UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO_2 – BaO – B_2O_3.

USP/IFSC/SBI

8-2-001585

Carlos Alberto Carneiro Feitosa

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos

2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Feitosa, Carlos Alberto Carneiro

"Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO_2 – BaO – B_2O_3"
Carlos Alberto Carneiro Feitosa – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Área de Física da Universidade de São Paulo, 2004 - Páginas: 187

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

1. Fase β-BaB_2O_4. 2. Sistema Vítreo BaO-B_2O_3-TiO_2. 3. Devitrificação. 4. Caracterização.

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CARLOS ALBERTO CARNEIRO FEITOSA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12-04-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra – UFC

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto – UFSCar

Prof. Dr. Younes Messaddeq – UNESP

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça – IFSC/USP

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

Dedico à minha mãe Aglais, aos meus irmãos e irmãs.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela oportunidade, incentivo e valiosa orientação. O meu muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes por todos os ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio, quando da minha vinda para São Carlos e por colocar a nossa disposição equipamentos do laboratório de óptica não-linear.

Agradeço aos Profs. Dr. Edson R. Leite e Dr. Elson Longo por colocar a nossa disposição os equipamentos de microscopia eletrônica de varredura, o difratômetro de raios-X e o espectrofotômetro.

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto pelas valiosas discussões sobre o estudo da cristalização e por colocar a nossa disposição equipamentos do LaMAV.

Ao Prof. Dr. José Fabian Schneider pelas medidas de espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li por colocar a nossa disposição o osciloscópio e pela atenção que me ofereceu durante meu exame de qualificação.

Aos Dr. Philippe Parent e Dra. Carine Lafon pelas medidas de XAS da borda K do boro.

Aos professores do departamento de física da Universidade Federal do Maranhão pelo apoio, principalmente aos professores: Prof. Dr. Antonio Pinto Neto, Prof. Dr. Antonio José de Oliveira, Profa. Dra. Maria Regina, Prof. Dr. Antônio Carlos de Oliveira e ao Prof. Raimundo Antônio dos Santos.

A Érica e aos técnicos: Cássio, Marcelo, Geraldo, Luiz e Manuel (GCCMC), Augusto e Gallo (IFSC), Rorivaldo e Michele (LIEC).

Aos amigos Lauro June Queiroz Maia, Maria Inês Basso Bernardi, Igor Studart Medeiros e Newton Barbosa Neto pela convivência e muito mais.

Aos companheiros do GCCMC, do Grupo de Óptica e do LIEC.

Aos professores, as bibliotecárias e demais funcionários do IFSC.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

PUBLICAÇÕES

Maciente A.F., Mastelaro V.R., Martinez A.L., Hernandes A.C. and **Feitosa C.A.C.** Surface crystallization of beta-BaB_2O_4 phase using a CO_2 laser source. *J. of Non-Crystalline Solids,* v. 318 (3), p. 331-331, 2003.

Maia L.J.Q., Bernardi M.I.B., **Feitosa C.A.C.**, Mastelaro V.R., Zanatta A.R. and Hernandes A.C. Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the BaO-B_2O_3-TiO_2 ternary system. Accepted in October of 2003 for publication in the *Thin Solid Films.*

Mastelaro V.R., **Feitosa C.A.C.**, Maia L.J.Q., Hernandes A.C., Ibanez A. and Michalowicz A. XANES Study of Titanium environment in BaO-B_2O_3-TiO_2 system. Accepted in November of 2003 for publication in the *Physica Scripta.*

Martinez A. L., Lebullerger R., **Feitosa C.A.C.** and Hernandes A.C. Semi-transparent barium borate surface crystallization for second harmonic generation. Accepted in January of 2004 for publication in the *J. of Non-Crystalline Solids.*

Maia L.J.Q., **Feitosa C.A.C.**, De Vicente F.S., Mastelaro V.R., Siu Li M. and Hernandes A.C. Structural and Optical characterization of beta barium borate (β - BaB_2O_4) thin films grown by electron beam evaporation. Accepted in February of 2004 for publication in the *J. of Vaccum Science and Technology.*

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO 1

1.1 – Materiais vítreos e cristalinos e suas associações 1

1.2 – Compostos boratos vítreos e cristalinos 6

1.3 – O sistema BaO – B_2O_3 9

1.4 – O sistema BaO – B_2O_3 – TiO_2 13

1.5 – Motivação e objetivos do trabalho 18

2 – MATERIAIS E MÉTODOS 21

2.1 – Preparação das amostras 21

2.2 – Preparação de amostras para caracterização 26

2.3 – Técnicas de caracterização utilizadas 28
2.3.1 – Medida de densidade 28
2.3.2 – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente 28
2.3.3 – Análise Térmica Diferencial 29
2.3.4 – Técnicas de microscopia para caracterização morfológica 30
2.3.4.1 – Microscopia Óptica 30
2.3.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 30
2.3.4.3 – Microscopia de Força Atômica (MFA) 30
2.3.5 – Difratometria de Raios-X (DRX) 30
2.3.6 – Técnicas espectroscópicas para caracterização estrutural 33
2.3.6.1 – Espectroscopia Micro-Raman 33
2.3.6.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho 33
2.3.6.3 – Espectroscopia por Absorção de Raios-X 34
2.3.6.4 – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 35
2.3.7 – Técnicas para Caracterização Óptica 36
2.3.7.1 – Medida de Índice de Refração 36
2.3.7.2 – Espectroscopia Óptica por Transmissão 37
2.3.7.3 – Espectroscopia por Reflectância Difusa 38
2.3.7.4 – Geração de Segundo Harmônico (GSH) 39

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 44

3.1 – Densidade das amostras vítreas 44

3.2 – Análise da Composição da amostras vítreas 45

3.3 – Cristalização não isotérmica das amostras vítreas na forma de pó 48

3.4 – Cristalização isotérmica de amostras vítreas monolíticas e o estudo da cristalização superficial 57
3.4.1 – Fases formadas na cristalização isotérmica 57
3.4.1.1 - Análise das amostras monolíticas cristalizadas 58
3.4.1.2 - Análise das amostras cristalizadas na forma de pó 60

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3.4.2 – Morfologia e microestrutura da superfície das amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente 62
3.4.3 – Estudo da cinética de cristalização da fase $BaTi(BO_3)_2$ na amostra VSC15-8/9 76
3.4.4 – Cristalização da superfície de amostras vítreas monolíticas com composição VM15-8/9 através da irradiação com um *laser* de CO_2. 79
3.4.5 - Mecanismo de formação da textura com base nas energias de superfície 82

3.5 – Estudo da estrutura a curta distância do sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ em amostras vítreas e amostras cristalizadas a partir da fase vítrea **88**
3.5.1 – Estudo da estrutura local dos átomos de titânio, bário e boro utilizando a técnica de XAS 89
3.5.1.1 – Borda K do átomo de titânio 89
3.5.1.2 – Borda L_{III} do átomo de bário 99
3.5.1.3 – Borda K_{III} do átomo de boro 106

3.6 – Estudo da ordem local das espécies $^{[3]}B$ e $^{[4]}B$ no sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) **112**
3.6.1 – Amostras vítreas 112
3.6.2 – Amostras cristalizadas 121

3.7 – Estudo do sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ por Espectroscopia Vibracional **123**
3.7.1 – Espectroscopia Infravermelho e Raman das Amostras Vítreas 128
3.7.2 – Espectroscopias de Transmissão no Infravermelho e Raman das Amostras Cristalizadas 134

3.8 – Caracterização óptica das amostras monolíticas e amostras na forma de pó **136**
3.8.1 – Medida do índice de refração das amostras vítreas monolíticas 137
3.8.2 – Medida da absorção óptica das amostras vítreas monolíticas 138
3.8.3 – Medidas de Reflectância Difusa 143
3.8.4 – Medida da Geração de Segundo Harmônico (GSH) 146
3.8.4.1 – Medida de GSH nas amostras monolíticas cristalizadas e posteriormente moídas 146
3.8.4.2 – Medida de GSH nas amostras monolíticas com a superfície cristalizada 148

4 – CONCLUSÕES **158**

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **164**

APÊNDICES **174**

A – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente **174**

B – Espectroscopia Raman **175**

C – Espectroscopia de absorção por Raios-X **176**

D – Espectroscopia por ressonância magnética nuclear **181**

E – Geração de segundo harmônico **183**

Lista de Figuras

Figura 1 Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição [4] 2

Figura 2 Figura 2 – Grupos ou unidades superestruturais de boratos: (a) $(BO_3)^{3-}$ (b) anel boroxol $(B_3O_6)^{-3}$; (c) triborato $(B_3O_7)^{-5}$; (d) ditriborato $(B_3O_8)^{-7}$; (e) pentaborato $(B_5O_{10})^{-5}$; (f) tripentaborato $(B_5O_{12})^{-9}$ e (g) $(B_5O_{13})^{-7}$ [15] 7

Figura 3 Representação bidimensional da estrutura do v-B_2O_3: (a) proposto por Zachariasen [16] (b) proposto por Goubeau e Keller [20] 9

Figura 4 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO – B_2O_3 [21] 10

Figura 5 Estrutura do β-BBO (a) plano basal e (b) ao longo do eixo óptico *c* [28] 12

Figura 6 Projeção da estrutura do composto $BaTi(BO_3)_2$ ao longo do plano (010) [44] 18

Figura 7 Curva termogravimétrica do reagente comercial B_2O_3 (Suprapur, 99,8%) cujos eventos térmicos observados estão associados com a perda de água 22

Figura 8 Difratogramas de raios-X das amostras vítreas 23

Figura 9 Curva de temperatura do forno de tratamento térmico com o controlador ajustado para 620°C 24

Figura 10 Evolução temporal da temperatura na posição de menor gradiente do forno de tratamento com o controlador de temperatura ajustado para 620°C 25

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Figura 11 Sistema para cristalização com *laser* de CO_2: (1) *laser* de CO_2, (2, 3, 4 e 5) espelhos, (6) lente, (7 e 8) forno e controlador, (9) câmera CCD 26

Figura 12 Arranjo experimental para medida da GSH: 1) *laser* Nd:YAG (1064 nm); 2) saída do feixe fundamental; 3) filtro RG 715; 4) filtros neutros; 5) espelho dicróico; 6) polarizador; 7) lente; 8) goniômetro; 9) porta amostra; 10) lente; 11) polarizador analisador; 12) espelho dicróico; 13) filtro KG6; 14) monocromador; 15) atenuador de feixe e 16) espelho côncavo para leitura do ângulo de rotação. A distância entre os dois espelhos dicróicos é de 25cm 40

Figura 13 Goniômetro para medida da franja de *Maker*, colocado nesta posição no lugar do goniômetro da Figura 12 41

Figura 14 Espectro de EDX da amostra VM04-8/9 46

Figura 15 Curvas DTA para as amostras com (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1 e as fases cristalinas presentes em cada evento térmico (VP = vidro na forma de pó) 49

Figura 16 Comportamento em função da composição para: (a) temperatura de transição vítrea. (b) diferença entre a temperatura do primeiro pico de cristalização, T_c e T_g 50

Figura 17 Difratogramas dos pós cristalizados não isotermicamente: (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1. O símbolo ◆ indica o pico de intensidade máxima da fase BaB_4O_7 51

Figura 18 Curvas de DTA na região de cristalização para as amostras com granulometria igual a 1 μm e a 1000 μm. (VN = vidro cristalizado não isotermicamente) 55

Figura 19 Difratogramas de raios-X do pó dos monólitos cristalizados isotermicamente, comparadas com as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$, para (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1. (VC = vidro cristalizado) 59

Figura 20 Difratogramas de raios-X das amostras em forma de pó cristalizadas isotermicamente comparadas com as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$. (VP = vidro na forma de pó) 61

