EFEITO DA ADIÇÃO DE BaO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DO SISTEMA VÍTREO TeO₂-Li₂O-BaO

Anderson Gonçalves^{1*}, Aloisi Somer¹, João Luiz Gomes Junior¹, Jaqueline Valeski Gunha¹,
Gerson Kniphoff da Cruz¹, Andressa Novatski¹

1 Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

** anderg06@gmail.com*

Aceito em: 10/12/2017 Publicado em: 15/12/2017

Resumo: Neste estudo avaliamos o efeito do óxido de bário nas propriedades térmicas e estruturais de amostras do sistema vítreo TeO₂-Li₂O-BaO obtidas pelo método de *melt-quenching* e caracterizadas pelas técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia Raman. Os resultados de Raman mostram que mudanças estruturais de unidades de TeO₄ para TeO₃₊₁ e TeO₃ com a criação de oxigênios não ligados (NBO) e perda de conectividade da rede vítrea, ocorrem quando o BaO substitui o TeO₂. Enquanto que, substituindo o Li₂O por BaO a conectividade da rede e as unidades de TeO₄ são mantidas. Isto influencia nas propriedades térmicas dos vidros, onde os resultados de DSC mostram que as maiores variações nos valores da temperatura de transição vítrea (T_g) são obtidas para as amostras onde o BaO substitui o Li₂O, aumentando significativamente os valores de T_g com o aumento da quantidade de BaO.

Keywords Vidros Teluretos; Óxido de bário; DSC; Espectroscopia Raman.

Introdução

Vidros teluretos têm atraído atenção especial como materiais promissores para aplicações em Fotônica devido suas propriedades como alta estabilidade térmica (~100 °C) [1-3] baixa temperatura de fusão (~700 °C) [4, 5], uma ampla região de transmissão (~0,35 – 5 μm) [1, 6, 7], baixa energia de fônons quando comparados aos vidros silicatos (~600 – 850 cm⁻¹) [1, 2, 8], alto índice de refração linear (~2) [1, 6, 9, 10] e alta solubilidade para íons terras-raras [11]. Estas

propriedades fazem desta família de vidros bons candidatos para dispositivos de chaveamento óptico [1, 2, 11] e hospedeiro de laser [1, 2, 12].

Tem sido mostrado que a coordenação geométrica dos átomos de Te é fortemente dependente da composição dos vidros e da natureza química do modificador de rede [13, 14]. A adição de um óxido alcalino e um óxido alcalino terroso na rede do vidro óxido causa modificações nas propriedades estruturais, térmicas e ópticas do vidro. Em vidros

teluretos, essas modificações têm sido associadas com a quebra de ligações Te-O-Te e uma mudança estrutural tridimensional [14-17]. A quebra de ligações Te-O-Te promove a transformação de estruturas de TeO_4 para TeO_{3+1} e para TeO_3 e aumenta o número de oxigênios não-ligados (NBO) na estrutura vítrea [15, 17].

Propriedades estruturais, térmicas e ópticas de vidros teluretos em sistemas binários de TeO_2 - Li_2O e TeO_2 - BaO ou em sistemas ternários onde um terceiro óxido diferente destes é adicionado, são investigadas em muitos trabalhos [2, 13-23]. Com relação as propriedades estruturais, é mostrado que ambos os óxidos causam mudanças na coordenação dos átomos de telúrio, passando de estruturas de TeO_4 para TeO_{3+1} e TeO_3 com NBO [16, 17]. Estas mudanças estruturais afetam as demais propriedades de forma diferente para cada óxido. A adição de Li_2O , tanto no sistema binário quanto em sistemas ternários, causa uma redução nos valores da temperatura de transição vítrea (T_g) [17, 23], enquanto que a adição de BaO em sistemas ternários promove um aumento nos valores de T_g [2, 13, 22]. Neste estudo investigamos o efeito da adição de BaO nas propriedades térmicas e estruturais do sistema vítreo TeO_2 - Li_2O - BaO , tanto no caso para a substituição do óxido formador quanto para o caso da substituição do outro óxido modificador.

