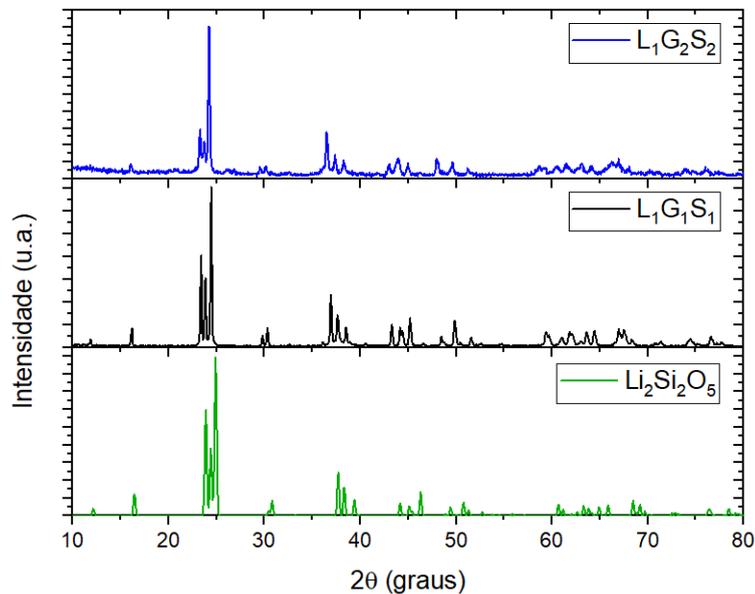


Figura 14: Resultados de DRX das amostras de tratamento térmico 90 min + 30 min das composições $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul) em comparação com o $Li_2Si_2O_5$ (PDF 010-70-4856) (verde).

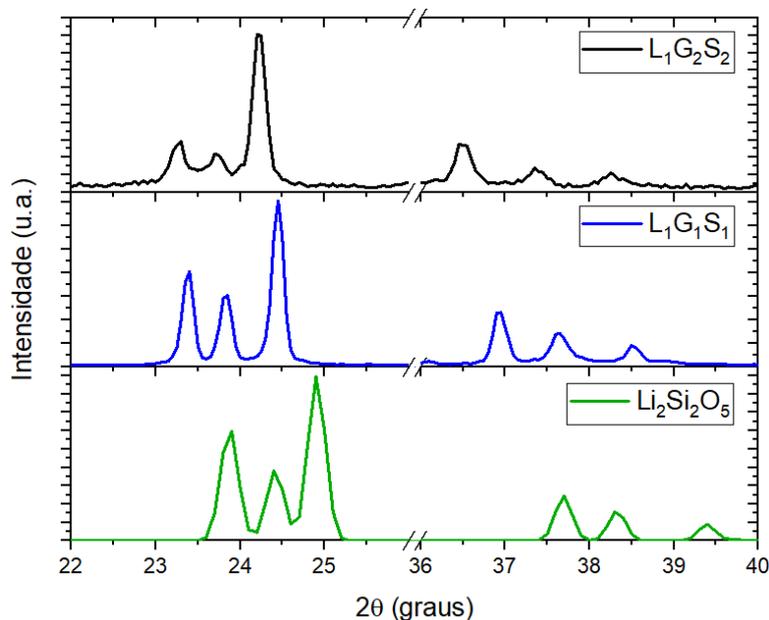


Figura 15: Ampliação dos picos principais de DRX das fases obtidas com as amostras de tratamento térmico 90 min + 30 min das composições $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul) em comparação com o $Li_2Si_2O_5$ (PDF 010-70-4856) (verde).

Após os tratamentos térmicos, também foram obtidas medidas de espectroscopia Raman representativas para comparação com espectros de seus respectivos vidros de partida, mostradas na figura 16. Para a composição $L_1G_1S_1$ não há diferença entre o espectro do vidro de partida e o de tratamento térmico mais curto. Com um tratamento térmico mais longo, as bandas se afinam e ocorre um leve deslocamento da banda em 559 cm^{-1} para 564 cm^{-1} . Além disso, novos picos surgem na região de 200 cm^{-1} e um em 390 cm^{-1} , porém não há uma atribuição evidente para eles, já que existem poucos estudos de composições similares; entretanto, picos nessa região costumam ser atribuídos a modos de deformação [35]. Por outro lado, o espectro da composição $L_1G_2S_2$ apresenta mudanças já no primeiro tratamento; picos finos aparecem na região de 200 cm^{-1} e na banda de 520 cm^{-1} , enquanto a banda de 840 cm^{-1} se desloca para 900 cm^{-1} e se afina.

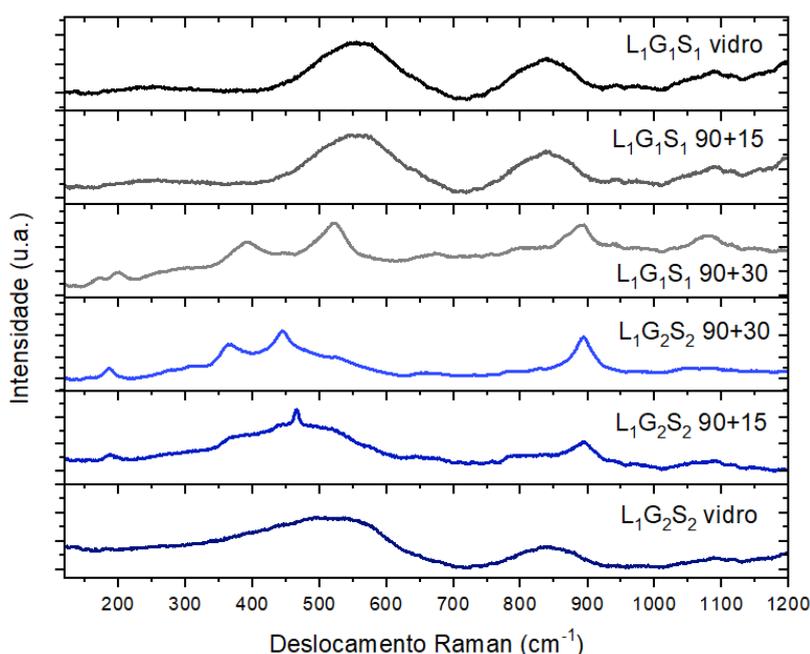


Figura 16: Espectros Raman de todas as amostras de vidro e vitrocerâmicas das composições $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$.

Depois de um tratamento mais longo, as bandas se afinam ainda mais e uma nova banda surge em 360 cm^{-1} . Esses resultados parecem contraditórios quando comparados aos de DRX, onde a amostra de tratamento mais curto da composição $L_1G_2S_2$ apresenta picos quase indiscerníveis. Portanto, as medidas foram refeitas em diferentes regiões da amostra $L_1G_2S_2\ 90+15$ da composição, onde este pico mais fino

continuou a ser observado; a formação de quartzo pode ser uma possível explicação, mas outras análises são necessárias para confirmar essa hipótese. Além disso, também é possível que a resolução da análise de espectroscopia Raman tenha sido suficiente para observar alguns dos núcleos que já haviam sido formados, enquanto a medida de DRX não possuía resolução para isso.

Korobatova et al. [9] realizaram outros estudos estruturais com uma composição afim porém com uma quantidade muito menor de GeO_2 , então existem somente algumas similaridades. A banda em 559 cm^{-1} , que se desloca para 564 cm^{-1} após o tratamento térmico, foi atribuída aqui ao estiramento simétrico de ligações Ge-O-Ge em GeO_6 [35] enquanto Korobatova et al. [9] a atribuem a esse mesmo modo vibracional, porém relativo a anéis de 3 membros. As bandas em 840 cm^{-1} , associada com a presença de Ge em sítios de *defeito* no vidro de sílica, e em 1092 cm^{-1} , associada com ligações Si-O-Ge, sugerem uma rede única estabelecida tanto por SiO_2 quanto por GeO_2 e não duas redes distintas, o que parece estar de acordo com a formação da solução sólida indicada pela medida de DRX das amostras com maior cristalinidade.

4.1.1 Propriedades Macroscópicas

Além das diferenças significativas relatadas anteriormente, resultados de propriedades ópticas mostram que os índices de refração dos dois vidros apresentam um comportamento análogo, conforme mostra a figura 17, porém com valores mais altos para a composição $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ do que para $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$.

Uma comparação geral entre todas as amostras pode ser vista na figura 18, em particular o índice de refração do vidro LS_2 , que é muito mais baixo do que os das duas amostras de vidro LGS, com valores similares a outros trabalhos [53]. De maneira geral, as amostras cristalizadas possuem n mais alto do que o de seus vidros de partida, como esperado. No caso da composição $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$, tanto a amostra 90+15 quanto a 90+30 apresentam os mesmos valores de n para comprimentos de onda acima de $0,4 \mu\text{m}$. As vitrocerâmicas da composição $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ também têm um índice de refração mais alto que seu respectivo vidro de partida que, no caso da amostra $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ 90+30, é muito mais alto para comprimentos de onda abaixo de $0,7 \mu\text{m}$.

O índice de refração das amostras $L_1G_1S_1$ 90+30, $L_1G_2S_2$ 90+15 e ambos vidros de partida não são dependentes do comprimento de onda para $\lambda > 0,3 \mu\text{m}$, uma característica importante para possíveis aplicações ópticas. Índices de refração mais altos sugerem um material mais denso. A cristalização extremamente exotérmica observada no resultado de DTA da composição $L_1G_1S_1$ pode ter causado o crescimento de vários pequenos sítios de cristais, ao invés de sítios maiores, resultando em valores maiores em geral dos índices de refração, quando comparados ao da composição $L_1G_2S_2$.

A constância de n que a maioria das amostras apresenta, ao contrário do LS_2 , amplia as possibilidades de aplicação para vidros e vitrocerâmicas dessa composição como, por exemplo, a produção de lentes. Ademais, a transformação em vitrocerâmicas cujas composições, tempo e temperatura de tratamentos pode ser controlada permite um melhor controle do índice de refração desejado no material final. Além disso, índices de refração não dependentes do λ incidente podem ser interessantes para aplicações no campo da óptica. Coeficientes de extinção são mostrados na figura 19 e apresentam comportamentos equivalentes para todas as composições, com valores baixos e sem grandes alterações em função do λ , isso indica que as amostras são homogêneas.