Figura 21 Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC04-8/9 ... 62

Figura 22 Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC08-8/9.... 63

Figura 23 Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC08-1/1.... 63

Figura 24 Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC15-8/9 ilustrando os diferentes estágios de cristalização. (a, b, d - e) microscopia eletrônica e (c) microscopia óptica..... 64

Figura 25 Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC16-1/1 ilustrando os diferentes estágios de cristalização..... 65

Figura 26 Difratogramas de raios-X da amostra VSC04-8/9 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 1, 2, 16 e 32 h)..... 68

Figura 27 Difratogramas de raios-X da amostra VSC08-8/9 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 2, 4, 16 e 32 h)..... 68

Figura 28 Difratogramas de raios-X da amostra VSC08-1/1 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 30 min, 1 e 2h)..... 69

Figura 29 Difratogramas de raios-X da amostra VSC15-8/9 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 4, 8, 16 e 32 h)..... 71

Figura 30 Difratogramas de raios-X da amostra VSC16-1/1 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 2, 4, 8, 16 e 32 h)..... 71

Figura 31 Difratogramas de raios-X de pó das amostras de β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ com a indicação dos picos coincidentes nas duas fases..... 72

Figura 32 Micrografias das diferentes regiões utilizadas na identificação das fases por espectroscopia micro-Raman na amostra VSC15-8/9..... 73

Figura 33 Espectros micro-Raman de diferentes regiões do (a) primeiro e (b) segundo estágio de cristalização da amostra VSC15-8/9..... 73

Figura 34 Evolução do grau de orientação dos planos ■ (104) e ● (006) para as amostras (a) VSC04-8/9, (b) VSC08-8/9, (c) VSC08-1/1, (d) VSC15-8/9 e (e) VSC16-1/1..... 75

Figura 35 Número de cristais de $BaTi(BO_3)_2$ por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico..... 77

Figura 36 Diâmetros dos cristais de $BaTi(BO_3)_2$ por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico..... 78

Figura 37 Fração da área cristalizada em função do tempo de tratamento térmico..... 78

Figura 38 Micrografias da superfície da amostra VSL15-8/9 cristalizada utilizando um *laser* de CO_2. (VSL= vidro com a superfície irradiada com *laser*)..... 80

Figura 39 Espectros Raman de um dos cristais presentes na superfície da amostra VSL15-8/9 irradiada pelo *laser* de CO_2..... 81

Figura 40 Difratograma raios-X da amostra VSL15-8/9, irradiada pelo *laser* de CO_2..... 81

Figura 41 Micrografias de MFA para as amostras (a) tratadas em forno VSC15-8/9 e (b) para as amostras irradiadas com *laser* de CO_2 (VSL15-8/9)..... 82

Figura 42 Modelo de casca esférica para a nucleação heterogênea em superfície de vidros [64]..... 83

Figura 43 Dependência do fator $f(\theta)$ com o ângulo de contato e com a energia de adesão β..... 84

Figura 44 Espectro XANES na borda K do Ti^{4+} em três compostos cristalinos..... 91

Figura 45 Relação entre o número de coordenação e a altura e a posição do pico presente na pré-borda de acordo com o trabalho de Farges .. 92

Figura 46 Espectros XANES das amostras vítreas com a fração molar de TiO_2 variando entre 4 e 16 % em mol..... 93

Figura 47 Comparação entre os espectros XANES dos vidros com (a) x_1 = 8 com x_2/x_3 = 8/9 e x_2/x_3 = 1 e (b) x_1 = 15 com x_2/x_3 = 8/9 e x_1 = 16 com x_2/x_3 = 1..... 94

Figura 48 Espectros XANES das amostras vítreas cristalizadas após tratamento térmico a 620°C durante 100hs..... 95

Figura 49 Espectros XANES das amostras cristalizadas contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3 96

Figura 50 Espectros EXAFS das amostras vítreas..... 99

Figura 51 Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 50..... 100

Figura 52 Espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier das amostras contendo diferentes razões BaO/B_2O_3 e a mesma quantidade de TiO_2..... 101

Figura 53 Espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier para as amostras cristalinas em função da quantidade de titânio... 102

Figura 54 Comparação entre as amostras cristalizadas contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3 103

Figura 55 Transformadas de Fourier calculada e comparada com a transformada de Fourier da amostra $BaTi(BO_3)_2$..... 105

Figura 56 Espectros XANES das amostras minerais (*elbaite* e *danburite*) que serviram como referência nas medidas na borda do boro..... 106

Figura 57 Simulação da amostra de *danburite*..... 108

Figura 58 Espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras vítreas 109

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Figura 59 Espectro XANES na borda K do átomo de boro da amostra VD04-8/9 110

Figura 60 Espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras β-BBO cristalizada e β-BBO amorfo 111

Figura 61 Espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras cristalizadas em função da quantidade de titânio e da razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3 111

Figura 62 Espectros de RMN em uma dimensão para a amostra vítrea VD04-8/9 medidos com pulso-eco (linha contínua) e modo FID (linha tracejada) 113

Figura 63 Espectros de RMN em uma dimensão para as três amostras vítreas 114

Figura 64 Espectros de RMN, em duas dimensões, para uma das três amostras vítreas 116

Figura 65 Espectros de RMN experimental e sua simulação para a amostra VD04-8/9 117

Figura 66 Simulação com duas unidades $^{[3]}B$ para amostras com 8% de TiO_2 118

Figura 67 Espectros de RMN em uma dimensão para as amostras cristalizadas e os espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ 121

Figura 68 Modos normais do anel boroxol isolado [18] 124

Figura 69 Espectro de transmitância na região do infravermelho da fase β-BBO. ν_9 (706 cm^{-1}), ν_{10} (952 cm^{-1} e 964 cm^{-1}), ν_{12} (1250 cm^{-1}) e ν_{13} (1441 cm^{-1}) 125

Figura 70 Espectro de transmitância na região do infravermelho da fase $BaTi(BO_3)_2$. ν_1 (1010 cm^{-1}), ν_2 (731 cm^{-1} e 557 cm^{-1}), ν_3 (1215 cm^{-1} e 1246 cm^{-1}) e ν_4 (611 cm^{-1}) são os modos do grupo $(BO_3)^3$ 125

Figura 71 Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *Nordenskiöldine* ($CaSn(BO_3)_2$) que é isoestrutural da fase $BaTi(BO_3)_2$ [76]..... 126

Figura 72 Espectros Raman das fases (a) β-BBO e (b) $BaTi(BO_3)_2$..... 127

Figura 73 Espectros de transmissão na região do infravermelho das amostras vítreas..... 128

Figura 74 Espectros Raman das amostras vítreas monolíticas..... 130

Figura 75 Espectros Raman polarizados para as amostras vítreas. (// polarização paralela e ⊥ polarização perpendicular)..... 132

Figura 76 Fatores de depolarização das amostras vítreas para (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1..... 133

Figura 77 Espectros de transmitância na região média infravermelho das amostras de pós cristalizados. (a) x_2/x_3 = 8/9 e(b) x_2/x_3 = 1..... 135

Figura 78 Espectros Raman das amostras cristalizadas (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1..... 136

Figura 79 Espectros de transmitância das amostras vítreas monolíticas "espessas"..... 139

Figura 80 Coeficiente de absorção das amostras vítreas monolíticas..... 139

Figura 81 Estimativa dos valores dos índices de refração das amostras vítreas a partir das medidas de transmitância, comparadas com os valores obtidos por refratometria (π VM04-8/9, ⊡ VM08-8/9 e ☆ VM08-1/1)..... 141

Figura 82 Espectros de transmitância das amostras vítreas "espessas"..... 142

Figura 83 Curvas $(\alpha E)^2 xE$ para as amostras vítreas monolíticas. As retas são extrapolações lineares usadas para estimar a energia da borda de absorção óptica..... 143

Figura 84 Espectros de reflectância difusa das amostras (a) vítreas e (b) cristalizadas, comparados com os espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$. (VP = vidro na forma de pó e VC = vidro monolítico cristalizado e posteriormente moído)..... 144

Figura 85 Curvas de transmitância das amostras cristalizadas na forma de pó utilizadas na medida da eficiência de GSH em relação a amostra de α-quartzo..... 147

Figura 86 Eficiência de GSH das amostras cristalizadas em relação ao α-quartzo, em função de x_1 para as amostras com x_2/x_3 = 8/9 e x_2/x_3 = 1..... 147

Figura 87 *Loci* de casamento de fase da amostra de referência z-quartzo comparado com a curva teórica $cos^6(\theta)$..... 150

Figura 88 Curvas de transmitância das amostras monolíticas com a superfície cristalizada e da amostra de referência z-quartzo..... 151

Figura 89 Curvas polares $I_{2\omega,amostra}$ x θ das amostras monolíticas com a superfície cristalizada. (a) VSC04-8/9; (b) VSC08-1/1; (c) VSC15-8/9 e(d) VSC16-1/1. (□ ***PP*** e ○ ***PS***)..... 152

Figura 90 Franjas de *Maker* das amostras monolíticas com a superfície cristalizada: (a) VSC04-8/9; (a) VSC08-1/1; (a) VSC15-8/9(a) e VSC16-1/1. (□ ***PP*** e ○ ***PS***)..... 155

Lista de Tabelas

Tabela I	Exemplos de alguns compostos boratos cristalinos [16].....	7
Tabela II	Compostos do sistema BaO – B_2O_3 e seus sistemas cristalinos, R (romboédrico), M (monoclínico), O (ortorrômbico), T (triclínico) e X (não identificado) [22].....	10
Tabela III	Propriedades físicas e estruturais das fases β-BBO e α-BBO [23-28].....	11
Tabela IV	Propriedades ópticas de alguns cristais boratos [30].....	13
Tabela V	Denominação dos vidros e suas respectivas composições nominais.....	21
Tabela VI	Códigos e descrições das amostras utilizadas neste trabalho.	28
Tabela VII	Densidade para as diferentes amostras.....	45
Tabela VIII	Frações molares dos óxidos BaO, B_2O_3 e TiO_2 das amostras estudadas.....	47
Tabela IX	Concentrações dos elementos contaminantes presentes nos vidros preparados neste trabalho (unidade μg/g).....	47
Tabela X	Temperaturas dos eventos térmicos obtidas a partir das curvas de DTA e as fases cristalinas obtidas por DRX. As fases são representadas pelos símbolos θ (β-BBO), ● ($BaTi(BO_3)_2$) e ◆ (BaB_4O_7). A diferença T_c - T_g foi calculada considerando o primeiro pico de cristalização.....	48
Tabela XI	Frações molares das fases identificadas na cristalização não isotérmica das amostras vítreas na forma de pó. (VN = vidro cristalizado não isotermicamente).....	52

USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Tabela XII Valores de δP, T_c, ΔT e $T_c^2/\Delta T$ do primeiro pico de cristalização para amostras com granulação da ordem de 1 μm e de 1000 μm 56

Tabela XIII Parâmetros de rede (a e c), volume da célula unitária (V) e tamanho de cristalito (D_c) das diferentes amostras estudadas 60

Tabela XIV Informações referentes aos espectros XANES das amostras vítreas e das amostras cristalizadas 98

Tabela XV Resultados da simulação do espectro XANES na borda K do átomo de boro de todas as amostras vítreas, cristalizadas e os resultados da fase BaB_2O_4 cristalina e amorfa 112

Tabela XVI Parâmetros calculados a partir dos espectros de 2-D 116

Tabela XVII Parâmetros de interação obtidos por simulação 119

Tabela XVIII Resultado da simulação dos espectros de RMN em 1-D 120

Tabela XIX Contribuições para o espectro dos vidros [80] 129

Tabela XX Índices de refração das amostras vítreas monolíticas para os comprimentos de onda 435,8, 546,1 e 587,6 nm. (VM = vidro monolítico) 137