Materiais e métodos

As amostras foram separadas em dois grupos e preparadas nas seguintes concentrações: $80\text{TeO}_2 - (20-x)\text{Li}_2\text{O} - x\text{BaO}$ (Grupo I) e $(80-x)\text{TeO}_2 - 20\text{Li}_2\text{O} - x\text{BaO}$ (Grupo II), com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20 mol% em ambos os grupos. Estas foram obtidas pelo método convencional de *meltquenching* a partir dos reagentes comerciais em pó TeO_2 (Alfa Aesar, +99%), Li_2CO_3 (LAFAN, +99%) e BaO (VETEC, +99%). Os reagentes foram misturados em almofariz de ágata, fundidos a 850°C por 30 min usando um cadinho de platina e vertidos em molde de latão previamente aquecido próximo a temperatura de transição vítrea. Cada amostra recebeu tratamento térmico por 4 horas. Os vidros obtidos foram cortados e preparados de acordo com a técnica de análise utilizada. A Tabela 1 apresenta todas as composições nominais das amostras estudadas.

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento da Setaram Instrumentation modelo Labsys Evo, com uma precisão de 4°C . As medidas foram realizadas sob atmosfera de Argônio com fluxo de 20 mL/min e uma razão de aquecimento de 10°C/min , da temperatura ambiente até 600°C . Foram utilizados cadinhos de alumina e aproximadamente 30 mg de amostra trituradas e separadas com tamanho de partícula $< 53\text{ }\mu\text{m}$.

Para as medidas de Espectroscopia Raman foi utilizado um espectrofotômetro da marca Brüker modelo Senterra, com excitação em 532 nm, uma grade de 1200 linhas/mm, microscópio acoplado com uma lente objetiva de 20X com abertura numérica de 0,40. As medidas foram feitas com amostras em bulk, no intervalo de 350 a 900 cm^{-1} e tempo de integração de 5s.

Resultados e discussão

Um parâmetro importante na caracterização de materiais vítreos é a sua temperatura de transição vítrea, a qual foi determinada a partir das curvas de DSC obtidas e que são apresentadas na Figura 1. Os valores determinados são mostrados na Tabela 1.

Figura 1 – Curvas de DSC obtidas para as amostras. (a) Grupo I. (b) Grupo II.

Tabela 1 – Composição molar e temperaturas das amostras do sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$ usadas neste estudo.

Nome	Composição (mol%)			T_g (°C) (± 4)	T_x (°C) (± 4)	ΔT (°C) (± 6)
	TeO_2	Li_2O	BaO			
TLB 80-20-00	80	20	0	259	316	57
TLB 80-15-05	80	15	5	264	350	86
TLB 80-10-10	80	10	10	281	361	80
TLB 80-05-15	80	5	15	296	409	113
TLB 80-00-20	80	0	20	321	379	58
TLB 75-20-05	75	20	5	261	340	79
TLB 70-20-10	70	20	10	267	330	63
TLB 65-20-15	65	20	15	270	322	52
TLB 60-20-20	60	20	20	275	318	43

Para as amostras do Grupo I onde o BaO substitui o Li_2O , percebe-se um aumento significativo nos valores de T_g à medida que a quantidade de BaO aumenta, sendo esta variação de 62 °C. Para as amostras do Grupo II, onde o BaO substitui o TeO_2 , também ocorre um aumento nos valores de T_g , porém em menor escala (variação de 16 °C). Esta diferença de comportamento nos dois grupos é melhor percebida na Figura 2.

Figura 2 – Variação de T_g em função da variação de x.

Este aumento nas temperaturas de T_g para os dois grupos é devido ao aumento na densidade de ligações cruzadas e forças de ligações entre os átomos envolvidos [2, 24]. A massa molar, relativamente maior, dos átomos de Ba também reduz o volume livre e favorece estas ligações cruzadas, requerendo então mais energia externa para que ocorram mudanças estruturais. Isto leva ao aumento nos valores de T_g com o aumento da concentração de BaO [2, 22].

A diferença entre os aumentos nos dois casos é devido as quantidades de Li_2O . Ambos os óxidos de bário e lítio causam a ruptura na rede vítrea e consequentemente a criação de NBO, porém as rupturas causadas pelo Li_2O fazem com que a densidade de ligações cruzadas diminua, resultando em uma perda de conectividade da rede vítrea e diminuição dos valores de T_g [23]. No Grupo I à medida que o BaO é adicionado, a quantidade de Li_2O diminui, assim o efeito do BaO sobre as temperaturas de T_g é maior e provoca a maior variação. No Grupo II, a quantidade de Li_2O não varia, assim o efeito do BaO em aumentar os valores de T_g é reduzido pelo efeito do Li_2O , fazendo com que o aumento não seja tão significativo.