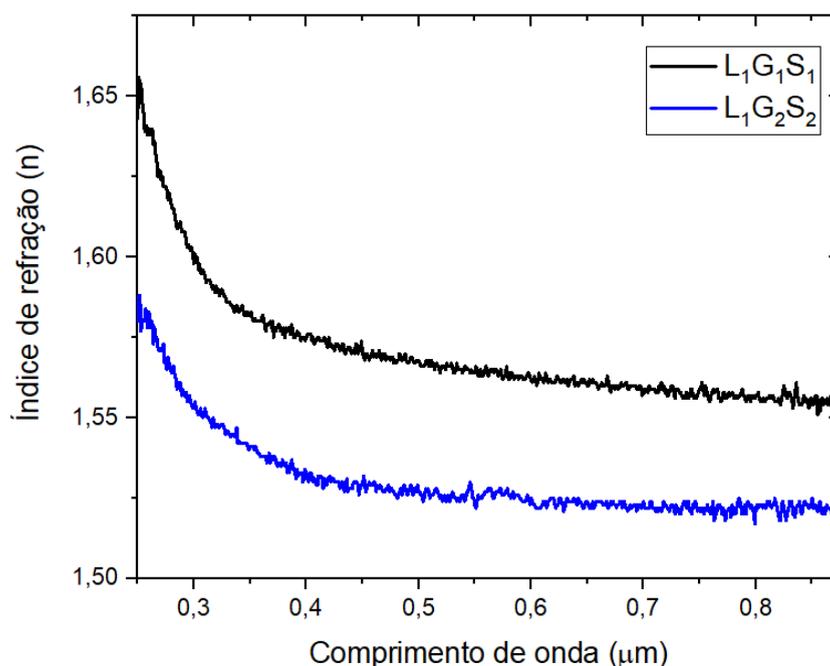


Figura 17: Índice de refração em função do comprimento de onda dos vidros $L_1G_1S_1$ (preto) e $L_1G_2S_2$ (azul).

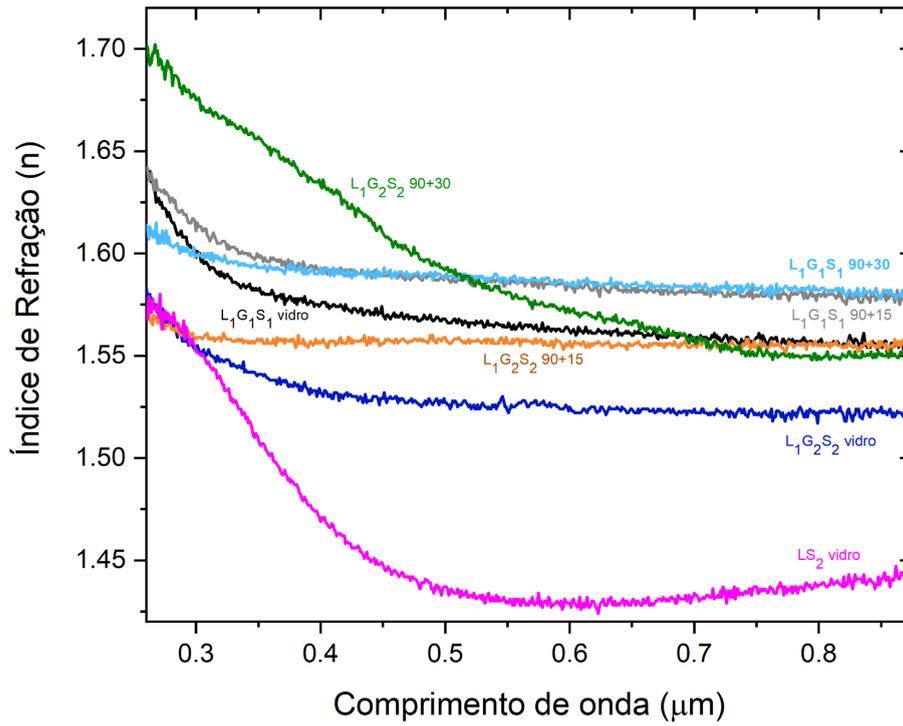


Figura 18: Índices de refração de todas as amostras.

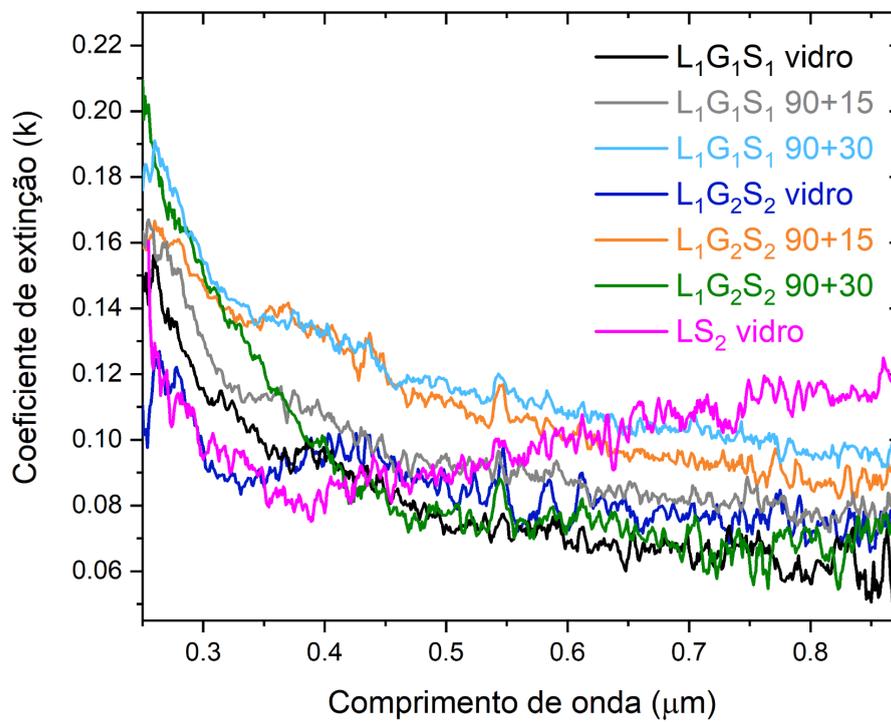


Figura 19: Curvas do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda de todas as amostras e do vidro LS₂ para comparação.

Outras propriedades macroscópicas avaliadas foram medidas de dureza (H_{IT}) e módulo de elasticidade (E_{IT}), cujos resultados estão dispostos na tabela 3, juntamente com resultados do vidro LS_2 para comparação. Ambos os vidros LGS apresentam valores de dureza mais altos do que os do LS_2 , porém módulos de elasticidade mais baixos. Os valores de H_{IT} e E_{IT} das amostras de tratamento térmico mais longo são mais altos do que os de seus respectivos vidros, o que está dentro do esperado, já que um dos objetivos de produção de vitrocerâmicas é justamente o aumento da dureza e módulo de elasticidade em relação ao vidro de partida; o que acontece por causa da presença dos cristais ao longo da matriz vítrea. Entre as amostras que passaram por tratamento térmico mais longo, a de composição $L_1G_2S_2$ apresenta maior dureza e, ao mesmo tempo, módulo de elasticidade maior. Isso ocorre devido à formação da vitrocerâmica, que resulta em um material com maior densidade que seu vidro de origem.

Tabela 3: Resultados de dureza (H_{IT}) e módulo de elasticidade (E_{IT}) de todas as amostras de vidro e vitrocerâmicas das composições $L_1G_1S_1$ e $L_1G_2S_2$ e do vidro dissilicato de lítio para comparação [34].

Amostra	H_{IT} (GPa)	E_{IT} (GPa)
$L_1G_1S_1$ vidro	7.1 ± 0.4	82 ± 2
$L_1G_1S_1$ 90+15	7.3 ± 0.4	86 ± 3
$L_1G_1S_1$ 90+30	8.7 ± 0.4	102 ± 3
$L_1G_2S_2$ vidro	7.1 ± 0.1	77 ± 1
$L_1G_2S_2$ 90+15	7.4 ± 0.5	82 ± 4
$L_1G_2S_2$ 90+30	10.5 ± 0.2	91 ± 2
LS_2 vidro [34]	6.4 ± 0.9	86 ± 8

Portanto, em termos de propriedades ópticas e mecânicas, ambas composições de germanossilicato apresentam vantagens quando comparadas ao LS_2 , com valores de dureza, módulo de elasticidade e índices de refração mais altos. Além disso, a

maioria das amostras apresentou índice de refração constante dentro de um amplo intervalo de comprimento de onda, ampliando as possibilidades de aplicação de vidros e vitrocerâmicas desse sistema.

Quanto à caracterização estrutural, em particular os resultados de espectroscopia Raman, mostram que ambas composições formam vidros com uma rede composta pelos dois óxidos formadores, evidenciado pela presença da banda referente às ligações Si-O-Ge. Os resultados também mostram que a substituição de apenas 1 mol de SiO₂ por 1 mol de GeO₂ foi suficiente para apresentar um espectro Raman bem diferente da literatura existente para o LS₂ [52]. Com isso, o seguimento do trabalho deu preferência para os estudos *in situ* da composição L₁G₁S₁, que tem uma relação estequiométrica mais direta com o LS₂, de modo a ampliar a discussão com resultados em altas pressões e, futuramente, compará-los com o dissilicato de lítio, que vem sendo estudado de maneira similar por outros membros do grupo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO *IN SITU* - EFEITO DA ALTA PRESSÃO NOS MODOS VIBRACIONAIS E ESTRUTURAS DA COMPOSIÇÃO L₁G₁S₁

O espectro Raman obtido *in situ* em 0,5 GPa é mostrado na figura 20. Assim como nas medidas de pressão atmosférica, a medida *in situ* apresenta duas bandas principais em 562 cm⁻¹ e em 845 cm⁻¹, associadas na seção anterior aos modos simétricos de estiramento da ligação Ge-O-Ge em GeO₆ [35] à presença de vibrações de alongamento assimétrico da ligação O-Ge-O em vidros germanato de lítio [35], respectivamente. Uma banda sutil em 1085 cm⁻¹ continua presente, que, novamente, pode ser associada à presença do modo vibracional de estiramento simétrico da ligação Si-O [50], à formação de ligações Si-O-Ge ou à existência de ligações Si-O-Si e Ge-O-Ge [51]. Também se observa uma pequena banda em 979 cm⁻¹ que não estava aparente na medida *ex situ*, mostrada nas figuras 12 e 16, podendo ser associada ao movimento de estiramento assimétrico do oxigênio ligante presente na ligação Si-O-Ge [51].