Tabela XXI Espessura das amostras vítreas monolíticas utilizadas na medida da transmitância 138

Tabela XXII Estimativas das energias da borda de absorção óptica (E_b) e dos comprimentos de onda de corte no ultravioleta (λ_c) das amostras vítreas monolíticas 143

Tabela XXIII Estimativa dos valores do comprimento de onda de corte das amostras vítreas e cristalizadas ($\lambda_{c,R}$ e $E_{b,R}$ foram obtidos a partir das medidas de reflectância, $\lambda_{c,T}$ e $E_{b,T}$ foram obtidos a partir das medidas de transmitância) 145

Tabela XXIV Tempos de tratamento térmico das amostras monolíticas com a superfície cristalizada, caracterizadas por GSH..... 149

Tabela XXV Valores da transmitância das amostras monolíticas com a superfície cristalizada para os comprimentos de onda de 532 e 1064 nm. (***L*** espessura, ***T*** transmitância, η eficiência, ***f*** grau de orientação do plano e d_{ef} coeficiente efetivo de GSH)..... 156

Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo sistemático da obtenção da fase β-BaB_2O_4 (β-BBO) a partir de uma fase vítrea do sistema BaO-B_2O_3-TiO_2. Foram estudadas amostras contendo entre 4 e 16% de TiO_2. A avaliação das propriedades térmicas, estruturais e microestruturais das amostras foi realizada empregando as técnicas de Analise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman, Absorção e Transmissão óptica no Infravermelho, Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). O coeficiente de Geração de Segundo Harmônico (GSH) foi obtido através das medidas do *loci* de casamento de fase e da Franja de Maker.

O estudo do processo de cristalização revelou que em todas as amostras prevaleceu o mecanismo de cristalização superficial. Nas amostras contendo 4 e 8% de TiO_2 foi observada a cristalização da fase β-BBO enquanto que nas amostras contendo 15 e 16% de TiO_2, foi observado que o processo de cristalização se inicia pela fase $BaTi(BO_3)_2$ e que somente após longos tempos de tratamento, a fase β-BBO se torna a fase predominante. A identificação da fase $BaTi(BO_3)_2$ somente foi possível com a utilização da técnica de Espectroscopia Raman. O estudo da estrutura local através das técnicas de XAS e RMN mostrou que a estrutura local ao redor dos átomos de titânio, bário e boro nas amostras cristalizadas é pouco afetada quando a quantidade de TiO_2 passa de 4 para 16%. A análise dos resultados da medida de geração de segundo harmônico mostrou que nas amostras contendo uma camada da superfície cristalizada, o valor do coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) é equivalente ao do quartzo monocristalino e na amostra contendo 16% de TiO_2, corresponde a 70% do valor observado na fase β-BBO em sua forma monocristalina.

Abstract

This work consists of a systematic study of the β-BaB_2O_4 (β-BBO) crystalline phase obtained from the BaO-B_2O_3-TiO_2 glass system containing amounts of titanium varying from 4 to 16 mol%. The thermal, structural and microstructural properties of the samples were evaluated by the following techniques: Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy, Infrared Optical Absorption Spectroscopy, X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The Second Harmonic Generation (SHG) coefficient (d_{ef}) was obtained from the phase matching Loci and Maker fringe curves.

A study of the crystallization process revealed that the surface crystallization mechanism predominated in each of the samples. Only the β-BBO phase was observed in the samples containing 4 and 8 mol% of TiO_2. However, in the samples containing 15 and 16 mol% of TiO_2, crystallization of the $BaTi(BO_3)_2$ occurred first and was followed by crystallization of the β-BBO phase, which subsequently became the main phase as the period of heat treatment increased. The identification of the $BaTi(BO_3)_2$ phase in the early stage of the crystallization process was only possible by using the Raman spectroscopy technique. Based on the results obtained from the XAS and NMR techniques, it was found that the increasing the titanium concentration does not affect significantly the short-range order around Ti, Ba and B atoms.

An analysis of the SHG data obtained from the crystallized surface of the glassy samples indicated that the SHG coefficient, d_{ef}, was comparable to that of the z-quartz monocrystalline sample and, in the sample containing 16 mol% of TiO_2, it corresponded to 70% of the value observed for the monocrystalline β-BBO sample.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

1 – Introdução

1.1 – Materiais vítreos e cristalinos e suas associações

A estrutura de materiais sólidos pode apresentar ordenamento dos átomos em três escalas de comprimento: ordem local ou de curto alcance (0,5 nm); ordem de médio alcance (0,5 – 1,5 nm) e ordem de longo alcance (>1,5 nm) [1,2]. Os materiais podem ser classificados em cristalinos ou amorfos dependendo, respectivamente, da presença ou ausência da ordem estrutural de longo alcance. Nos materiais cristalinos, a estrutura é caracterizada pela existência de uma cela unitária e pelo fato de ser possível através de uma operação de simetria, gerar a estrutura de longo alcance. A ordem local é caracterizada por unidades estruturais dentro da cela unitária enquanto a ordem de médio alcance é caracterizada pela própria cela unitária. A existência de ordem de longo alcance gera anisotropia espacial em escala macroscópica e picos de Bragg estreitos no padrão de difração de raios-X. Devido a existência de operações de simetria, a identificação completa da estrutura cristalina pode na maioria dos casos ser realizada utilizando informações da posição dos átomos dentro da cela unitária. O mesmo já não ocorre para materiais amorfos. A ausência da ordem de longo alcance gera isotropia em escala macroscópica e a utilização da difratometria de raios-X na análise estrutural não fornece informações que permitam a identificação da estrutura de forma unívoca. Entretanto, a estrutura dos materiais amorfos apresenta ordem local e pode apresentar ordem de médio alcance [3].

Dentro da classe dos materiais amorfos estão os vidros, cuja característica peculiar é de apresentar o fenômeno de transição vítrea, que se caracteriza por uma variação contínua das variáveis termodinâmicas extensivas em função da temperatura, tais como o volume (*V*), a entropia (*S*) ou a entalpia (*H*).

A Figura 1 ilustra a diferença da variação de volume em função da temperatura entre um vidro e um cristal de mesma composição química.

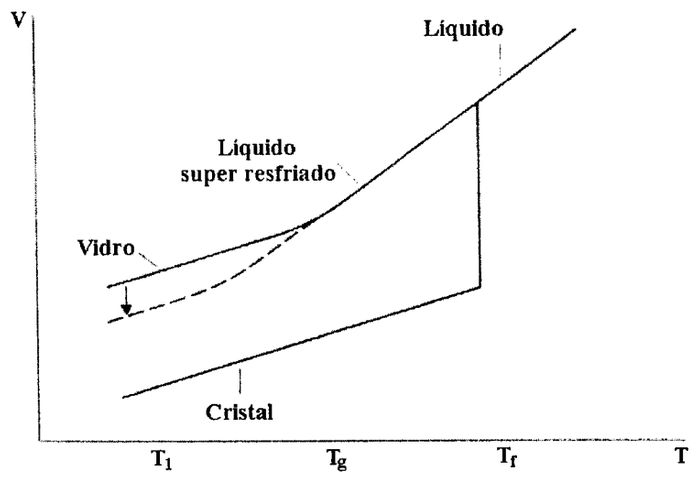


Figura 1 – Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição [4].

Partindo do material na forma de um líquido, duas transições podem ocorrer: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro. A medida que a temperatura diminui, o volume decresce. Se a taxa de resfriamento for lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão denominada T_f. Neste momento, o volume passa por uma variação abrupta e a medida que a temperatura diminui, observa-se um decréscimo linear do volume. Temos então neste caso uma transição líquido/cristal. Entretanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorre em T_f, sendo o material classificado como um líquido super-

resfriado. A medida que a temperatura diminui, observa-se um aumento contínuo da viscosidade e em uma determinada temperatura, denominada de T_g, chamada de temperatura de transição vítrea ou de transformação vítrea, o líquido apresenta uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} poise. Neste momento, ocorre uma mudança de fase que é representada no esquema da Figura 1, por uma alteração significativa da inclinação da reta. A partir deste ponto, ela passa a ser quase paralela a reta de contração do volume do material em sua forma cristalina. O valor da temperatura de transição T_g varia com a taxa de resfriamento, sendo que um resfriamento rápido do material, desloca T_g para temperaturas maiores enquanto que um resfriamento mais lento, desloca T_g para temperaturas menores. A linha pontilhada, mostrada na Figura 1, ilustra a formação de um vidro com taxa de resfriamento menor que a taxa do vidro representado pela linha contínua, ilustrando a dependência de T_g com o processo térmico de obtenção do vidro. Por esse motivo, é apropriado falar em um intervalo de transição vítrea.

O material cristalino é caracterizado por um estado de equilíbrio termodinamicamente estável enquanto que o vidro é caracterizado por um estado metaestável possuindo assim uma energia interna maior do que a do material cristalino. Para uma mesma temperatura T_1, Figura 1, observa-se que o volume do material cristalino é menor do que o do vidro, ilustrando a metaestabilidade do vidro [4].

O fenômeno da devitrificação ou cristalização é uma transformação de fase que ocorre nos vidros quando estes são submetidos a temperaturas acima da T_g e menores que T_f. A devitrificação é o resultado do processo de nucleação de cristais seguido de seu crescimento. Os núcleos podem ser formados a partir de fragmentos sólidos de impurezas gerando a nucleação denominada heterogênea. Quando não há

influência de impurezas, a nucleação é denominada homogênea, ocorrendo aleatoriamente com igual probabilidade em todos os pontos do vidro. A nucleação pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do vidro. A cristalização superficial é mais eficiente quando não existem agentes nucleantes no volume. A cristalização superficial ocorre principalmente por nucleação heterogênea cujos núcleos são gerados no processo de preparação da superfície do vidro, como por exemplo, através de contaminação da superfície [5].

O processo de devitrificação pode ser utilizado na obtenção de materiais contendo uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas associadas. Quando os cristais estão dispersos no volume da matriz vítrea, o material é denominado uma **vitrocerâmica** [6]. Quando a cristalização ocorre apenas na superfície formando uma camada cristalizada, o material é denominado **vidro com a superfície cristalizada** [7].

A distribuição espacial e a de tamanho dos cristais nas vitrocerâmicas e em vidros com a superfície cristalizada definem a morfologia, enquanto que as diferentes fases cristalinas presentes e a fase vítrea remanescente constituem a microestrutura. O processo de cristalização depende da composição química do vidro e das condições térmicas da devitrificação como a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de tratamento térmico. Com relação a distribuição espacial, os cristais podem se orientar aleatoriamente ou se orientar segundo um ou mais planos cristalográficos. A orientação dos cristais define a propriedade de textura que por sua vez define a simetria do meio material. Por meio do difratograma de raios-X de um material, é possível observar e acompanhar o processo de texturização em função da variação da intensidade dos picos de difração. O processo de texturização pode ser favorecido em

certas fases cristalinas devido à anisotropia ou a alta densidade atômica em planos cristalográficos particulares [8].

As propriedades físicas de uma vitrocerâmica ou de um vidro com a superfície cristalizada resultam da combinação das propriedades da fase vítrea e das propriedades das fases cristalinas. Além da composição química, a microestrutura também influencia as propriedades físicas do material. O processo de cristalização e a existência de textura podem conferir aos materiais propriedades físicas e químicas anteriormente não presentes quando do seu estado amorfo. Propriedades térmicas, elétricas e ópticas podem então ser exploradas fazendo com que estes materiais apresentem uma larga gama de aplicações de importância tecnológica [9].