As temperaturas de início de cristalização (T_x) também foram determinadas, e seus valores estão na Tabela 1. Para o Grupo I observa-se que esta aumenta os valores com o aumento de BaO até 15% deste óxido e depois diminui. Para o Grupo II, ocorre um aumento ao se adicionar 5% de BaO e depois a medida que a concentração deste óxido aumenta os valores de T_x diminuem. Como descrito anteriormente, no Grupo I a adição de BaO diminui o volume livre deixando a rede vítrea mais compacta/ densa dificultando o rearranjo molecular [2]. No Grupo II, o efeito do Li_2O de quebrar ligações e aumentar o volume livre, deixando a rede vítrea mais aberta [23], se torna maior que o efeito do BaO e faz com que os valores de T_x diminuam a partir de 5% de BaO.

Outro fator que pode influenciar na diminuição destes valores é que neste grupo a quantidade do óxido formador diminui, com isto habilidade de formação vítrea do sistema também diminui [23].

A partir das temperaturas de T_g e T_x é calculada a estabilidade térmica dos vidros, a qual é definida como $\Delta T = T_x - T_g$ [25], e tem seus valores mostrados na Tabela 1. A estabilidade térmica de um vidro é entendida como a medida da capacidade do vidro de ser processado sem que haja sua cristalização, portanto representa uma faixa de trabalho do vidro. Observa-se da Figura 3 que o comportamento de ΔT é maior influenciado pelo comportamento de T_x , uma vez que apresenta comportamento semelhante. No Grupo I ocorre um aumento nos valores até a amostra com 15% de BaO e depois uma grande redução. No Grupo II ocorre um aumento para a amostra com 5% de BaO e depois os valores diminuem. O aumento nos valores de T_g que o BaO causa não ocorre da mesma maneira para os valores de T_x , onde o Li_2O tem um efeito maior principalmente nas amostras do Grupo II. Isto faz com que os valores de ΔT sejam reduzidos para este grupo. Para o Grupo I, onde a influência do BaO nos valores de T_x é maior, obtém-se amostras com melhor estabilidade térmica, destacando a amostra TLB 80-05-15 com ΔT igual a 113 °C.

Figura 3 – Variação de ΔT em função da variação de x .

Os espectros Raman obtidos no intervalo entre 350-900 cm^{-1} são apresentados nas Figuras 4(a) e 5(a) para as amostras do Grupo I e Grupo II, respectivamente. Para a análise, cada espectro foi normalizado através da razão entre o espectro obtido e a área sob a curva da região analisada. Para explorar os resultados, estes foram deconvoluídos em diferentes bandas gaussianas com base nos dados encontrados na literatura e analisada a evolução de suas áreas em função da adição de BaO. Foram atribuídos cinco bandas às diferentes unidades de TeO_2 [2, 7, 13, 15-17], as quais estão centrados em 460, 610, 665, 720 e 775 cm^{-1} . A Figura 4(a) mostra como exemplo a deconvolução feita para a amostra TLB 80-20-00. A evolução das áreas dos picos pode ser observada nas Figuras 4(b) e 5(b) para o Grupo I e Grupo II respectivamente.

Figura 4 – (a) Espectros Raman obtidos para as amostras do Grupo I. O ajuste gaussiano para as cinco bandas em 460, 610, 665, 720 e 775 cm^{-1} para a amostra TLB 80-20-00 também é apresentado. As setas indicam as posições destas bandas. (b) Variação nas áreas das bandas em função da variação de x .

Figura 5 – (a) Espectros Raman obtidos para as amostras do Grupo II. As setas indicam as posições das bandas em 460, 610, 665, 720 e 775 cm^{-1} . (b) Variação nas áreas das bandas em função da variação de x .

Para diferenciar as unidades estruturais na discussão destes resultados será utilizada a notação ${}_A Q_m^n$, baseada nas referências [15, 26], onde m é o número de coordenação da estrutura, n é o número de oxigênio ligantes e A

é o átomo que a unidade se refere, a diferença entre m e n é igual ao número de NBO.