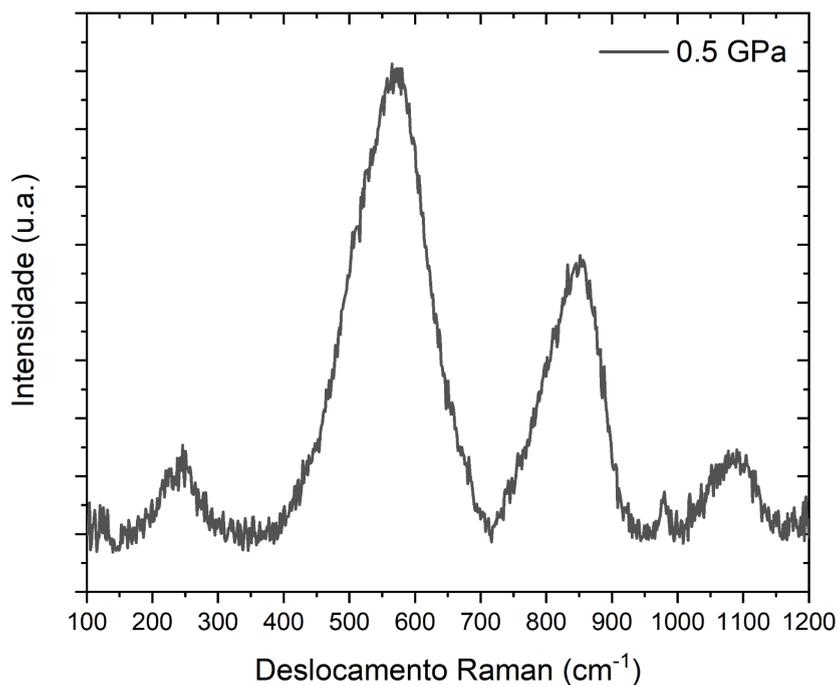


Figura 20: Espectro Raman *in situ* em 0,5 GPa do vidro $L_1G_1S_1$.

As medidas de espectroscopia Raman *in situ* do vidro $L_1G_1S_1$ em função da pressão estão dispostas abaixo na figura 21. Os valores de pressão referentes às medidas adquiridas durante a descompressão da amostra estão indicados pela letra “d”. Com o aumento da pressão, inicialmente as duas bandas principais apresentam deslocamentos, até sua junção em 18 GPa, ponto a partir do qual essa nova banda unificada continua a se deslocar, para valores maiores de número de onda. Ao iniciar a descompressão da amostra, essa banda retorna para menores números de onda, até que, na descompressão completa da amostra, ela se separa e as duas bandas principais são observadas novamente. Também em 18 GPa, a pequena banda observada inicialmente em 979 cm^{-1} desaparece, enquanto a em 1085 cm^{-1} só se desloca para valores maiores, até 1140 cm^{-1} em 34,4 GPa.

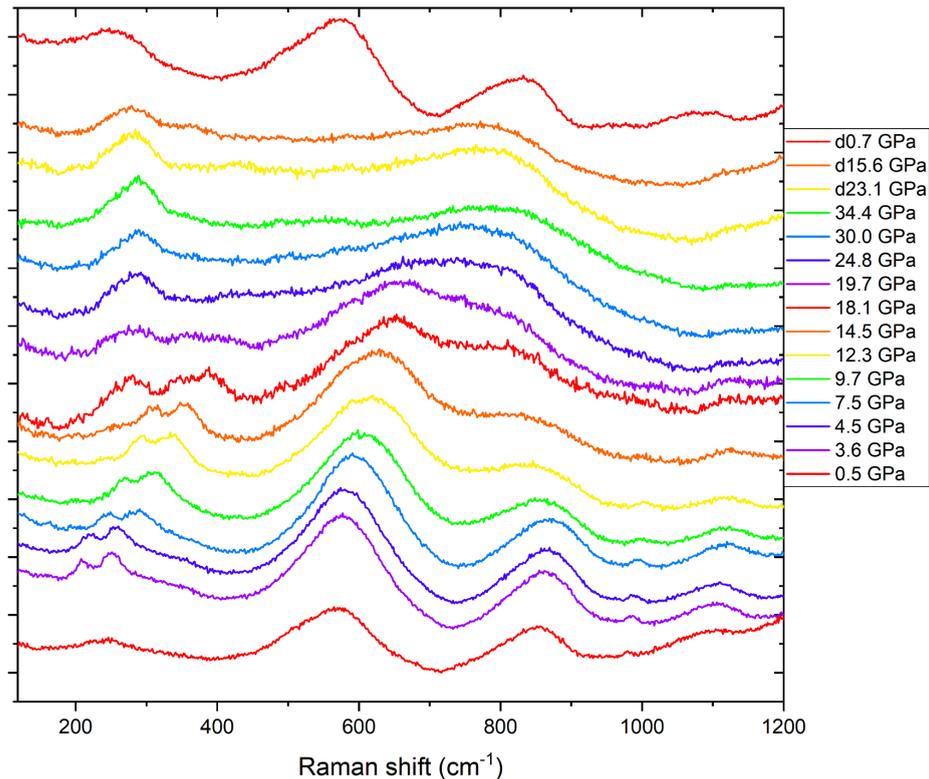


Figura 21: Espectros Raman *in situ* do vidro de composição $L_1G_1S_1$. A letra “d” na legenda indica espectros adquiridos durante a descompressão da amostra. O duplete em $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ é um artefato associado à fluorescência do rubi.

Em 14 GPa surge uma banda em 261 cm^{-1} , que se torna mais intensa com o aumento da pressão, se deslocando para valores menores de número de onda. Essa região de baixa frequência pode ser associada a modos de deformação, de rede e relacionados com o óxido modificador [35]. Ainda nessa região de baixa frequência, inicialmente centrada em $\sim 235\text{ cm}^{-1}$ em 0,5 GPa, existe uma banda proveniente da fluorescência do rubi, visível em todas as medidas até a referente a 19,7 GPa.

Estudos comparativos mais diretos são realizados nas figuras abaixo, entre espectros obtidos durante a compressão e espectros obtidos em valor de pressão próximo ou equivalente durante a descompressão. Primeiramente, a figura 22 mostra o espectro inicial em 0,5 GPa sendo comparado com a medida de pressão mais alta, 34,4 GPa. Como discutido anteriormente, as duas bandas principais se deslocam de modo a formar uma banda unificada, centrada em $\sim 827\text{ cm}^{-1}$, próximo à posição da banda principal de 845 cm^{-1} . Além disso, se observa o surgimento da banda em baixas frequências e o desaparecimento da pequena banda em 979 cm^{-1} . A figura 23

mostra as medidas obtidas em 24,8 GPa (subida) e 23,1 GPa na decompressão. A banda unificada é observada em ambas as curvas, com um leve deslocamento para números de ondas menores na curva referente à medida em 23,1 GPa, o que mostra que durante a decompressão as bandas tendem a voltar para as posições de pressão atmosférica, indicando o caráter reversível do processo.

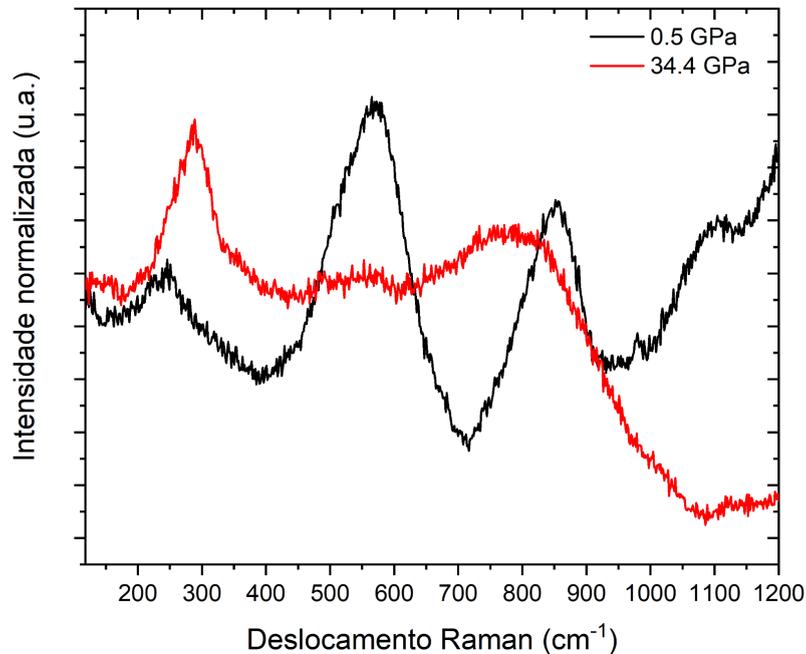


Figura 22: Espectros Raman das medidas do vidro L₁G₁S₁ obtidas em 0,5 GPa (preto) e 34,4 GPa (vermelho).

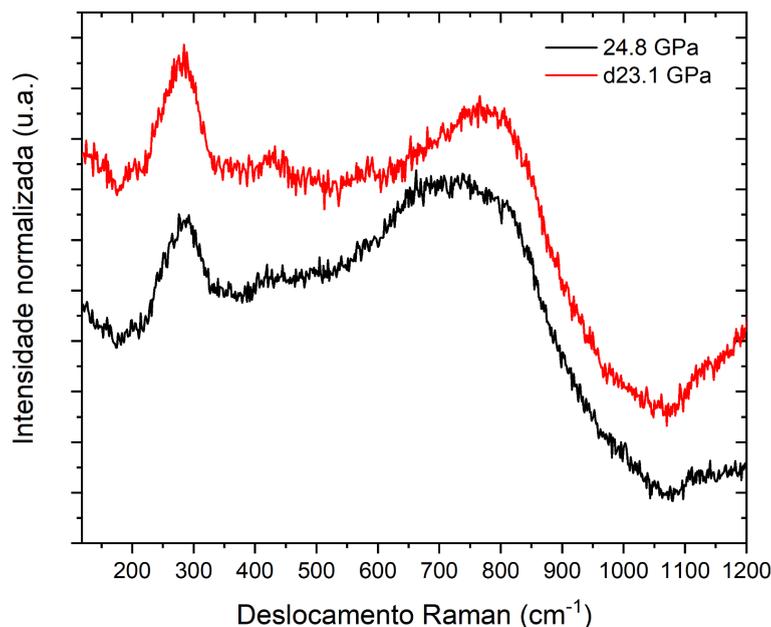


Figura 23: Espectros Raman das medidas do vidro L₁G₁S₁ obtidas em 24,8 GPa (preto) e 23,1 GPa durante a decompressão (vermelho).

A figura 24 mostra os espectros das medidas em 14,5 GPa e 15,6 GPa durante a descompressão. Em 14,5 GPa as duas bandas principais são observadas, já em processo de junção mas ainda permitindo sua distinção, enquanto em 15,6 GPa, durante o alívio de pressão, continuam unidas. Na região de 1100 cm^{-1} se observa em ambas as curvas a pequena banda relativa ao modo vibracional de estiramento simétrico da ligação Si–O [50]. Já na região de baixas frequências, em $\sim 320\text{ cm}^{-1}$ é observado o dubleto referente ao rubi. Por fim, a figura 25 mostra as curvas inicial e final do experimento, em 0,5 GPa e 0,7 GPa, respectivamente. A banda inicialmente centrada em 845 cm^{-1} se desloca para 830 cm^{-1} ao final do experimento, enquanto a centrada em 562 cm^{-1} retorna a essa mesma posição, indicando que os modos de estiramento simétrico de ligações Ge–O–Ge em GeO_6 [35] são mais rígidos do que os associados às vibrações de alongamento assimétrico da ligação O–Ge–O em vidros.