Em aplicações em óptica, uma das propriedades mais importantes que o material deve apresentar é a transparência uma vez que, muitos dispositivos ópticos como filtros, placas de retardo e dobradores de freqüência, funcionam por transmissão da luz. Para que uma vitrocerâmica ou um vidro com a superfície cristalizada seja transparente numa dada região do espectro eletromagnético, é necessário que sua composição química apresente uma baixa absorção óptica e o espalhamento de luz por grãos cristalinos seja mínimo. A redução do espalhamento de luz é obtida quando o índice de refração da fase cristalina é muito próximo do índice de refração da fase vítrea e a fase cristalina apresente uma birrefringência reduzida. O espalhamento de luz também é reduzido quando o tamanho médio dos cristais é muito menor do que o comprimento de onda da luz. O espalhamento da luz depende da composição e da microestrutura da amostra sendo mais difícil de ser controlado do que a absorção óptica. A presença de textura pode otimizar algumas propriedades ópticas dos materiais, principalmente aquelas de natureza tensorial, como as que resultam das susceptibilidades dielétricas [10-12].

O estudo da cinética do processo de devitrificação é uma importante etapa no processo de preparação controlada de vitrocerâmicas e vidros com a superfície cristalizada exibindo propriedades com potencial de aplicação tecnológica.

1.2 – Compostos boratos vítreos e cristalinos

A estrutura de compostos boratos vítreos ou cristalinos pode apresentar o átomo de boro com coordenação 3 ou 4. O átomo de boro forma grupos aniônicos podendo estar coordenado por 3 ou 4 átomos de oxigênio e formando os grupos $(BO_3)^{-3}$ e $(BO_4)^{-5}$. O grupo aniônico $(BO_3)^{-3}$ é triangular e plano enquanto o grupo $(BO_4)^{-5}$ é tetraédrico. Nestes grupos, cada átomo de oxigênio só efetua uma ligação covalente com o átomo de boro central podendo também se ligar a outros átomos de boro. Em razão disso, é possível formar grupos complexos a partir da conexão de vários grupos $(BO_3)^{-3}$ ou $(BO_4)^{-5}$ como, por exemplo, anéis e cadeias lineares. A Figura 2 ilustra alguns grupos aniônicos formados a partir da conexão dos grupos $(BO_3)^{-3}$ e $(BO_4)^{-5}$ denominados de unidades superestruturais [13].

Os vidros boratos podem apresentar uma estrutura contendo as unidades $(BO_3)^{-3}$ e $(BO_4)^{-5}$ ou as unidades superestruturais da Figura 2 em diferentes proporções dependendo da presença de elementos modificadores da rede ou elementos intermediários [14].

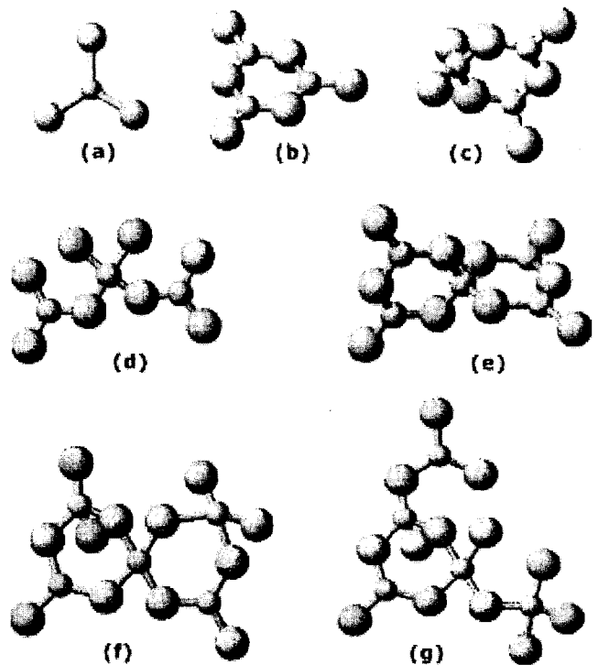


Figura 2 – Grupos ou unidades superestruturais de boratos: (a) $(BO_3)^{3-}$ (b) anel boroxol $(B_3O_6)^{-3}$; (c) triborato $(B_3O_7)^{-5}$; (d) ditriborato $(B_3O_8)^{-7}$; (e) pentaborato $(B_5O_{10})^{-5}$; (f) tripentaborato $(B_5O_{12})^{-9}$ e (g) $(B_5O_{13})^{-7}$ [15].

A capacidade que o boro tem de formar grupos aniônicos complexos com o oxigênio pode dar origem a diversos compostos com estruturas similares aos silicatos apresentando o grupo aniônico isolado (nesoboratos) ou aos pares (soroboratos), formando cadeias lineares (inoboratos), planos (filoboratos) ou estruturas tridimensionais (tectoboratos) [16]. A Tabela I apresenta alguns compostos boratos cristalinos e como os grupos aniônicos se organizam em sua estrutura.

Tabela I – Exemplos de alguns compostos boratos cristalinos [16].

Nesoborato	**Soroborato**	**Inoborato**	**Filoborato**	**Tectoborato**
$MgAlBO_4$	$Mg_2B_2O_5$	CaB_2O_4	$CaB_3O_5(OH)$	B_2O_3
$CaSn(BO_3)_2$	$Li_2B_4O_7$	$Na_4B_{10}O_{17.7}H2O$	$SrB_8O_{11}(OH)_4$	$CaAlB_3O_7$

As propriedades ópticas nos sistemas borato estão relacionadas ao grupo aniônico presente e como esses grupos estão conectados uns aos outros. As propriedades ópticas lineares e não lineares nos boratos são conseqüência da alta polarizabilidade desses grupos, que possuem orbitais conjugados do tipo π formados principalmente devido a diferença de tamanho entre os íons B^{+3} (0,15 Å para coordenação 3 e 0,25 Å para coordenação 4) e O^{-2} (1,21 Å) e pela carga nuclear do B^{+3} que fica pouco blindada depois de sua hibridização [17]. Devido sua estrutura hexagonal plana, o grupo $(B_3O_6)^{-3}$ possui polarizabilidade óptica maior do que os grupos triborato $(B_3O_7)^{-5}$ e $(BO_3)^{-3}$ [18].

O composto borato de composição química mais simples é o óxido de boro (B_2O_3) e pode ser obtido na fase cristalina ou vítrea. O primeiro modelo da estrutura do óxido de boro vítreo (v-B_2O_3) foi proposto por Zachariasen [19]. Segundo esse modelo, a estrutura do v-B_2O_3 é constituída por unidades estruturais $(BO_3)^{-3}$ orientadas aleatoriamente no espaço e interconectadas pelos três vértices formando uma rede tridimensional e contínua. Goubeau e Keller [20] propuseram a existência de unidades estruturais do tipo anel de boroxol $(B_3O_6)^{-3}$ em vidro de composição B_2O_3, conforme ilustrada na Figura 2. Este anel é composto por três unidades $(BO_3)^{-3}$ interconectadas pelos vértices formando um anel hexagonal plano. Nesse modelo, a rede é aleatória e contínua. As Figuras 3(a) e 3(b) apresentam respectivamente representações bidimensionais das estruturas do composto v-B_2O_3 segundo os modelos propostos por Zachariasen e Goubeau e Keller. Apesar de não haver na literatura um consenso quanto a proporção entre estas unidades estruturais, o modelo do v-B_2O_3 com anéis boroxol e unidades $(BO_3)^{-3}$ é considerado em muitos trabalhos [14].

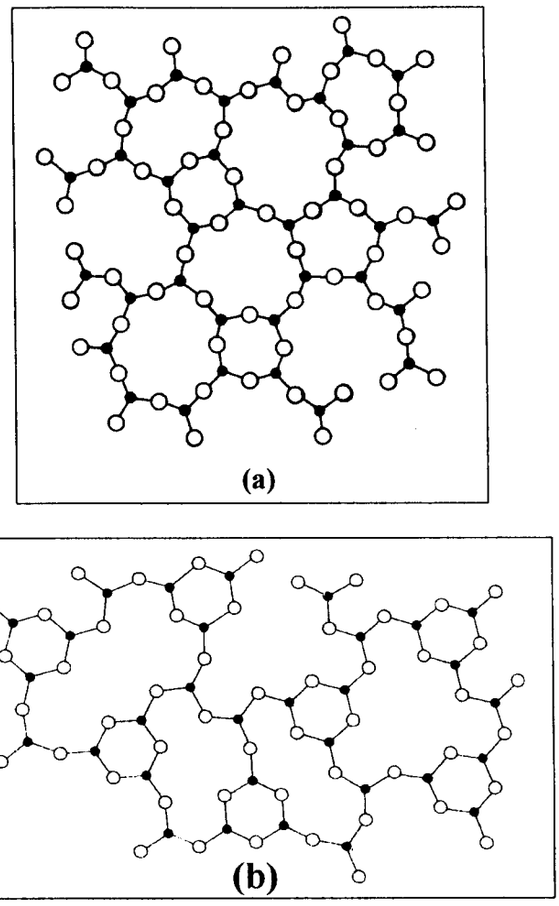


Figura 3 – Representação bidimensional da estrutura do v-B_2O_3: (a) proposto por Zachariasen [16] (b) proposto por Goubeau e Keller [20].

1.3 – O sistema BaO – B_2O_3

De acordo com a literatura, o sistema BaO–B_2O_3 apresenta um intervalo de imiscibilidade de 1,6 até 30,2% em mol de BaO no intervalo de temperatura de 868 a 1.100°C e possibilita a obtenção de fases vítreas no intervalo de 17 a 44% em mol de BaO. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário BaO – B_2O_3 está ilustrado na Figura 4. Para a fração molar de 50% de BaO ocorre a formação do composto BaB_2O_4, que tem fusão congruente a 1095°C e é a fase primária para composições de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

56 a 78% em mol de BaO [21]. A Tabela II contém a fórmula de alguns compostos cristalinos que podem se formar neste intervalo de composições [22].

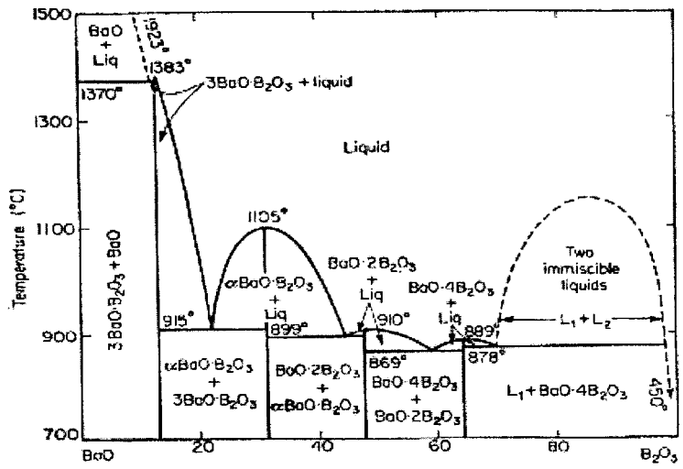


Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO – B_2O_3 [21].

Tabela II – Compostos do sistema BaO – B_2O_3 e seus sistemas cristalinos, R (romboédrico), M (monoclínico), O (ortorrômbico), T (triclínico) e X (não identificado) [22].