A banda em 460 cm^{-1} é atribuída aos modos de vibração do tipo flexão simétrica e estiramento de ligações tipo Te-O-Te formadas pelo compartilhamento de vértices de unidades

estruturais ${}_TQ_4^4$, ${}_TQ_{3+1}^3$ e ${}_TQ_3^1$ [7]. Assim esta banda é relacionada à conectividade da rede formada. Observa-se que para as amostras do Grupo I não ocorrem grandes variações na área desta banda, isto indica que a conectividade da rede vítrea está sendo mantida a medida que o BaO substitui o Li_2O . Para as amostras do Grupo II a área desta banda apresenta uma diminuição com o aumento de BaO, diminuindo a conectividade da rede. Esta diminuição observada é atribuída à quebra das ligações Te-O-Te pela ação dos óxidos modificadores que transformam as unidades de ${}_TQ_4^4$ em unidades de ${}_TQ_{3+1}^3$ e ${}_TQ_3^1$ e criam NBO, os quais diminuem a conectividade da rede [16, 17].

Estes resultados reforçam o que foi discutido para os resultados de DSC com relação ao efeito do BaO sobre os valores de T_g . Para o Grupo I onde não ocorre perda de conectividade, o efeito do BaO em aumentar estes valores não é afetado, com isso as amostras apresentam maiores variações nos valores de T_g . Para o Grupo II, a perda de conectividade resulta em um decréscimo nos valores de T_g , com a rede menos ligada uma menor energia é necessária para que ocorram mudanças estruturais. Com isto, o aumento nestes valores que ocorre pela adição do BaO tem o seu efeito reduzido pela perda de conectividade da rede e as amostras apresentam uma menor variação nos valores de T_g em comparação às do Grupo I.

A banda em 610 cm^{-1} é atribuída a vibração da rede contínua composta por unidades de ${}_TQ_4^4$ [7, 16], sendo assim associada a conectividade destas unidades. Para o Grupo I observa-se um pequeno aumento na área deste pico até a amostra com 15% de BaO e então o valor permanece constante. Este pequeno aumento observado, indica que a adição de BaO está promovendo um aumento na conectividade destas unidades. No trabalho de Grelowska e colaboradores[13], são estudadas as propriedades estruturais de vidros teluretos no sistema $\text{TeO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$. Os autores também observam um aumento nos valores da área associada a estas unidades de ${}_TQ_4^4$ a medida que o BaO substitui o Na_2O , como os resultados aqui obtidos. Ainda segundo os autores, este aumento indica um aumento no grau de polimerização da rede vítrea formada[13]. Para o Grupo II a área da banda aumenta para a amostra com 5% de BaO e depois diminui o seu valor à medida que a quantidade de BaO aumenta. O aumento observado na área da banda para a amostra com 5% de BaO indica que a quantidade de óxido formador ainda é suficiente para que a polimerização da rede aumente com a adição de BaO, como observado para as amostras do Grupo I. Para as demais amostras do Grupo II a quantidade de TeO_2 continua diminuindo e não é suficiente para contrapor o efeito dos óxidos modificadores, com isso a conectividade entre

as unidades estruturais de ${}_TQ_4^4$ diminui à medida que o BaO aumenta.

Outra banda analisada está em 665 cm^{-1} . Esta banda é relacionada às vibrações antissimétricas de ligações $\text{Te}_{-ax}\text{O}_{eq}\text{-Te}$, as quais são associadas a presença de unidades de ${}_TQ_4^4$. Assim esta banda representa a concentração deste tipo de unidades [7]. Para as amostras do Grupo I a área desta banda apresenta apenas pequenas variações com o aumento de x . Enquanto que, para o Grupo II os valores apresentam uma diminuição significativa com o aumento da quantidade de BaO, indicando que a quantidade destas unidades estruturais está diminuindo. Esta diminuição também é relacionada à ação dos óxidos modificadores que provocam a mudança de estruturas de ${}_TQ_4^4$ para estruturas de ${}_TQ_{3+1}^3$ e ${}_TQ_3^1$ pela quebra de ligações do tipo Te-O-Te .

As bandas em 720 e 775 cm^{-1} são atribuídas a vibrações do tipo estiramento em ligações Te-O^- (NBO) presentes em estruturas de ${}_TQ_3^1$ e ${}_TQ_{3+1}^3$, respectivamente [7]. Para o Grupo I, à medida que a quantidade de BaO aumenta, o valor da área da banda em 720 cm^{-1} apresenta um aumento até a amostra com 10% de BaO e depois permanece constante, enquanto que para a banda em 775 cm^{-1} é observada uma diminuição nos valores. Para o Grupo II, ambas as bandas apresentam um

aumento nos valores de suas áreas à medida que a quantidade de BaO aumenta, porém, para a banda em 775 cm^{-1} este aumento é maior.