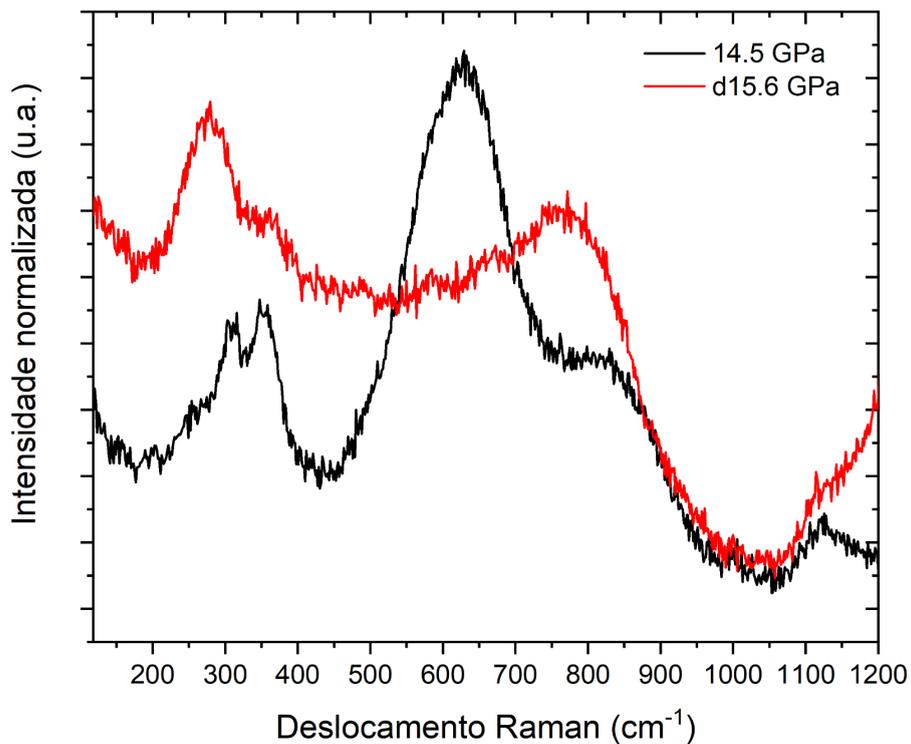


Figura 24: Espectros Raman das medidas do vidro $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ obtidas em 14,5 GPa (preto) e 15,6 GPa durante a descompressão (vermelho).

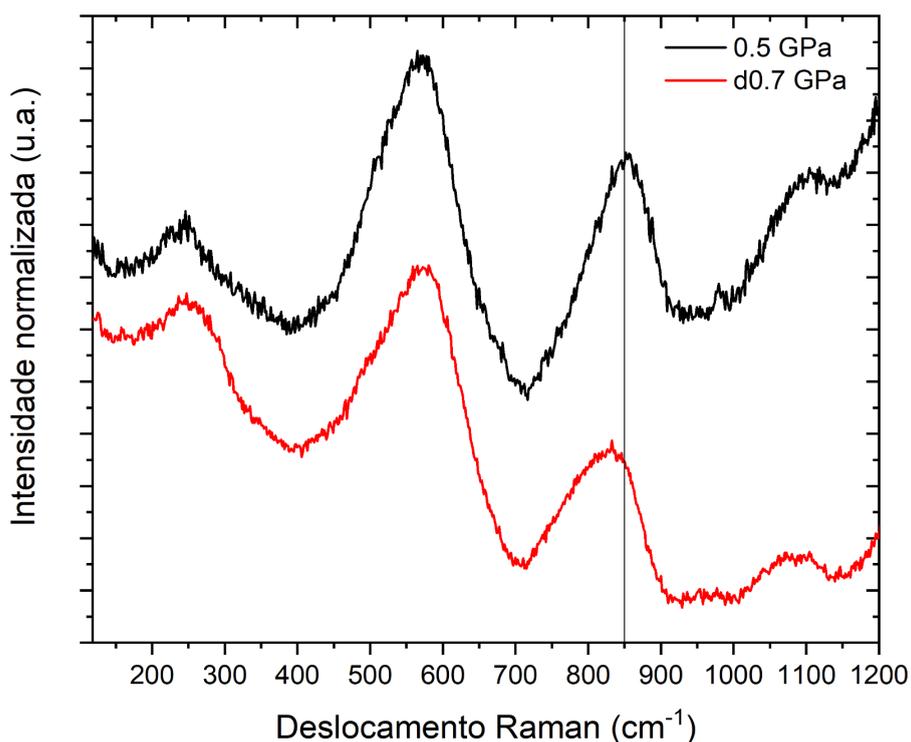


Figura 25: Espectros Raman das medidas do vidro $L_1G_1S_1$ obtidas em 0,5 GPa (preto) e 0,7 GPa ao final da descompressão (vermelho).

O espectro Raman inicial da amostra cristalizada $L_1G_1S_1$ 90+30 em 0,4 GPa, figura 26, apresenta picos mais definidos do que as bandas presentes no espectro relativo ao vidro e a única semelhança é a região de 1100 cm^{-1} , que apresenta uma banda similar à do vidro além de um pico bem definido. Em torno de 900 cm^{-1} se observa um pico, enquanto no vidro se vê somente a banda centrada em 845 cm^{-1} . A região entre 300 cm^{-1} e 700 cm^{-1} apresenta vários picos, sendo os principais em 319 cm^{-1} , 402 cm^{-1} , 533 cm^{-1} , 598 cm^{-1} e 668 cm^{-1} , nenhum dos quais está presente no espectro do vidro.

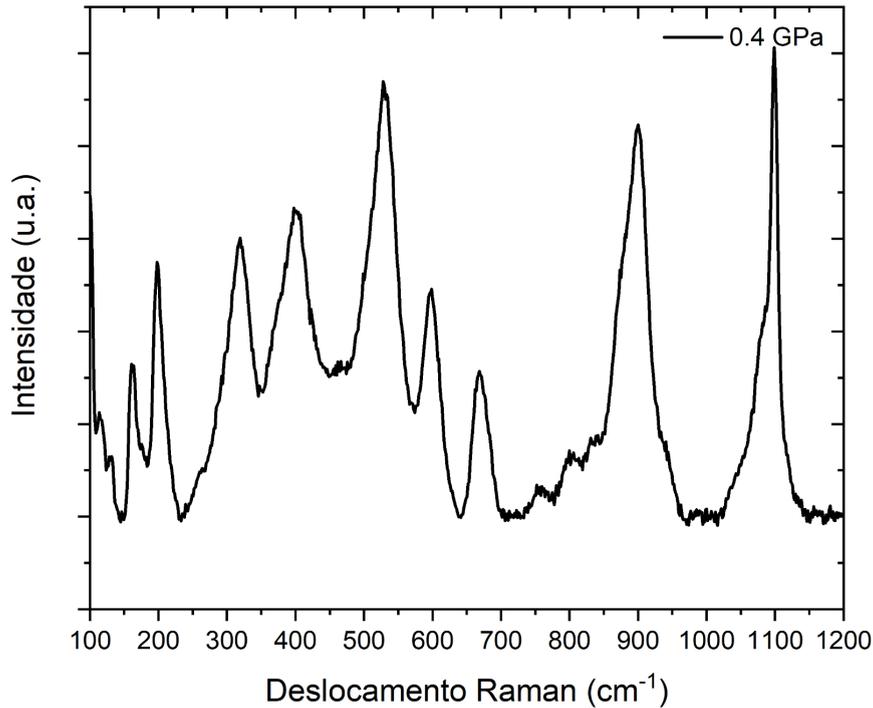


Figura 26: Espectro Raman em 0,4 GPa da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30 e deconvolução das bandas.

Todos espectros da amostra cristalizada $L_1G_1S_1$ 90+30 obtidos estão dispostos na figura 27. Com o aumento da pressão, a intensidade dos picos diminui e eles se deslocam, causando a junção de vários deles até 10,1 GPa. Na medida seguinte, em 11,7 GPa uma banda bem larga em $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ fica mais evidente e os picos em 900 cm^{-1} praticamente desaparecem. Essa banda na região de 600 cm^{-1} se mantém inalterada até 23,3 GPa, onde começa a se deslocar para números de onda maiores até a pressão máxima. A região em 1100 cm^{-1} também sofre deslocamentos para números de onda maiores, enquanto a partir de 11,7 GPa um pico em $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ começa a se evidenciar, até que em 17,5 GPa os dois picos apresentam intensidades equivalentes, indicando uma possível transformação induzida pela pressão entre os modos vibracionais. A partir desse ponto, o pico em 1100 cm^{-1} vai se tornando menos intenso até quase desaparecer em 38,7 GPa, enquanto o de $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ se mantém em evidência até a pressão máxima em 46,8 GPa.

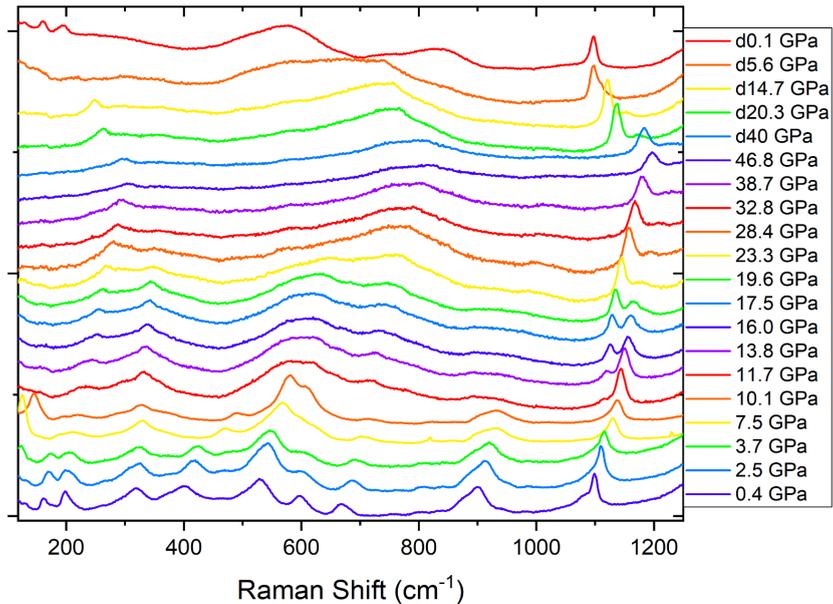


Figura 27: Espectros Raman *in situ* da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30. A letra “d” na legenda indica espectros adquiridos durante a descompressão da amostra.