BaB_2O_4	$Ba_2B_2O_5$	$Ba_3B_2O_6$	$Ba_4B_2O_7$	BaB_4O_7	BaB_8O_{13}	$Ba_2B_{10}O_{17}$
R, X e M	M	O e X	X	M	T e O	X

O composto BaB_2O_4 é polimórfico e apresenta três fases cristalinas: α; β e γ. A fase γ-BaB_2O_4 é um inoborato, ou seja, sua estrutura cristalina tem cadeias lineares de $(B_3O_7)^{-5}$ sendo observada em temperaturas inferiores a 570°C. A estrutura cristalina das fases α-BaB_2O_4 e β-BaB_2O_4 são do tipo nesoborato apresentando planos contendo o grupo aniônico $(B_3O_6)^{-3}$ intercalados por planos contendo apenas o cátion Ba^{+2} perpendiculares ao eixo c. A principal diferença entre estas duas fases é a ausência de simetria de inversão na estrutura da fase β-BaB_2O_4 e a presença na fase

α-BaB_2O_4. A fase β-BaB_2O_4 se transforma na fase α-BaB_2O_4 em uma temperatura de aproximadamente 925°C. A Tabela III contém as principais diferenças entre as propriedades estruturais e físicas das fases α-BaB_2O_4 e β-BaB_2O_4 [23-28].

Tabela III – Propriedades estruturais e físicas das fases β-BBO e α-BBO [23-28].

Propriedades	**β-BBO**	**α-BBO**
Estrutura cristalina	Romboédrico C_{3v} *(R3c)*	Romboédrico D_{3d} *(R-3c)*
Parâmetros de célula	$a = b = 12{,}532$ Å $c = 12{,}717$ Å $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	$a = b = 7{,}235$ Å $c = 39{,}192$ Å $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$
Fórmula/célula	*6*	*18*
Densidade	*3,849 g/cm³*	*3,751 g/cm³*
Intervalo de transmissão	*189 – 3500 nm*	*189 – 3500 nm*
Índice de refração (n_o índice ordinário). n_e índice extraordinário ($\Delta n = n_o - n_e$)	$n_o = 1{,}67493$ $n_e = 1{,}55552$ $\Delta n = 0.11941$	$n_o = 1{,}67776$ $n_e = 1{,}5359$ $\Delta n = 0.1417$

A fase que não apresenta simetria de inversão β-BaB_2O_4 é denominada de β-BBO. A estrutura apresentada na Figura 5 (a) mostra o plano basal contendo apenas anéis de boroxol na proporção de 2 anéis para cada 3 cátions Ba^{2+}. Os cátions Ba^{2+} ocupam dois sítios distintos, sendo que em um deles o átomo de bário encontra-se coordenado por 6 átomos de oxigênio e no outro por 9 átomos de oxigênio. O átomo de boro encontra-se coordenado por 3 átomos de oxigênio [23]. A Figura 5 (b) mostra a estrutura ao longo do eixo óptico ***c*** [28].

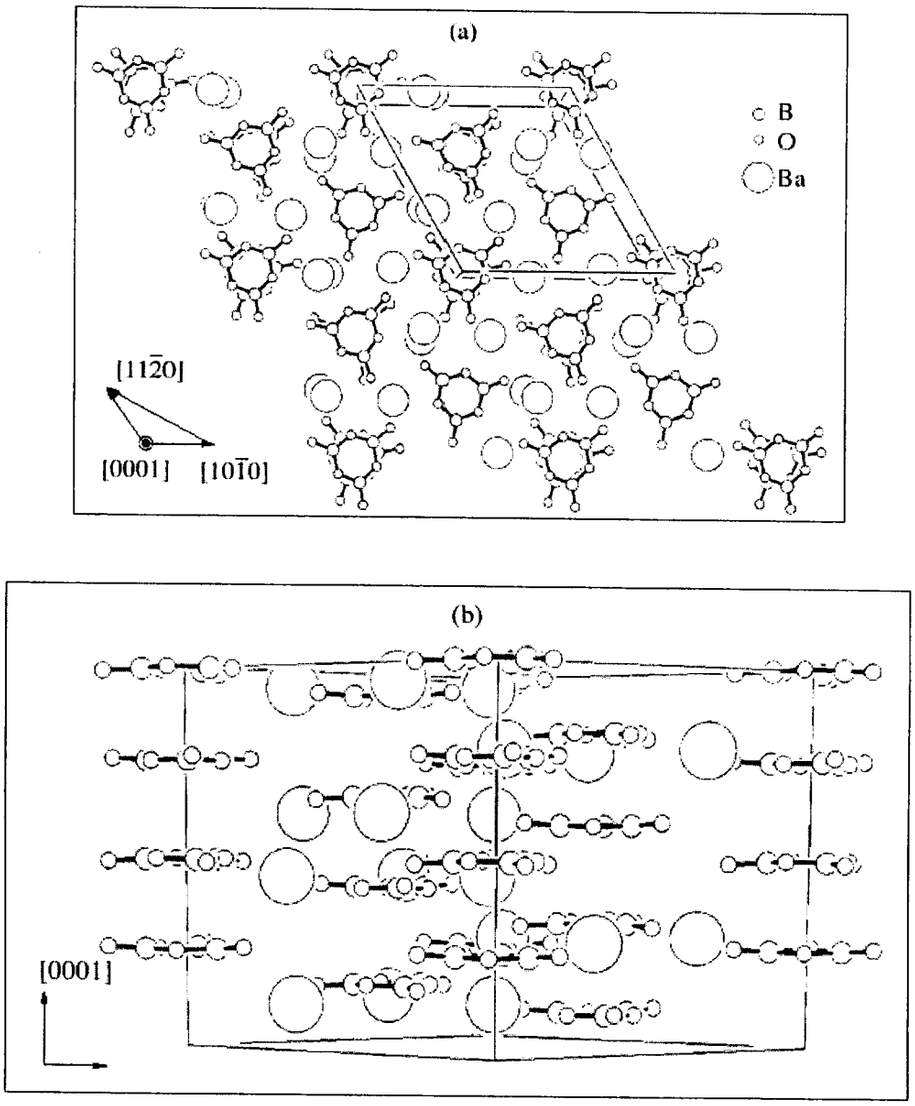


Figura 5 – Estrutura da fase β-BBO: (a) plano basal e (b) ao longo do eixo óptico ***c*** [28].

Em óptica, a principal aplicação dos cristais boratos é na geração de radiação *laser* nas regiões verde e ultravioleta do espectro eletromagnético [29, 30]. A Tabela IV contem uma lista de cristais boratos que foram desenvolvidos após o aparecimento da fase β-BBO e que apresentam propriedades ópticas não lineares evidenciadas. Outras famílias de cristais boratos a base de íons lantanídeos (Ln), com

relevada importância em óptica, são os cristais cujas fórmulas são $LnCa_4O(BO_3)_3$ e $LnAl_3(BO_3)_4$ [29, 30].

Tabela IV – Propriedades ópticas de alguns cristais boratos [30].

Fase cristalina	**Intervalo de transparência (nm)**	**Coeficiente não linear (pm/V)**	***Δn***	**Grupo aniônico**
β-BBO	190 – 3300	$d_{11} = 1,844$	0,12 (1064 nm)	$(B_3O_6)^{-3}$
LBO (LiB_3O_5)	160 – 2600	$d_{32} = 1,13$	0,04 (1064 nm)	$(B_3O_7)^{-5}$
CBO (CsB_3O_5)	167 – 3400	$d_{14} = 0,863$	0,053 (1064 nm)	$(B_3O_7)^{-5}$
KBBF ($KBe_2BO_3F_2$)	155 – 3660	$d_{11} = 0,8$	~ 0,072 (589 nm)	$(BO_3)^{-3}$
SBBO ($Sr_2Be_2BO_7$)	155 – 3780	$d_{15} = 2$	~ 0,062 (589 nm)	$(BO_3)^{-3}$
(CLBO) $CsLiB_6O_{10}$	180 – 2750	$d_{36} = 0,95$	0,050 (1064 nm)	$(B_3O_7)^{-5}$

1.4 – O sistema BaO – B_2O_3 – TiO_2

Os metais de transição apresentam diferentes estados de valência e para uma mesma valência diferentes número de coordenação. Em função disso, estes elementos podem se comportar como agentes nucleantes na cristalização de vidros. Em particular, o composto TiO_2 é muito utilizado como agente nucleante. Contudo, dependendo do sistema vítreo, este óxido também pode se comportar como um formador de rede [31, 32].

Não encontrou na literatura um estudo completo sobre o domínio vítreo e o diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO – B_2O_3 – TiO_2. Os trabalhos que já

foram publicados na literatura tiveram como objetivo comum a determinação da função do composto TiO_2 na cinética de cristalização, na formação das diferentes fases cristalizadas durante o processo de devitrificação e no efeito na estrutura dos vidros. A principal diferença entre esses trabalhos foi a região de composição escolhida a ser estudada. Descrever-se-á a seguir uma revisão bibliográfica resumida dos trabalhos mais importantes sobre o sistema $BaO - B_2O_3 - TiO_2$.

Bhargava *et alli* [33] investigaram as unidades estruturais presentes no vidro com base nas mudanças dos espectros Raman e Infravermelho (IR) em função da composição. Foram investigadas as seguintes composições $xBaO - yTiO_2 - zB_2O_3$ (y = 0 e x/z = 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:65 e 46:64); (y = 10 e x /y = 20:70, 25:75, 30:60, 35:55, 40:50 e 45:45); (y = 20 e x /z = 30:50, 35:45, 40:40 e 50:30); (y = 30 e x/z = 30:40, 35: 35, 40:30, 45:25 e 50:20) e (y = 35 e x/z = 30:35, 35:30. 40:25 e 45:20). Foi observado que a adição de BaO e TiO_2 levou a mudanças na coordenação do boro e no número de oxigênios não ponteantes, o que justificaria o efeito de anomalia do boro observado nestas composições.

Fahmy *et alli* [34] investigaram o papel do TiO_2 como um agente nucleante no sistema vítreo $(BaO.4B_2O_3)_{1-x}.(TiO_2)_x$ com x = 0, 2 e 10. As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e de difração de elétrons (DRE) foram utilizadas para identificar a fase cristalina precipitada. De acordo com os autores, a separação em duas fases vítreas imiscíveis foi a causa da cristalização com adição de TiO_2. As fases cristalizadas foram identificadas como sendo Ba_2TiO_4, $BaTiO_3$ e BaB_2O_4. Os autores concluíram que a adição do TiO_2 reduz o tempo e a temperatura de cristalização necessária para a obtenção de uma vitrocerâmica. Além disso, foi observado que a adição de TiO_2 aumenta a tendência a cristalização em vidros com estas composições.

Bhargava *et alli* [35] utilizaram as mesmas composições apresentadas na referência 1, complementadas com as composições (y = 25, x/z = 30:45, 35:40, 40:35 45:30 e 50:25) e (y = 40 e x/z = 40:20, y = 45 e x : z = 35:20 e y = 50 e x/z = 35:15). Foram estudados os eventos térmicos que ocorrem nestas composições por análise térmica diferencial (DTA) e o comportamento anômalo da cristalização. As fases cristalizadas em cada composição foram identificadas por DRX.

Kashif *et alli* [36] prepararam vidros com adição de metais de transição conforme a composição $(35\text{-}x)BaO.65B_2O_3.xM_zO_y$ em que M_zO_y = MnO, Fe_2O_3, CuO, TiO_2 ou ZnO sendo x = 0 e 5. Estudaram o efeito destes vidros sobre a temperatura de transição e o calor específico usando a técnica de DTA. O espectro IR dos vidros foram medidos para obter informações quanto a estrutura.

Kusumoto *et alli* [37] prepararam partículas de titanato de bário pela cristalização de vidros com composição em torno de $5BaO\text{-}TiO_2\text{-}B_2O_3$. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da composição do vidro e as condições de cristalização (temperatura e tempo) sobre as características dos cristais precipitados utilizando as técnicas de DRX, DTA e MET.