O aumento na área destas bandas, observado para as amostras do Grupo II, está de acordo com o que foi discutido anteriormente. A medida que os óxidos modificadores são inseridos, ocorre a conversão de unidades de ${}_TQ_4^4$ para unidades de ${}_TQ_{3+1}^3$ e ${}_TQ_3^1$, consequentemente as áreas das bandas relacionadas à estas estruturas aumentam. Para o Grupo I, o aumento nos valores da área em 720 cm^{-1} e a diminuição da área em 775 cm^{-1} , ocorrendo ainda uma inversão no comportamento destas, sugere que para as amostras deste grupo, outros processos estão envolvidos na formação das unidades de ${}_TQ_{3+1}^3$ e ${}_TQ_3^1$ à medida que o BaO substitui o Li_2O .

Estudos anteriores sobre as propriedades estruturais de vidros contendo TeO_2 e BaO [14, 27] reportam que para cada átomo de bário na rede vítrea, deve corresponder a dois NBO carregados negativamente (${}_TQ_{3+1}^3$) e um átomo de telúrio tríplice coordenado (${}_TQ_3^1$). Isto explica o aumento na formação de unidades de ${}_TQ_3^1$ à medida que a quantidade de BaO aumenta. Sekiya e colaboradores [16] sugerem que, para vidros com baixa concentração de BaO, podem existir unidades de ${}_TQ_4^4$ menos distorcidas e contendo uma ligação $\text{Te}_{-eq}\text{O}^-$,

sendo assim unidades do tipo ${}_T Q_4^3$. Ainda segundo os autores, estas unidades são formadas pela ruptura de ligações $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ e proporcionam uma mudança na intensidade da banda em 665 cm^{-1} . A mudança na polarizabilidade é maior para uma ligação do tipo $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}^-$ do que para uma ligação $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}$, assim a formação destas unidades de ${}_T Q_4^3$ pode provocar um aumento na intensidade da banda em 665 cm^{-1} . Portanto sugerimos que para as amostras do Grupo I, à medida que o BaO substitui o Li_2O , ocorre a diminuição da formação de unidade de ${}_T Q_{3+1}^3$ e mais unidades de ${}_T Q_4^3$ são formadas, diminuindo então os valores da área da banda em 775 cm^{-1} e provocando a variação nos valores da área da banda em 665 cm^{-1} , como observado.

Conclusão

Os resultados para as propriedades térmicas estão de acordo com resultados estruturais obtidos. Para o Grupo I, onde a conectividade da rede vítrea é mantida, o efeito do BaO em aumentar os valores de T_g é maior e ocorrem as maiores variações destas temperaturas. Essa conectividade da rede foi confirmada pelos resultados de espectroscopia Raman, nos quais o comportamento da área das bandas relacionados às vibrações de ligações do tipo Te-O-Te e às estruturas de ${}_T Q_4^4$ não apresentam grandes mudanças, indicando que a

conectividade da rede e a quantidade destas estruturas, em geral, são mantidas.

Já para o Grupo II, onde ocorre uma perda de conectividade que contribui para a diminuição dos valores de T_g , o efeito do BaO é reduzido e as variações nos valores desta temperatura são menores. Os valores de ΔT obtidos para este grupo são menores do que para o Grupo I, onde o BaO apresenta um maior efeito e obtém-se amostras com melhor estabilidade térmica. Pelos resultados de Raman foi observado um aumento nas áreas das bandas relacionados às unidades estruturais de ${}_T Q_{3+1}^3$ e ${}_T Q_3^1$, isto resulta na formação de NBO que diminuem a conectividade da rede vítrea. A formação destas unidades se dá pela ação dos óxidos modificadores em quebrar as ligações do tipo Te-O-Te formadas por unidades de ${}_T Q_4^4$, as quais apresentam uma diminuição nos valores das áreas de suas bandas.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CNPq, CAPES, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro deste trabalho. Os autores agradecem também ao C-Labmu-UEPG e CRRQ-UEPG pelo suporte técnico.