Os espectros obtidos durante a descompressão da amostra mostram deslocamentos para números de onda menores para todas as bandas e picos, até a descompressão total, onde o espectro obtido da amostra cristalizada é quase idêntico ao do vidro de partida, sugerindo que a amostra tenha passado por um processo de amorfização induzida por pressão. Essa transformação, indica um caráter irreversível da transição. A figura 28 mostra uma comparação direta entre as curvas de 0,4 GPa e 46,8 GPa e é possível afirmar que quase todos os modos vibracionais exibidos pela amostra cristalizada se alteram completamente, exceto pela região de 1100 cm^{-1} , atribuída aos modos de estiramento assimétrico das ligações Ge-O-Ge, Si-O-Ge e Si-O-Si [51].

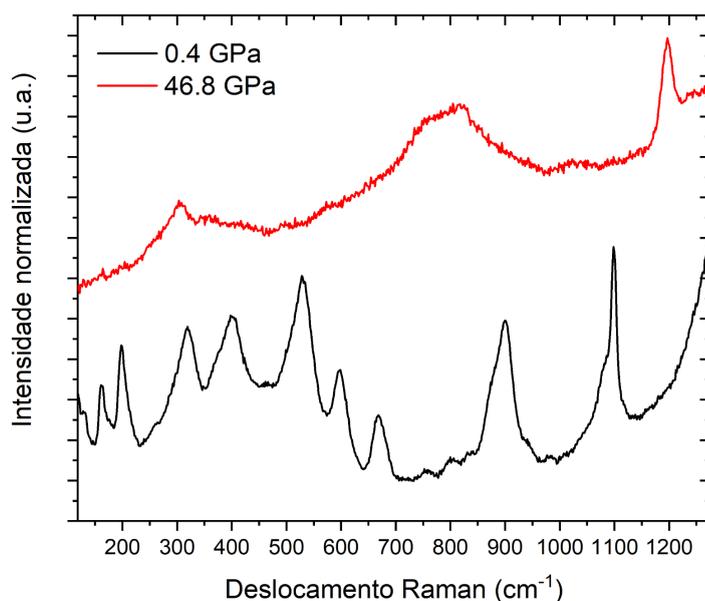


Figura 28: Espectros Raman *in situ* da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30 em 0,4 GPa (preto) e 46,8 GPa (vermelho).

Na figura 29 são mostrados os modos vibracionais para pressões acima de 39 GPa, nesta figura as curvas apresentam as mesmas bandas unificadas na região de 300 cm^{-1} e 800 cm^{-1} e o pico intenso na região de $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, todos apenas com leves deslocamentos. As próximas figuras, 30-33, mostram o comparativo dos modos vibracionais obtidos em pontos equivalentes de pressão durante a compressão e a respectiva descompressão. Nessas figuras se percebe que a partir de 38,7 GPa já não se observam mudanças drásticas nos modos vibracionais, inclusive nos relativos à descompressão, somente leves deslocamentos, já esperados devido ao aumento da pressão. Também é possível observar com mais clareza a irreversibilidade das transições causadas pela pressão.

Em pontos de pressão onde ainda não havia ocorrido a junção, completa ou parcial, dos picos observados, a medida em pressão equivalente durante a descompressão apresenta somente as bandas unificadas. A única mudança que aparenta ser reversível é a relacionada aos picos em 1100 cm^{-1} . Essa região de alta frequência apresenta deslocamentos dependentes da proporção de Ge e Si na rede, deslocamentos esses atribuídos à variação do ângulo da ligação Si-O-Ge [50], então é possível que os deslocamentos dessa região, que foram observados aqui, estejam relacionados essas alterações, neste caso induzidas pela aplicação de pressão. O fato de esses deslocamentos serem reversíveis sugere a elasticidade desses modos.

Nas figuras 32 e 33 fica mais evidente a diferença entre os espectros em pressões equivalentes. Onde antes existiam diversos picos, sugerindo uma estrutura cristalina, agora se observam somente bandas alargadas, indicando a amorfização da amostra.

Por fim, a figura 34 mostra a comparação entre as medidas em $\sim 0,5$ GPa, tanto as relativas à amostra de vidro $L_1G_1S_1$, já mostradas na figura 25, quanto a curva após a descompressão da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30. As duas bandas principais em 562 cm^{-1} e 845 cm^{-1} estão presentes nas 3 curvas, com um leve deslocamento da banda em 845 cm^{-1} para frequências menores em ambas as medidas de descompressão. Novamente indicando a rigidez do modo de estiramento simétrico de ligações Ge-O-Ge em GeO_6 [35].

As principais diferenças entre os espectros relativos ao vidro e o da amostra inicialmente cristalizada são as regiões de alta e baixa frequência, que apresentam completa reversão de alguns picos nessas faixas. A presença dos picos na região abaixo de 200 cm^{-1} ao final da descompressão mostra que os modos relativos ao óxido modificador e vibrações da rede são rígidos para essa estrutura. O mesmo é válido para as vibrações associadas ao estiramento simétrico da ligação Si-O [50], à formação de ligações Si-O-Ge ou à existência de ligações Si-O-Si e Ge-O-Ge [51] presentes na região de alta frequência.

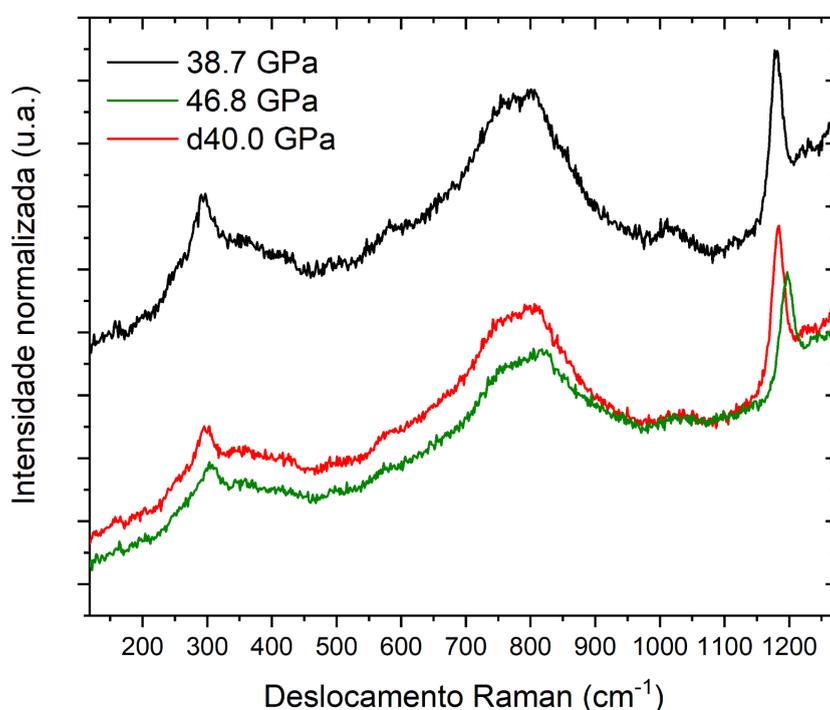


Figura 29: Espectros Raman *in situ* da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30 em 38,7 GPa (preto), 46,8 GPa (verde) e 40,0 GPa durante a descompressão (vermelho).

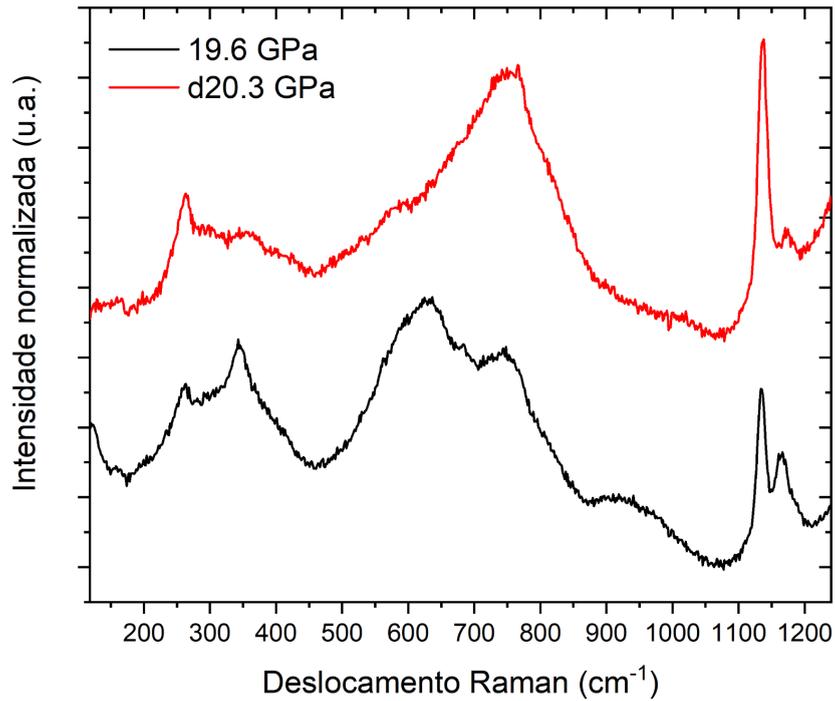


Figura 30: Espectros Raman *in situ* da amostra L₁G₁S₁ 90+30 em 19,6 GPa (preto) e 20,3 GPa durante a descompressão (vermelho).

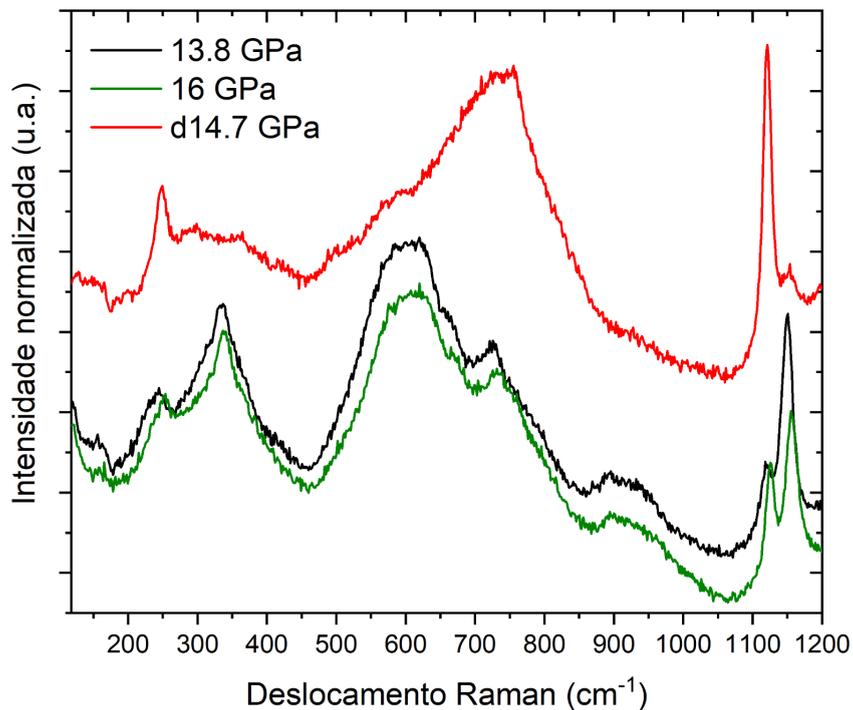


Figura 31: Espectros Raman *in situ* da amostra L₁G₁S₁ 90+30 em 13,8 GPa (preto), 16,0 GPa (verde) e 14,7 GPa durante a descompressão (vermelho).