Ding *et alli* [38] utilizaram um tratamento por ultrasom para intensificar a cristalização superficial do vidro de composição $40BaO - 45B_2O_3 - 15TiO_2$. O tratamento constou da imersão de amostras vítreas em uma suspensão aquosa de partículas de BBO seguido de tratamento por ultrasom. Foi observado o aumento da nucleação pela modificação da superfície e como conseqüência a intensificação da cristalização quando comparada com amostras não tratadas. As amostras apresentaram textura e a fase obtida foi a fase β-BBO. Foram observados sinais de geração de segundo harmônico (SHG) utilizando um *laser* de Ti:safira operando em 830 nm.

Terashima *et alli* [39] estudaram a estrutura e propriedades ópticas lineares e não lineares de vidros com composição $xBaO.yTiO_2.(100-x-y)B_2O_3$ (y = 0, x = 0, 20, 30 e 40); (x = 35, y = 10, 20, 30 40, 50 e 55) (x = y = 20, 25, 30, 35 e 40). A caracterização estrutural foi feita por espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear (RMN) do ^{11}B. A partir das medidas de espectroscopia Raman, foi identificada a presença de íons Ti^{+4} com coordenação 4, 5 e 6 sendo que prevalece a coordenação 4. Os dados de RMN foram utilizados para calcular a fração de grupos BO_4 com o aumento de ***x***. Foi observado que o número de grupos BO_4 aumenta, enquanto com o aumento de ***y***, este número diminui. Foi observado que a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem ($\chi^{(3)}$) aumenta com a adição do TiO_2 tendo sido interpretada em termos de contribuição do orbital ***d*** vazio. A energia da borda de absorção óptica e o índice de refração aumentam com o aumento da quantidade de TiO_2.

Pernice *et alli* [40] estudaram a estrutura e a cristalização não isotérmica de vidros com composição $(50 - x/2)BaO.\ (50 - x/2)B_2O_3.xTiO_2$ com x = 4, 8 e 16, utilizando as técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), DTA e DRX. De acordo com este trabalho, o óxido de titânio atuou como um formador vítreo gerando uma estrutura mais polimerizada aumentando a estabilidade vítrea com respeito a devitrificação. Dependendo da quantidade de TiO_2 na composição do vidro e da área superficial específica da amostra, a cristalização não isotérmica dos vidros estudados ocorreu em uma ou mais etapas. A cristalização superficial mostrou ser dominante para todos os vidros. A cristalização nos vidros investigados levou a formação de microcristais de β-BBO como fase principal em amostras com x = 4 e 8, sendo que para a composição x = 16, a fase $BaTi(BO_3)_2$ também foi observada.

Aronne *et alli* [41] estudaram as mesmas composições e utilizaram as mesmas técnicas do trabalho descrito na referência 35. Os autores complementaram o trabalho desenvolvido por Fahmy *et alli* observando a presença da fase BaB_4O_7 para a composição x = 16.

Clayden *et alli* [42] complementam os trabalhos descritos nas referências 41 e 42 acrescentando amostras de composição $(50 - x/2)BaO.(50 - x/2)B_2O_3.\ xSiO_2$ com x = 4, 8 e 16. Usando a técnica de RMN para estudar a ordem de curto alcance do elemento ^{11}B em matriz vítrea, verificou-se a presença do boro trigonal e tetragonal. A variação na fração de unidades BO_4 em função da quantidade de TiO_2 tem um comportamento que reflete uma função dual para o TiO_2 neste sistema vítreo, apresentando-se como formador ou modificador da rede.

Cerchez *et alli* [43] estudaram o sistema BaO - B_2O_3 - TiO_2 numa região de composição em que todas as fases cristalizadas contém Ba e Ti, como por exemplo $BaTiO_3$, $Ba_2Ti_2B_2O_9$, $BaTi(BO_3)_2$ e $BaTi_4O_9$. A fases foram identificadas por DRX e as propriedades dielétricas das amostras foram investigadas.

Zhang *et alli* [44] investigaram as diferentes fases cristalinas do sistema BaO - B_2O_3 - TiO_2 e mais particularmente, a estrutura cristalina do composto $BaTi(BO_3)_2$ por meio da técnica de DRX com refinamento de Rietveld. De acordo com estes autores, o diagrama de fase deste sistema consiste de 15 regiões de fase ternária, sendo 11 compostos binários e 2 compostos ternários. O composto ternário $BaTi(BO_3)_2$ é isoestrutural da fase $CaMg(CO_3)_2$ [45]. O refinamento estrutural mostrou que o sistema é romboédrico com grupo espacial R-3. Os parâmetros de rede obtidos foram a = 5,0205(2) e c = 16,3844(1) Å. A Figura 6 ilustra a projeção estrutural do composto $BaTi(BO_3)_2$ ao longo do plano (010).

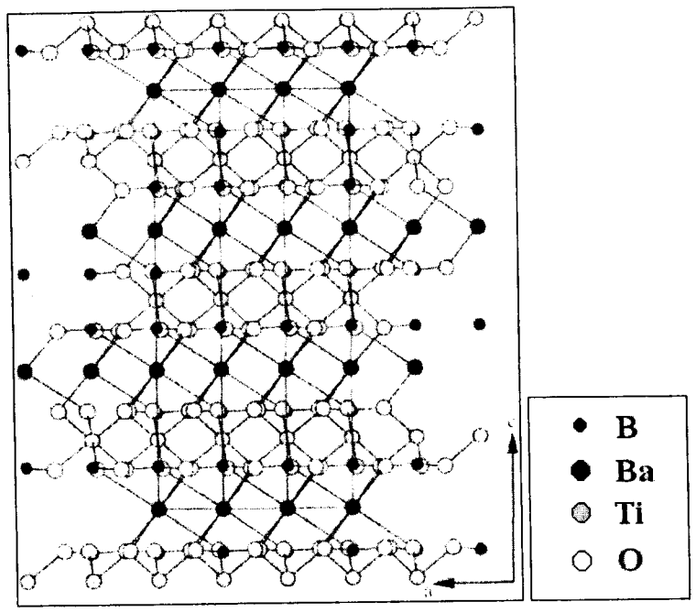


Figura 6 – Projeção da estrutura do composto $BaTi(BO_3)_2$ ao longo do plano (010) [44].

1.5 – Motivação e objetivos do trabalho

Conforme foi descrito nesta introdução, o estudo da fase β-BBO têm atraído grande interesse científico e tecnológico por exibir importantes propriedades de óptica não linear [25, 26]. Inicialmente, este composto foi produzido na forma de monocristais [24] e mais recentemente, na forma de filmes finos [46] e a partir da cristalização controlada de uma fase vítrea [47]. A vantagem da preparação desta fase na forma de filmes finos e na forma de vidros cristalizados é o baixo custo e a possibilidade de sua utilização em novas tecnologias.

Este trabalho focou um estudo detalhado da obtenção e caracterização da fase β-BBO a partir da cristalização de uma fase vítrea do sistema BaO-B_2O_3-TiO_2. Apesar de existirem diversos trabalhos na literatura tratando da obtenção da fase β-BBO a partir deste sistema, não encontramos um trabalho sistemático que fizesse a descrição de forma detalhada do processo e da cinética de cristalização desta fase a

partir deste sistema ternário. Alguns trabalhos mostraram que o efeito da textura na cristalização desta fase somente pode ser observado se um tratamento por ultrasom for realizado na superfície da amostra com a deposição de partículas da própria fase β-BBO [38]. Por outro lado, outros trabalhos que estudaram o processo de cristalização da fase β-BBO a partir deste sistema, não apresentaram nenhum resultado quanto a microestrutura presente nestas amostras e como esta era afetada pelo aumento da quantidade de titânio ou pela variação da razão BaO/B_2O_3.

Neste contexto, a proposta do presente trabalho foi de caracterizar o processo de cristalização da fase β-BBO a partir do sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ de uma forma bem detalhada com a finalidade de contribuir com os resultados já apresentados na literatura e elucidar alguns aspectos ainda controversos. Para isso, foram preparadas 5 amostras com diferentes composições vítreas que foram submetidas a um processo de cristalização. As diferentes fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através de diferentes técnicas de caracterização. A cinética de cristalização foi estudada em uma dessas amostras. Um estudo da estrutura local foi realizado em amostras vítreas e em amostras totalmente cristalizadas utilizando as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). As propriedades ópticas das amostras foram medidas e o efeito da adição de TiO_2 nas propriedades de Geração de Segundo Harmônico (GSH) foi analisado.

Após uma introdução (Capítulo 1) onde foram considerados os aspectos mais relevantes do material envolvido e do sistema a ser estudado, o Capítulo 2 apresenta as informações referentes a preparação das amostras vítreas e cristalizadas, bem como as técnicas de caracterização que foram utilizadas ao longo deste trabalho. O Capítulo 3 apresenta os resultados obtidos e as discussões originadas da análise

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

destes resultados. O Capítulo 4 apresenta as conclusões obtidas deste trabalho. Finalmente, em Anexo, descreve-se algumas informações em relação as técnicas de caracterização que foram utilizadas durante a realização deste trabalho.

2 – Materiais e Métodos

2.1 – Preparação das amostras

Os vidros estudados neste trabalho foram preparados pela fusão da mistura dos compostos precursores TiO_2, $BaCO_3$ e B_2O_3 em cadinho de platina utilizando um forno resistivo. As composições preparadas apresentadas na Tabela V foram identificadas com códigos que serão adotados durante a apresentação dos resultados para identificar cada vidro com relação as suas respectivas frações molares de TiO_2, BaO e B_2O_3.

Tabela V – Denominação dos vidros e suas respectivas composições nominais.

Denominação do vidro ($Vx_1 - x_2/x_3$)	**x_1 (fração molar de TiO_2)**	**x_2 (fração molar de BaO)**	**x_3 (fração molar de B_2O_3)**
V04 – 8/9	4%	45,18%	50,82%
V08 – 8/9	8%	43,30	48,70
V08 – 1/1	8%	46%	46%
V15 – 8/9	15%	40%	45%
V16 – 1/1	16%	42%	42%

Os compostos comerciais utilizados na preparação dos vidros foram TiO_2 (*Merck*, 99%), $BaCO_3$ (*Riedel – de Haën*, 99%) e B_2O_3 (*Suprapur*, 99,8%). Como mostra a análise termogravimétrica apresentada na Figura 7, o composto B_2O_3 utilizado apresentou uma quantidade aproximada de 40% em massa de água. Desse modo, antes de ser utilizado na preparação dos vidros, o óxido de boro (B_2O_3) foi fundido em cadinho de platina em um forno resistivo (EDG) à temperatura de

1100°C por 3 h. Em seguida, foi vertido numa placa de aço inoxidável para a obtenção de um vidro de B_2O_3 que posteriormente foi armazenado em dissecador a fim de mantê-lo livre de umidade. O objetivo desse procedimento foi remover a maior parte da água presente no reagente comercial B_2O_3 possibilitando a obtenção das composições desejadas.

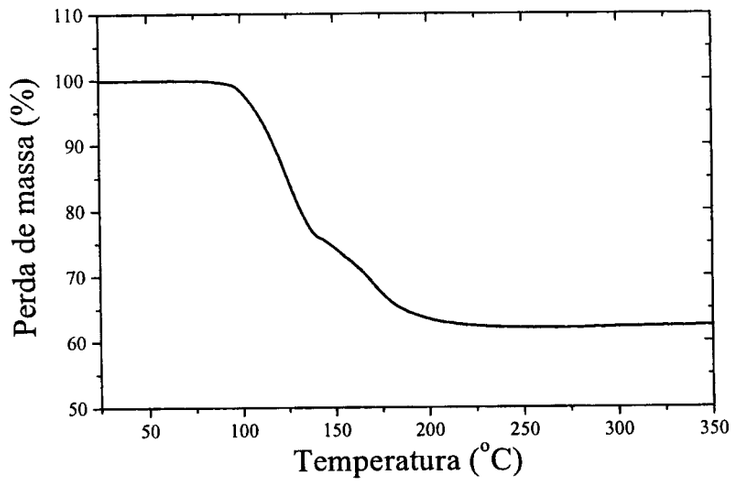


Figura 7 – Curva termogravimétrica do reagente comercial B_2O_3 (*Suprapur*, 99,8%) cujos eventos térmicos observados estão associados com a perda de água.