Referências

- [1] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer. (1994). Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Optical Materials*, 3(3), 187-203.
- [2] N. Manikandan, A. Rysnyanskiy, J. Toulouse. (2012). Thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-BaO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(5), 947-951.
- [3] R.A.H. El-Mallawany. (2002). *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*. Boca Raton: CRC Press.
- [4] N. Boubata, A. Roula, I. Moussaoui. (2013). Thermodynamic and relative approach to compute glass-forming ability of oxides. *Bull Mater Sci*, 36(3), 457-460.
- [5] R. El-Mallawany. (1995). Devitrification and vitrification of tellurite glasses. *J Mater Sci: Mater Electron*, 6(1), 1-3.
- [6] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu. (1995). Second harmonic generation in electrically poled Li₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185(1-2), 123-126.
- [7] S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, T.M. Monro. (2012). Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. *Opt. Mater. Express*, 2(2), 140-152.
- [8] L.M.S. El-Deen, M.S.A. Salhi, M.M. Elkholy. (2008). IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2), 333-339.
- [9] H. Bürger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, S. Neov. (1992). Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO₂-ZnO system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 151(1), 134-142.
- [10] V. Kozhukharov, M. Marinov, I. Gugov, H. Bürger, W. Vogel. (1983). A new family of tellurite glasses. *J Mater Sci*, 18(5), 1557-1563.
- [11] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, J.L. Jackel, V.L. da Silva, Y. Silberberg. (1994). 1.3 μ m emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178, 109-113.
- [12] M. Tatsumisago, S.-K. Lee, T. Minami, Y. Kowada. (1994). Raman spectra of TeO₂-based glasses and glassy liquids: local structure change with temperature in relation to fragility of liquid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 177, 154-163.

- [13] I. Grelowska, M. Reben, B. Burtan, M. Sitarz, J. Cisowski, E.S. Yousef, A. Knapik, M. Dudek. (2016). Structural and optical study of tellurite–barium glasses. *Journal of Molecular Structure*, 1126, 219-225.
- [14] V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev. (2009). Structure of barium chloride-oxide tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(31–33), 1574-1584.
- [15] J.L.J. Gomes, R.L.S. Piazzetta, A. Gonçalves, A. Somer, G.K. da Cruz, F.C. Serbena, A. Novatski. (2015). Correlation between nonbridging oxygens and the thermal and optical properties of the TeO₂–Li₂O–MoO₃ glassy system. *Journal of Materials Research*, 30(16), 2417-2424.
- [16] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka. (1994). Raman spectra of MO–TeO₂ (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168(1–2), 106-114.
- [17] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa. (1992). Raman spectra of MO_{1/2}TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144, 128-144.
- [18] Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov. (1983). IR spectra and structures of tellurite glasses. *J Mater Sci*, 18(5), 1353-1358.
- [19] A. Nishara Begum, V. Rajendran. (2007). Structure investigation of TeO₂–BaO glass employing ultrasonic study. *Materials Letters*, 61(11–12), 2143-2146.
- [20] K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada, K. Kamiya. (1988). Structure and ionic conductivity of LiCl–Li₂O–TeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 103(2–3), 250-256.
- [21] E. Idalgo, E.B. Araújo, K. Yukimitu, J.C.S. Moraes, V.C.S. Reynoso, C.L. Carvalho. (2006). Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O–80TeO₂ glass crystallization. *Materials Science and Engineering: A*, 434(1–2), 13-18.
- [22] V. Sreenivasulu, G. Upender, V. Chandra Mouli, M. Prasad. (2015). Structural, thermal and optical properties of TeO₂–ZnO–CdO–BaO glasses doped with VO₂⁺. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 215-222.

- [23] M. Çelikkilek, A.E. Ersundu, S. Aydin. (2013). Preparation and characterization of TeO₂–WO₃–Li₂O glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 378, 247-253.
- [24] N.H. Ray. (1974). Composition—property relationships in inorganic oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 15(3), 423-434.
- [25] A. Dietzel. (1968). Glass structure and glass properties. *Glasstech. Ber.*, 22, 41.
- [26] A. Gulenko, O. Masson, A. Berghout, D. Hamani, P. Thomas. (2014). Atomistic simulations of TeO₂-based glasses: interatomic potentials and molecular dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(27), 14150-14160.
- [27] T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami, P. Thomas. (2010). Nonlinear optical properties and glass structure for MO–Nb₂O₅–TeO₂ (M = Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) glasses. *Optical Materials*, 32(3), 448-455.