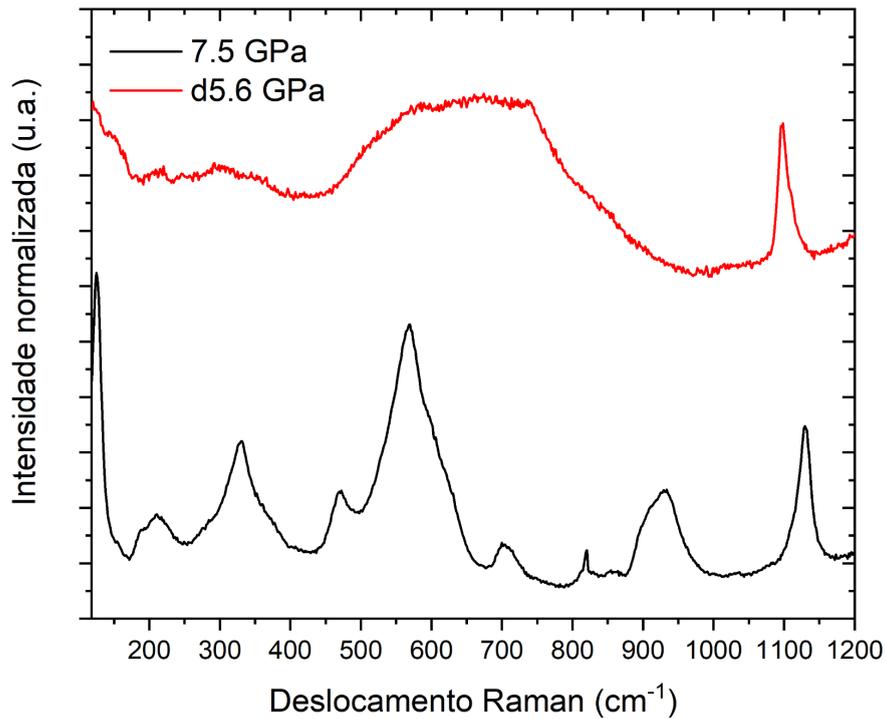


Figura 32: Espectros Raman *in situ* da amostra L₁G₁S₁ 90+30 em 7,5 GPa (preto) e 5,6 GPa durante a descompressão (vermelho).

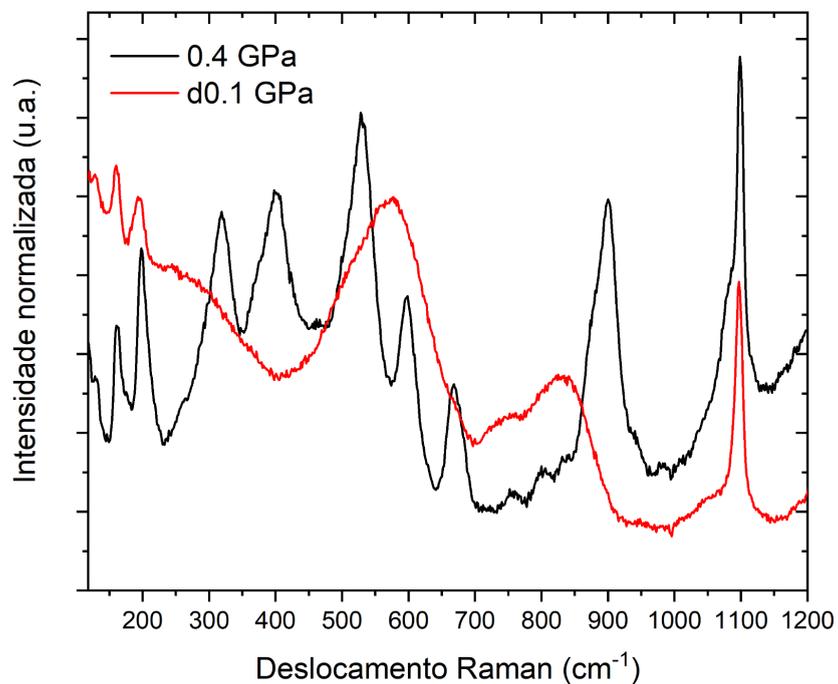


Figura 33: Espectros Raman *in situ* da amostra L₁G₁S₁ 90+30 em 0,4 GPa (preto) e 0,1 GPa durante a descompressão (vermelho).

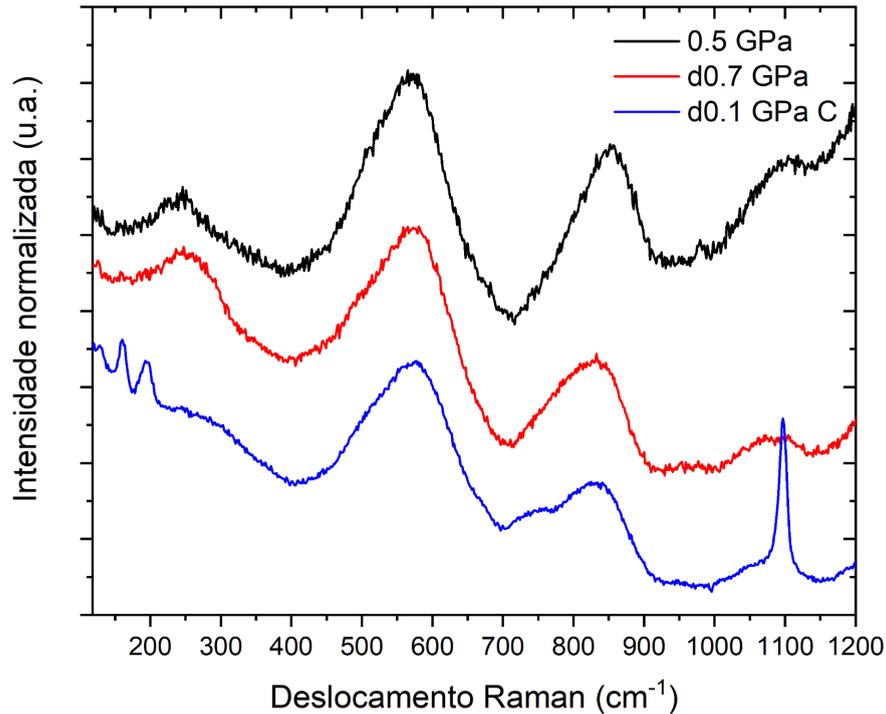


Figura 34: Espectros Raman das medidas do vidro $L_1G_1S_1$ obtidas em 0,5 GPa (preto), 0,7 GPa ao final da descompressão (vermelho) e 0,1 GPa da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30 também ao final do alívio de pressão (azul).

A figura 35 mostra medidas de DRX *in situ* da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30, realizadas na linha EMA do Sirius. A fase identificada inicialmente é a mesma obtida na figura 14, a solução sólida do silicato de lítio ortorrômbico. Ela permanece até a pressão de 10 GPa sofrendo um deslocamento para ângulos maiores, ou seja, uma distância interplanar menor, indicando uma maior densificação da estrutura da vitrocerâmica. Para pressões a partir de 10-12 GPa, ocorre um alargamento dos picos, começando a aparecer uma fração significativa de material amorfo além de uma amorfização ocorre uma transição de fase (cristalino-cristalino), que fica evidente pelo surgimento dos novos picos no difratograma. Essa nova fase cristalina carece de um estudo detalhado para sua completa descrição e identificação, mas indícios preliminares sugerem que as fases formadas podem ser relacionadas ao quartzo (PDF 010-70-3315) ou também GeO_2 cristalino (PDF 010-83-0548). Essa transição parece continuar até 25 GPa, pressão a partir da qual apenas são observados deslocamentos dos picos formados até então.

Vale notar que a transição de fase observada pelos resultados de DRX é coerente com as mudanças observadas nos modos vibracionais, que sugerem uma

transição de fase também depois de 10 GPa, neste caso em 11,7 GPa, e, finalmente, uma última transição em 25 GPa, que é notada em 23,3 GPa no espectro Raman.

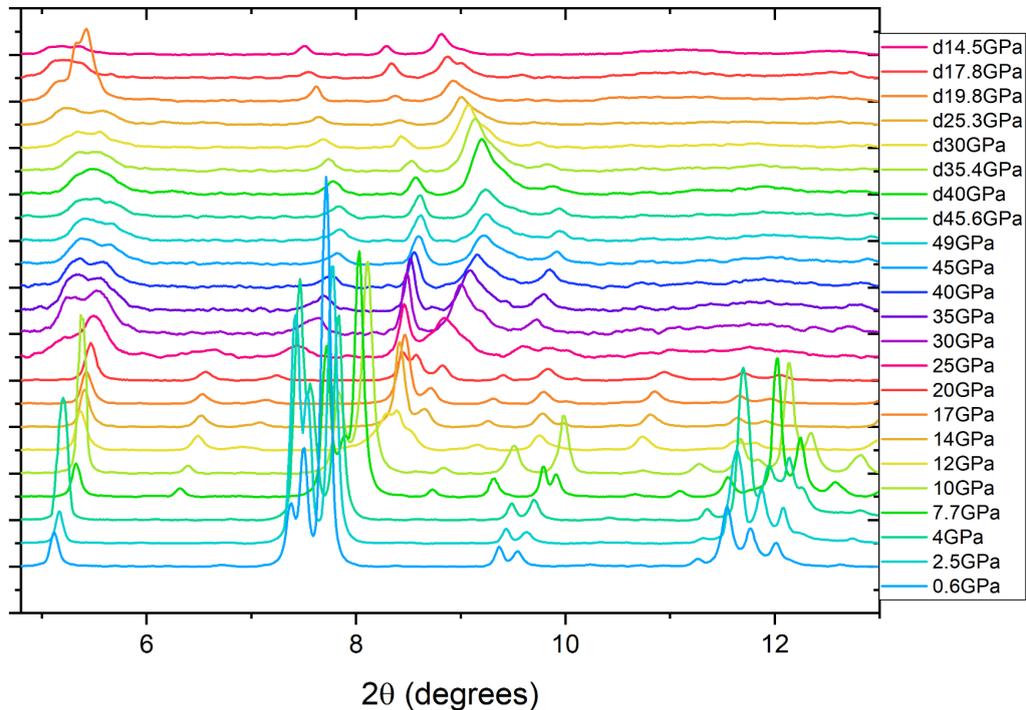


Figura 35: Medidas de DRX *in situ* da amostra $L_1G_1S_1$ 90+30 em temperatura ambiente e em função da pressão.