A mistura dos compostos precursores foi inicialmente aquecida a partir da temperatura ambiente até 800°C utilizando uma taxa de 7°C/min. A amostra foi mantida nesta temperatura durante 30 minutos a fim de garantir a eliminação do CO_2 do composto $BaCO_3$. A fusão da mistura foi obtida com o aquecimento de 800 para 1100°C a uma taxa de 20°C/min. Em seguida, com a finalidade de obter um vidro mais homogêneo, o material fundido foi vertido em uma placa de aço inoxidável. Esse procedimento foi realizado a cada 20 minutos por 5 vezes. Após este processo de homogeneização, realizou-se o refinamento com o aquecimento do material até 1200°C durante 20 minutos. Diminuiu-se então a temperatura de 1200 para 1000°C

para que o material fundido fosse vertido em um molde de aço inoxidável. Em seguida, com a finalidade de se eliminar as tensões no bloco de vidro, o mesmo foi colocado imediatamente para ser recozido a temperatura de 450°C por 2 horas. Com este procedimento foi possível preparar peças de vidro pesando aproximadamente 25 gramas.

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras vítreas. Os difratogramas de raios-X apresentam o aspecto típico de materiais amorfos. Este resultado pode ser usado para validar os procedimento adotado na síntese dos materiais vítreos.

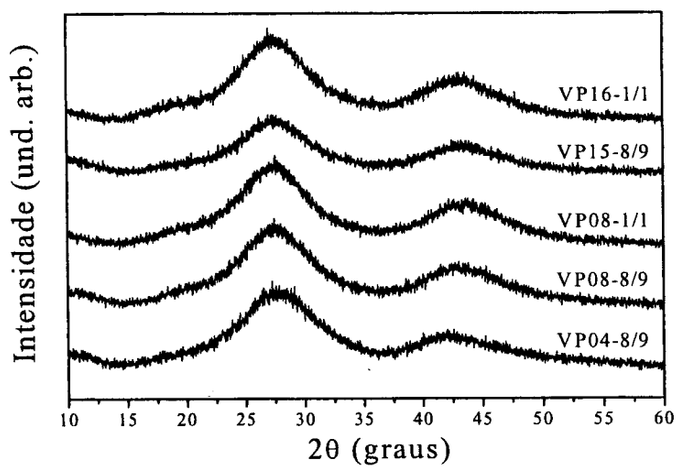


Figura 8 – Difratogramas de raios-X das amostras vítreas.

As fases cristalinas β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ foram preparadas para serem utilizadas como amostras padrões. A fase β-BBO foi obtida por reação de estado sólido e a fase $BaTi(BO_3)_2$ foi obtida a partir da cristalização total de um vidro de mesma composição.

O tratamento térmico das amostras vítreas para o estudo da cristalização isotérmica foi realizado em um forno construído no Grupo de Crescimento de

Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos (GCCMC - IFSC). O forno é do tipo tubular horizontal com controlador de temperatura universal *CNT110 da Incon*. Com a finalidade de se determinar a posição de menor gradiente de temperatura e menor variação temporal dentro do forno, foi realizado o mapeamento da temperatura ao longo do mesmo. A Figura 9 mostra a curva de temperatura ao longo do forno com o controlador de temperatura ajustado para 620°C. O ajuste parabólico indicou que a posição de menor gradiente está situada a 31 cm medidos a partir do início do tubo cerâmico do forno. As amostras durante o tratamento térmico foram colocadas na posição de menor gradiente de temperatura.

A Figura 10 ilustra a evolução temporal da temperatura na posição de menor gradiente com o controlador de temperatura ajustado para 620°C. No intervalo de 10 até 45 h após o forno ser ligado, a temperatura média foi de 620°C ± 0,5°C.

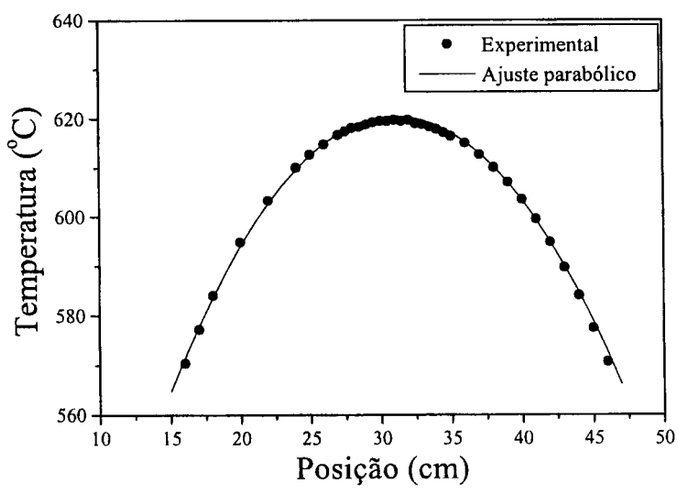


Figura 9 – Curva de temperatura do forno de tratamento térmico com o controlador ajustado para 620°C.

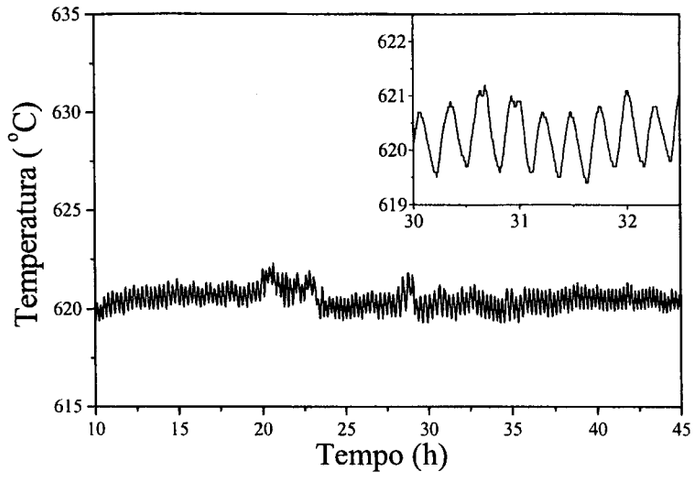


Figura 10 – Evolução temporal da temperatura na posição de menor gradiente do forno de tratamento com o controlador de temperatura ajustado para 620°C.

Neste trabalho o processo de cristalização de amostras vítreas por irradiação proveniente de um *laser* de CO_2 também foi analisado. A técnica baseia-se no aumento de temperatura da amostra por absorção de radiação eletromagnética. Os parâmetros controlados durante o processo foram: o tempo de irradiação, a potência irradiada por unidade de área e a temperatura inicial da amostra. O processo de irradiação foi realizado utilizando um *laser* de CO_2 SYNRAD 57-1, cujas especificações são:

a) comprimento de onda de emissão de 10,6 μm;

b) máxima potência de emissão de 90 W;

c) estabilidade da potência de 5%;

d) qualidade do modo de 95% do modo TEM_{00};

e) diâmetro do feixe de 4 mm;

f) polarização linear vertical;

g) divergência do feixe de 3,5 mrad

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A Figura 11 ilustra a montagem experimental utilizada para a cristalização das amostras vítreas por irradiação com *laser*. De acordo com a Figura 11 a montagem é constituída por:

a) *laser* (**1**);

b) espelhos (**2**, **3**, **4** e **5**) que formam o caminho óptico que conduz o feixe até a amostra;

c) lente (**6**), utilizada para controlar o diâmetro do feixe na posição da amostra;

d) forno e controlador (**7** e **8**, respectivamente) utilizados para controlar a temperatura da amostras antes desta ser irradiada;

e) câmera CCD (**9**) utilizada em conjunto com um monitor de vídeo, para o posicionamento do feixe sobre a amostra a ser tratada.

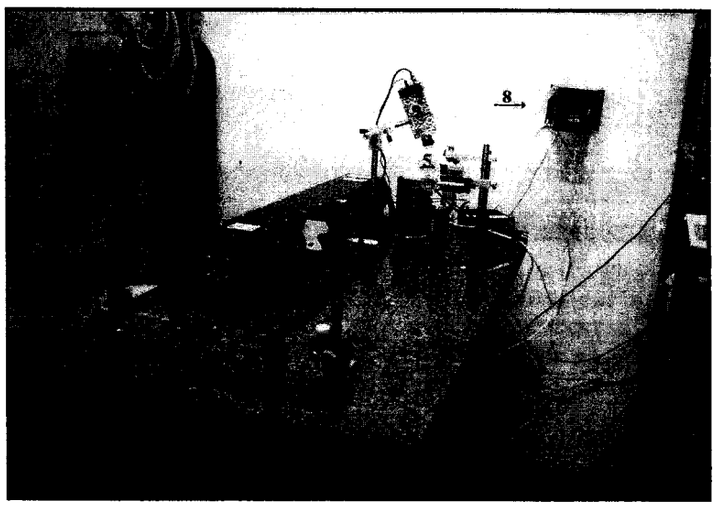


Figura 11 – Sistema para cristalização com *laser* de CO_2: (**1**) laser de CO_2, (**2**, **3**, **4** e **5**) espelhos, (**6**) lente, (**7** e **8**) forno e controlador, (**9**) câmera CCD.

2.2 – Preparação de amostras para caracterização

Neste trabalho, foram caracterizadas amostras na forma de pó e monolítica, podendo ser vítrea, cristalina ou parcialmente cristalizada. A seguir são descritos os métodos de preparação de cada tipo de amostra:

a – amostras vítreas na forma de pó foram preparadas por moagem de pedaços de vidro em almofariz de ágata até atingirem uma granulometria menor que 5 μm;

b – amostras cristalizadas na forma de pó foram preparadas a partir de pedaços dos vidros (8x8x1) mm tratados isotermicamente a 620°C por 100 horas em forno tubular e moídos em almofariz de ágata até atingirem uma granulometria menor que 5 μm;

c - amostras cristalizadas na forma de pó também foram preparados a partir de pós vítreos com tratamento não isotérmico, da temperatura ambiente até 780°C com taxa de aquecimento de 10°C/min durante 30 minutos;

d – amostras vítreas monolíticas foram obtidas pelo corte de pedaços de vidro com serra de disco diamantada. No processo de polimento das amostras, inicialmente, estas foram polidas com lixa de 2000 mesh e em seguida utilizado-se pó de carbeto de silício com granulometria de 30 μm e 9 μm, respectivamente. O polimento mecânico final foi realizado em uma superfície de cera de abelha utilizando pó de alumina com granulometria menor que 0,3 μm;

e – amostras monolíticas com a superfície cristalizada foram preparadas por tratamento térmico de amostras monolíticas vítreas à temperatura de 620°C em forno tubular com tempos de tratamento térmico que variaram de 1 a 32 h;

f – amostras monolíticas com a superfície cristalizada foram preparadas por irradiação com *laser* de comprimento de onda de 10,6 μm de amostras monolíticas vítreas.

A Tabela VI contem os códigos para as diferentes amostras descritas nos itens acima.

Tabela VI – Códigos e descrições das amostras utilizadas neste trabalho.