A nova fase cristalina formada, permanece estável após o alívio da pressão. Não há um retorno para a fase de partida, indicando o caráter irreversível da transição, e a permanência da fração amorfa que foi induzida por pressão em acordo com as figuras 33 e 34 da espectroscopia Raman.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A formação de vidros e vitrocerâmicas do sistema germanossilicato de lítio, bem como algumas propriedades macroscópicas, foram investigadas neste trabalho através de diversas técnicas analíticas *ex situ* como difração de raios X, análise térmica diferencial, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Raman, microindentação instrumentada e elipsometria. Também foi investigado o efeito de

altas pressões na estrutura e modos vibracionais através de espectroscopia Raman e DRX *in situ*.

Os resultados *ex situ* mostram:

- É possível formar vidros do sistema germanossilicato com composições $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ e $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$;
- A fase cristalina das vitrocerâmicas é uma solução sólida de silicato de lítio ortorrômbico, onde os átomos de Ge ocupam alguns sítios de Si, independentemente da composição;
- Os valores de temperatura de transição vítrea e de cristalização do vidro $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ são similares aos de outras composições de germanossilicato de lítio, porém bem diferentes do LS_2 ;
- Em comparação com o LS_2 , o vidro $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$ apresenta temperatura de transição vítrea mais alta mas temperatura de cristalização similar;
- Um tratamento térmico curto não causa mudanças no espectro Raman do vidro $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$, porém um tratamento mais longo já torna o espectro bem distinto, com a presença de vários picos bem definidos ao invés de bandas largas, ou seja, os modos vibracionais são dependentes do tratamento térmico;
- O índice de refração do vidro $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ é mais alto que o do vidro $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$;
- As amostras cristalizadas apresentam índices de refração mais altos do que seus respectivos vidros;
- Quase todas as amostras apresentam índice de refração constante dentro de uma grande faixa de comprimento de onda, em particular acima de $0,4 \mu\text{m}$;
- As propriedades mecânicas são dependentes da composição e tempo de tratamento térmico.

Em relação aos resultados *in situ*:

- As transições observadas nos espectros Raman do vidro $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ se mostraram reversíveis;
- Após a descompressão, a banda associada ao estiramento simétrico de ligações Ge-O-Ge em GeO_6 apresenta um pequeno deslocamento em comparação com o espectro inicial, sugerindo uma certa rigidez desse modo vibracional;

- A região entre 250 cm^{-1} e 700 cm^{-1} do espectro Raman da amostra $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ cristalizada passa por um processo irreversível de amorfização induzida por pressão;
- As regiões de 200 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} passam por transições reversíveis induzidas por pressão;
- As transições de fase observadas nos padrões de difração estão coerentes com as observadas através do espectro Raman, ocorrendo em ~ 10 GPa e $\sim 23,3$ GPa.

Este trabalho mostrou resultados inéditos de formação e estabilidade dos vidros investigados com sua completa caracterização. Além disso, a aplicação de pressão no vidro e vitrocerâmica $\text{L}_1\text{G}_1\text{S}_1$ mostrou transições de fases, processos reversíveis e irreversíveis, além da amorfização induzida por pressão.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Identificar o efeito de altas pressões nas propriedades macroscópicas dos vidros e vitrocerâmicas do sistema LGS;
- Expandir o estudo *in situ* incluindo medidas da composição $\text{L}_1\text{G}_2\text{S}_2$.
- Investigar os mecanismos de cristalização *in situ* em alta pressão;
- Comparar os resultados *in situ* aos de medidas equivalentes do LS_2 , já sendo realizadas pelo grupo;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B.G. Simba, M.V. Ribeiro, M.F.R.P. Alves, J.E.V. Amarante, K. Strecker, C. dos Santos, *Effect of the temperature on the mechanical properties and translucency of lithium silicate dental glass-ceramic*, Ceram. Int. 47 (2021) 9933-9940.
- [2] Y. Xu, L. Zhou, X. Zhang, B. Li, F. Huang, S. Xu, *Sensitization mechanism of Bi/Nd co-doped germanosilicate glass for infrared applications*, Opt. Laser Technol. 130 (2020) 106346.

- [3] J. Deubener, M. Allix, M. J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M. J. Pascual, J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, S. Zhou. *Updated definition of glass-ceramics*. J. Non-Cryst. Solids 501 (2018) 3-10.53
- [4] M.O.C. Villas-Boas, F.C. Serbena, V.O. Soares, I. Mathias, E.D. Zanotto, *Residual stress effect on the fracture toughness of lithium disilicate glass-ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 103 (2019) 465– 479.
- [5] G.F. Neilson, M.C. Weinberg, *A test of classical nucleation theory: crystal nucleation of lithium disilicate glass*, J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 137-147.
- [6] S. Buchner, Soares, P.; Pereira, A.S.; Ferreira, E.B.; Balzaretti, N.M. *Effect of high pressure in the $Li_2O \cdot 2SiO_2$ crystallization*. J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 3004-3008.
- [7] G.L. Hippler, *Estudo de propriedades físicas e estruturais da vitrocerâmica $Li_2O \cdot GeO_2 \cdot SiO_2$* . Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Física), Instituto de Física, UFRGS. Porto Alegre, p. 41, 2020.
- [8] S.M. Salman, S.N. Salama, E.A. Mahdy, *Crystallization characteristics and properties of lithium germanosilicate glass-ceramics doped with some rare earth oxides*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 58 (2019) 94-102.
- [9] N.M. Korobatova, O.N. Koroleva, *Structural variations of germanosilicate glasses with change in modifier cation type or Ge/Si ratio*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 237 (2020) 118361.
- [10] K. Suito, M. Miyoshi & A. Onodera, *Studies of crystallization process of silica and germania glasses at high pressure*, High Pres. Res. 16 (1999) 217-232.
- [11] K. Leinenweber, A.L. Gullikson, E. Stoyanov, A.-S. Malik, *Saturation curve of SiO_2 component in rutile-type GeO_2 : A recoverable high-temperature pressure standard from 3 GPa to 10 GPa*. J. of Solid State Chem. 229, (2015), 10-18.
- [12] V.P. Prakapenka, G. Shen, L.S. Dubrovinsky, M.L. Rivers, S.R. Sutton. *High pressure induced phase transformation of SiO_2 and GeO_2 : difference and similarity*. J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 1537–1545.
- [13] E.D. Zanotto, & J.C. Mauro. *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*. J. Non-Cryst. Solids, 471, (2017), 490-495.
- [14] *Natureza, estrutura e propriedades do vidro*. São Paulo: CETEV, Centro Técnico de Elaboração do Vidro, 2000. Disponível em <http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro>
- [15] W.H. Zachariasen. *The atomic arrangement in glass*. J Am Chem Soc

1932;54(10):3841–51.

[16] C. Angell. *Formation of Glasses From Liquids and Biopolymers*. Science 1995;267(5206):1924-35.

[17] E.F. Riebling. *Non-ideal Mixing in Binary GeO₂-SiO₂ Glasses*. J Amer Ceram Soc 1968;51:406.

[18] Höland, Wolfram; Beall, G.H. *Glass-Ceramic Technology* (2nd edition), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA (2012).

[19] Gao X, Tian Y, Liu Q, Li B, Tang W, Zhang J, Xu S. *Broadband 2 μm emission characteristics and energy transfer mechanism of Ho³⁺ doped silicate-germanate glass sensitized by Tm³⁺ ions*. Opt Laser Technol 2019;111:115-20.

[20] Wang WC, Xiao YB, Zhou B, Xu SH, Zhang QY. *Structural, thermal, and luminescent properties of germanate glass containing heavily Dy₂O₃ content*. J Non-Cryst Solids 2019;503-504:400-8.

[21] R.F. Muniz, M.L. Baesso, F. Sato, A.C. Bento, J.H. Rohling, A.N. Medina. *High pressure effect on the short- and intermediate-range structure of depolymerized soda lime silicate glass: Insights from micro-Raman spectroscopy*. Vib Spectrosc 2020;110:103113.

[22] R. Santos, L.F. Santos, R.F. Almeida, J. Deubener, L. Wondraczek. *Crystallization of niobium germanosilicate glasses*. J Solid State Chem 2020;183(1):128-35.

[23] Hu Y, Shen Y, Zhu C, Liu S, Liu H, Zhang Y, Yue Y. *Optical bandgap and luminescence in Er³⁺ doped oxyfluoro-germanate glass-ceramics*. J Non-Cryst Solids 2021;555:120533.

[24] Tian Y, Liu Q, Fei E, Ye R, Chen S, Zhang J, Xu S. *Structural evolution, crystallization behaviour and mid-infrared emission properties in Yb/Ho codoped oxyfluoride germanosilicate glass ceramics with varied Si/Ge ratio*. Infrared Phys Technol 2021;116:103741.

[25] A.S. Grabtchikov, I.A. Khodasevich, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.M. Mashinsky, E.O. Kozlova, G.E. Malashkevich, V.N. Sigaev. *Optical amplification in Ni-doped gallium germanosilicate glass-ceramics*. Opt Commun 2021;491:126955. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2021.126955>.

[26] Chen M, Liu R, Wang D, Zhou Y, Zeng F, Su Z. *Luminescent properties of Eu³⁺ doped germanosilicate red glass*. J Non-Cryst Solids 2021;566:120895.

[27] Du L-S, Peng L, J.F. Stebbins. *Germanosilicate and alkali germanosilicate glass*

structure: New insights from high-resolution oxygen-17 NMR. J Non-Cryst Solids 2007;353(30-31):2910-8.

[28] M Ferraris, D Milanese, C Contardi, Q Chen, Y Menke. *UV-Vis, FT-IR and EPR investigation on multi-component germano-silicate glasses for photonics.* J Non-Cryst Solids 2004;347(1-3):246-53.

[29] Lin G, Dong G, Tan D. Long lasting phosphorescence in oxygen-deficient zinc-boron-germanosilicate glass-ceramics. J Alloy Compd 2010;504(1):177-80.

[30] S. Krüger, J. Deubener. Heterogeneous surface nucleation of lithium disilicate glass: An isothermal study. J. Non-Cryst, Solids 417 (2015) 45-51.

[31] Fei Zhang, Helen Reveron, Benediikt C. Spies, Bart Van Meerbeek, Jérôme Chevalier. Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations. Acta Biomater. 91 (2019) 24-34.

[32] Silvio Buchner, A. S. Pereira, J. C. de Lima, N.M. Balzaretto. *X-ray study of lithium disilicate glass: High pressure densification and polyamorphism.* J. Non-Cryst. Solids 387 (2014) 112-116.

[33] T. Fuss, C. S. Ray, C. E. Lesher, D. E. Day. *In situ crystallization of lithium disilicate glass: Effect of pressure on crystal growth rate.* J. Non-Cryst. Solids 352 (21-22) (2006) 2073-2081.

[34] T. Fuss, A. Moguš-Milanković, C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day, *Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure.* J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 4101-4111.

[35] H. Verweij, J.H.J.M. Buster. *The Structure of lithium, sodium, and potassium germanate glasses, studied by raman scattering.* J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 81-99.

[36] Leonardo de Lima Evaristo, *Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário.* Dissertação de Mestrado UFRGS/PPGCiMat, 2021.

[37] Serbena FC, Mathias I, Foerster CE, Zanotto ED. *Crystallization toughening of a model glass-ceramic.* Acta Mater 2015;86:216-28.

[38] Resende L, Balzaretto NM, Pereira AS, Vasconcellos MAZ, Buchner S. *Lithium disilicate glass produced at high pressure: Characterization of structural, thermal and mechanical properties.* J Am Ceram Soc 2021;104(6):2552-9. <https://doi.org/10.1111/jace.17701>.

- [39] Piermarini, G.J., Block, S., Barnett, J. D., Forman, R. A., *Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 Kba*. J. Appl. Phys. 46 (1975) 2774.
- [40] Mao, H.K., Xu J., Bell P.M. *Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions*. J. Geophys. Res. 1986, 91(B5), 4673–4676,
- [41] Jadna Catafesta, *Comportamento estrutural sob altas pressões de materiais com expansão térmica anômala*. Tese de Doutorado UFRGS/PPGCiMat, 2011.
- [42] dos Reis, R.D., Kaneko, U.F., Francisco, B.A., Fonseca Jr., J., Eleoterio., M.A.S., Souza-Neto, N.M. *Preliminary Overview of the Extreme Condition Beamline (EMA) at the new Brazilian Synchrotron Source (Sirius)*. J Phys: Conf Ser 1609 (2020) 012015.
- [43] Dietzel A. *Glass structure and glass properties*. Glastech Ber 1968;22:41.
- [44] Saad M, Poulain M. *Glass forming ability criterion*. Mater Sci Forum 1987;19–20:11-8.
- [45] Hruby A. *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*. Czech J Phys 1972;22:1187–93. 26
- [46] Fokin VM, Zanutto ED, Yuritsyn NS, Schmelzer JWP. *Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective*. J Non-Cryst Solids 2006;352(26-27):2681-2714.
- [47] Muller RH. *Definitions and conventions in ellipsometry*. Surf Sci 1969;16:14–3
- [48] Oliver WC, Pharr GM. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J Mater Res 1992;7:1564-83. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [49] Sharma, S. K., Matson, D. W., Philpotts, J. A., & Roush, T. L. *Raman study of the structure of glasses along the join SiO₂ -GeO₂*. J. Non-Cryst. Solids 68 (1984) 99-114.
- [50] N. Kitamura, K. Fukumi, H. Mizoguchi, M. Makihara, A. Higuchi, N. Ohno, T. Fukunaga. *High pressure densification of lithium silicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids 274 (2000) 244.
- [51] M Micoulaut, L Cormier and G S Henderson. *The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂*. J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) R753–R784.
- [52] C. Calahoo, J.W. Zwanziger, I.S. Butler. *Mechanical-structural investigation of ion-exchanged lithium silicate glass using micro-raman spectra*. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 13, 7213–7232.
- [53] Buchner S, Pereira MB, Balzaretti NM. *Behavior of the refractive index of lithium*

disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature. J Opt Mater 2012;34:826-31. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.018>.

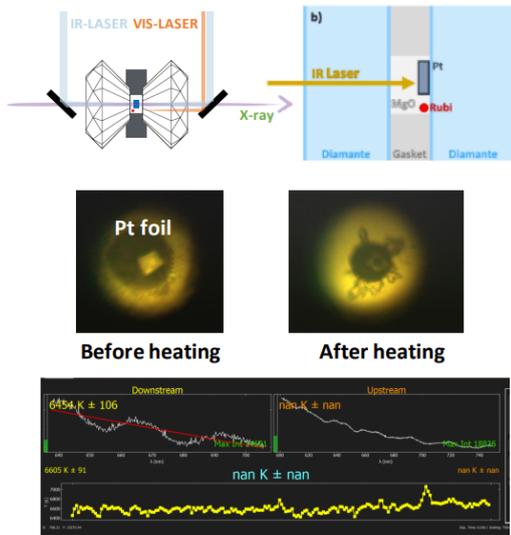
ANEXO A

Resumo das atividades realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Sirius

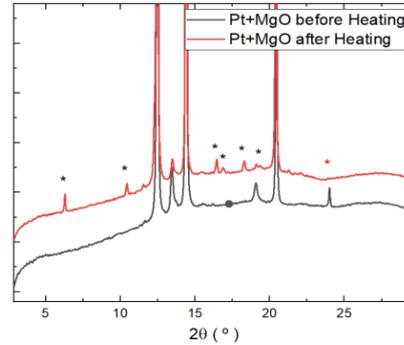
Durante o período do mestrado, participei de estágio no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, onde foram realizadas diversas atividades não só relacionadas à linha de luz *Extreme condition Methods of Analysis* (EMA), mas também ao Laboratório de Condições Termodinâmicas Extremas (LCTE). O objetivo da linha EMA é possibilitar a análise de materiais através de diversas técnicas envolvendo raios X.

Inicialmente, o laboratório estava em período direcionado a usuários, quando o feixe é de uso exclusivo para pesquisadores cujas propostas foram previamente aprovadas. No decorrer desse período, foi possível observar e auxiliar os usuários durante a realização de suas propostas e também preparar a linha para recebê-los, por exemplo, alinhando a instrumentação necessária para medidas de espectroscopia Raman. Ao mesmo tempo, também houveram discussões sobre seus trabalhos, o que foi muito interessante no sentido de entender o panorama geral da pesquisa no país, quais áreas estão sendo exploradas e como as análises disponíveis na EMA são usadas por outros grupos.

A linha se encontrava em período de comissionamento, o que significa que ainda estavam sendo realizados experimentos para otimizar as condições de medida na linha. Neste contexto, um dos objetivos do estágio era comissionar o sistema de aquecimento com um laser de infravermelho na linha, com o intuito de permitir aos usuários a realização de experimentos em alta pressão e temperatura. Foi um processo árduo de alinhamento, pois o *setup* onde são realizadas as medidas é muito complexo e o objetivo era fazer o laser incidir sobre a amostra no mesmo ponto que o feixe de raios X. Concluída essa etapa, foram realizados experimentos teste para verificação do posicionamento do sistema e aferição da faixa de temperatura atingida com o laser. A figura A.1 mostra um resumo das medidas realizadas, cujos resultados indicaram que foi possível atingir temperaturas de até 6454 K.



$$I^{(S)}(\lambda, I_0, T) = I_0 S(\lambda) \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1}$$



• Highest temperature at EMA : 6454 K

Figura A.1: Resultados dos experimentos de comissionamento do sistema de aquecimento por laser na linha EMA. Imagem cedida pelo grupo EMA.

Outro objetivo era o comissionamento de células de bigornas de diamante de perfil toroidal, que têm o diferencial de permitir que valores extremamente altos de pressões possam ser atingidos. A intenção era realizar o experimento, aumentando lenta e gradativamente a pressão até o valor máximo possível, ou seja, até a fratura dos diamantes, o que ocorreu em uma pressão de ~300 GPa. A figura A.2 mostra um resumo desse experimento, com um desenho esquemático do perfil toroidal dos diamantes e uma imagem de microscopia óptica de um deles após o fim do experimento.

Paralelamente, ao longo de todo o período, foram realizados diversos treinamentos no LCTE sobre células de bigornas de diamantes. Eles consistiram principalmente na manutenção rotineira das células, como verificação de alinhamento dos diamantes após os experimentos, indentação e perfuração das gaxetas a serem utilizadas e carregamento das células.

O estágio foi uma experiência extremamente importante e agregadora não só ao trabalho de dissertação, como também ao futuro do projeto como um todo. Para uma jovem pesquisadora, a oportunidade de trabalhar em um laboratório multiusuário de última geração como esse é única. Além do acesso a esse tipo de

tecnologia, o contato com pesquisadores de outras áreas é crucial para trocar experiências e ampliar os horizontes.



Extreme pressure

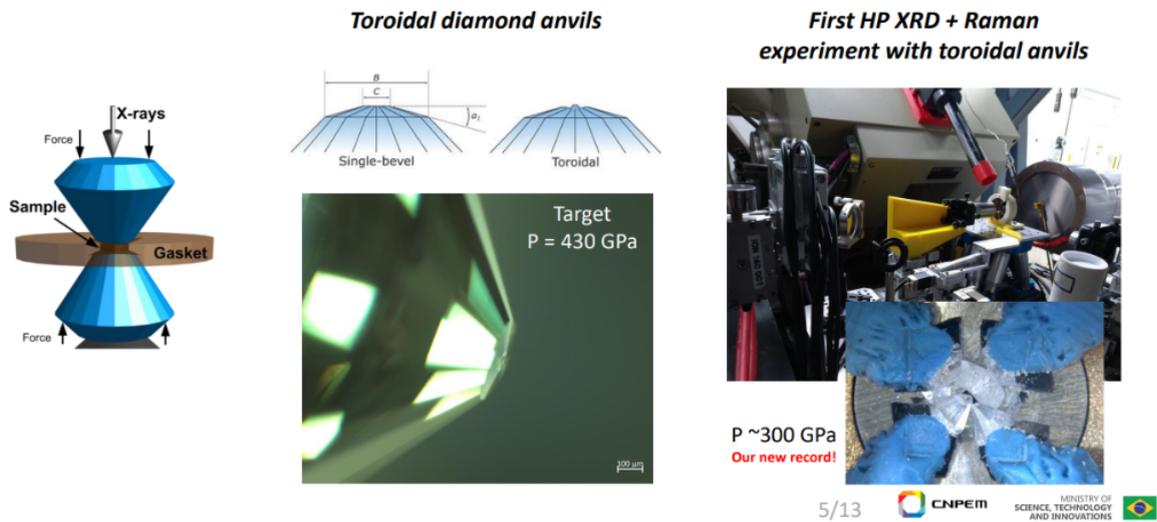


Figura A.2: Imagens do experimento com um par de diamantes toroidais. Cedida pelo LCTE.