Código da amostra	Descrição do código	Item de descrição
VP$x_1 - x_2/x_3$	**VP** = Vidro na forma de **P**ó.	**a**
VC $x_1 - x_2/x_3$	**VC** = Vidro **C**ristalizado isotermicamente na forma de pó.	**b**
VN $x_1 - x_2/x_3$	**VN** = Vidro Cristalizado **N**ão isotermicamente na forma de pó.	**c**
VM $x_1 - x_2/x_3$	**VM** = Vidro na forma **M**onolítica.	**d**
VSC $x_1 - x_2/x_3$	**VSC** = Vidro com a **S**uperfície **C**ristalizada, isotermicamente em forno, na forma monolítica.	**e**
VSL $x_1 - x_2/x_3$	**VSL** = Vidro com a **S**uperfície cristalizada, tratado com **L**aser, na forma monolítica.	**f**

2.3 – Técnicas de caracterização utilizadas

Nesta seção estão listadas as técnicas de caracterização que foram utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Para cada técnica utilizada é mencionado quando necessário o objetivo de sua utilização, o equipamento que foi utilizado e as condições nas quais as medidas foram realizadas.

2.3.1 – Medida de densidade

A densidade dos vidros foi medida pelo método de Arquimedes. Usou-se uma balança analógica *Sartorius* com precisão de 0,1 mg e água bi-destilada como líquido de imersão. Foram realizadas 10 medidas em amostras monolíticas vítreas para cada composição.

2.3.2 – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente

O processo de preparação de um vidro pode alterar sua composição em relação a composição determinada na pesagem dos compostos precursores. Para

analisar quantitativamente a composição real dos vidros preparados, foi utilizada a técnica *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES). O equipamento utilizado foi o ICP-OES-Simultâneo CCD – VISTA – MPX (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial. Uma descrição resumida da técnica ICP-OES é apresentada no apêndice A. As amostras foram preparadas a partir da digestão de 200 μg dos pós vítreos em uma solução ácida contendo 5 ml de HF (48%) e 3 ml de HNO_3 (68%). O tempo de digestão do vidro na solução ácida foi de 12 horas à temperatura ambiente. As amostras foram acondicionadas em balão volumétrico sendo adicionado 92 ml de água *mili-Q* a fim de se obter uma solução de concentração de 1000 ppm.

2.3.3 – Análise Térmica Diferencial

Os eventos térmicos de transição vítrea, cristalização e fusão nos vidros foram caracterizados pela técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*). O equipamento utilizado foi um *DSC 2910, Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments* operando no módulo de DTA. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar sintético (20% O_2 e 80% N_2) no intervalo da temperatura ambiente até 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas 30 mg dos pós vítreos em cadinho de platina. A temperatura de transição vítrea, T_g, foi obtida a partir do ponto de inflexão da região da transição vítrea enquanto que as temperaturas de cristalização, T_c, e de fusão, T_f, foram consideradas os valores máximos de pico.

2.3.4 – Técnicas de microscopia para caracterização morfológica

2.3.4.1 – Microscopia Óptica

O estudo estereográfico das amostras vítreas monolíticas com a superfície cristalizada foi realizado por microscopia óptica. O microscópio utilizado foi um *DMLM Leica* acoplado a um sistema de aquisição de imagens. A imagens obtidas foram utilizadas para a avaliação da cinética de cristalização heterogênea na superfície de amostras vítreas. As imagens foram analisadas utilizando-se o *software Image-Pro Plus 4.5, Media Cybernetics.*

2.3.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de estudar as características morfológicas da superfície das amostras vítreas monolíticas com a superfície cristalizada O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico *DSM 960 da ZEISS.*

2.3.4.3 – Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para complementar o estudo morfológico realizado no MEV, foi utilizado a técnica de microscopia de força atômica. O equipamento utilizado foi o *Nanoscope III - A da Digital Instruments.*

2.3.5 – Difratometria de Raios-X (DRX)

Para identificação das fases nas amostras cristalizadas na forma de pó e para a observação e quantificação do grau de textura nas amostras monolíticas com a superfície cristalizada, foi utilizado a técnica de difração de raios-X. O equipamento

utilizado foi o *Dmax 2500PC da Rigaku* em uma configuração θ-2θ, anodo rotatório, radiação de KαCu (λ = 1,5406 Å) e monocromador de grafite. O intervalo de varredura foi de 10 a 60°, passo de 0,02° com varredura contínua de 2° por minuto à temperatura ambiente.

O tamanho médio de cristalito, D_c, nas amostras cristalizadas foi calculado pela equação de Scherrer [48]:

$$D_c = \frac{0{,}9\lambda}{\cos\theta\sqrt{B^2 - b^2}} \qquad (1)$$

na qual B é a largura a meia altura do pico de intensidade máxima da amostra e b é a largura a meia altura de uma amostra padrão de quartzo.

O cálculo dos parâmetros de rede foi realizado utilizando o programa Rede 93 desenvolvido pelo Prof. Dr. Carlos O. Paiva Santos do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP - Araraquara - SP, Brasil).

Para amostras com N fases, a fração, f_i, de uma delas é calculada por:

$$f_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^{N} A_i}, \qquad (2)$$

na qual A_i é a área do pico mais intenso da fase i [48]. Esta equação foi utilizada para calcular a fração das diferentes fases nas amostras de pó obtidas por cristalização não isotérmica.

Um material policristalino pode apresentar três tipos de crescimentos: aleatório; texturizado ou epitaxial.

Defini-se como crescimento aleatório àquele no qual os arranjos cristalográficos ocorrem ao acaso, isto é, não há uma direção de crescimento preferencial.

Dá-se o nome de texturizado ao crescimento em que uma direção particular do material é privilegiada, geralmente a direção de crescimento da camada cristalizada do vidro (por exemplo: eixo ***c***). Por outro lado, esta situação não prediz o que acontece no plano da camada cristalizada: se os eixos ***a*** e ***b*** (caso de um sistema ortonormal) são distribuídos aleatoriamente no plano. Esta situação ocorre especialmente quando o material apresenta uma direção de crescimento muito privilegiada devido ao desenvolvimento favorecido de certas faces cristalinas.

Por fim, os materiais que apresentam crescimento epitaxial são aqueles que tanto na direção perpendicular ao plano da superfície da amostra (eixo ***c***) na direção paralela a superfície da amostra, os eixos ***a*** e ***b*** apresentam uma orientação bem determinada. Estes eixos têm uma orientação muito particular no espaço recebendo o nome de material monocristalino. Neste caso, observa-se a presença de um único plano cristalino.

O grau de orientação de um determinado plano pode ser calculado usando a intensidade do pico de difração pelo fator de orientação de Lotgering (***f***) [49].

$$f = \frac{P - p_0}{1 - p_0} \tag{3}$$

em que:

$$P = \frac{\sum I(h,k,l)}{\sum I_0(h,k,l)} \tag{4}$$

$\boldsymbol{p_o}$ = é o valor da orientação aleatório do padrão de pó,

I(hkl) = índices de Miller do plano texturizado,

Io(hkl) = índices de Miller do padrão.

2.3.6 – Técnicas espectroscópicas para caracterização estrutural

2.3.6.1 – Espectroscopia Micro-Raman

A técnica de espalhamento Raman polarizado foi utilizada na caracterização dos modos vibracionais e suas relações com a estrutura em amostras vítreas monolíticas. Para amostras cristalizadas na forma de pó foi utilizado o espalhamento Raman não polarizado. O espalhamento Raman também foi utilizado para a identificação de fases na superfície de amostras monolíticas com a superfície cristalizada. Uma descrição resumida da técnica de espalhamento Raman é apresentada no apêndice B. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um micro-espectrômetro Raman *R2000 da Renishaw*, operando com um *laser* de argônio (λ = 488 nm). O intervalo de medida foi de 200 a 1800 cm^{-1}, com passo de 1 cm^{-1}. A resolução espacial do micro-espectrômetro Raman é o diâmetro do feixe *laser* no foco da objetiva, com uma resolução de 1 μm.

Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta do IFSC-USP, São Carlos.

2.3.6.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Como medidas complementares as obtidas por espectroscopia Raman, foram realizadas medidas de absorção na região do infravermelho em amostras vítreas e cristalizadas na forma de pó. Essas medidas foram realizadas utilizando a técnica de *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR), equipamento *Equineox 55* da *Bruker*. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um intervalo de medida de 400 a 2000 cm^{-1}, com passo de 1 cm^{-1}. As amostras utilizadas foram preparadas em forma de pastilhas sendo pulverizando 1,5 mg de amostra para 20 mg de pó de KBr com homogeneização em almofariz de ágata.

2.3.6.3 – Espectroscopia por Absorção de Raios-X

A estrutura local (ordem a curta distância) dos átomos de titânio, bário e boro em amostras vítreas e cristalizadas foram caracterizadas pela técnica de *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS). Foram analisados os espectros nas regiões da borda de absorção (*X-ray Absortion Near-Edge Structure* (XANES)) e após a borda de absorção (*Extended X-Ray Absortion Fine Structure* (EXAFS)). Para os átomos de titânio e boro, foi analisada a região de XANES e para o átomo de bário, as regiões de XANES e EXAFS. As medidas de XAS na borda K do átomo de titânio e na borda L_{III} do átomo de bário foram realizadas na linha de luz D04B-XAS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas - SP, Brasil, sob supervisão do Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro. As medidas de XAS na borda K do átomo de boro foram realizadas no laboratório Síncrotron Francês LURE no anel SuperAco utilizando a linha SA22. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Dr. Philippe Parent e Dra. Carine Lafon.

Para a realização das medidas de XAS, as amostras foram preparadas depositando os pós em membranas poliméricas *Millipore* com poros de 0,22 μm e diâmetro de 25 mm. As medidas realizadas no LNLS foram feitas por transmissão no intervalo de 4910 a 5100 eV para a borda K do titânio e de 5160 a 5600 eV para a borda L_{III} do bário. As medidas realizadas no anel SuperAco na França foram feitas por fluorescência no intervalo de 190 a 220 eV. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma placa de aço inoxidável.

Os detalhes do sobre o tratamento dos espectros XANES e EXAFS são encontrados no apêndice C.

2.3.6.4 – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A utilização da técnica de NMR no estudo dos átomos de boro presentes no sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ teve como principal objetivo verificar quais seriam as diferentes espécies de boro presentes nas amostras na forma de pó vítreas e cristalizadas.

As medidas de alta resolução de Ressonância Magnética Nuclear do elemento ^{11}B foram realizadas em um campo magnético de 9,4T utilizando um espectrômetro *Varian Unity Inova*. As medidas foram realizadas com freqüência de rotação de 9KHz em torno do ângulo mágico utilizando rotores de nitreto de silício.

Medidas de pulso simples (PS) foram obtidas a partir de sinais *FID (Free Induction Decay)* utilizando pulsos $\pi/18$. Medidas de ecos de *spin* (ES) foram realizadas com freqüência de rotação (MAS) usando a seqüência de dois pulsos sugerida por Dumazy et al. [50] a qual minimiza possíveis distorções espectrais.

Os ecos de *spin* foram gerados a partir da seqüência de dois pulsos de baixa potência (γB_1 = 2KHz) de duração 9μs e 18μs, separados por 15ms e com ciclagem de fases de acordo com a referência 15. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier do decaimento do eco. Tipicamente, em torno de 20.000 medias foram realizadas nos experimentos de ES. A técnica de *Triple quantum-MAS* NMR (3Q-MAS) foi utilizada, usando a seqüência de três pulsos para a geração-reconversão-filtro, com durações de 10μs, 2,2μs e 11μs, respectivamente e intensidade de 80KHz para os dois primeiros e 5KHz para o terceiro. Larguras espectrais de 30KHz e 64KHz foram, respectivamente, utilizadas para as dimensões direta e indireta. Um número de 256 sinais foi medido na dimensão indireta, com 2048 pontos e 48 transientes cada. Foram utilizados tempos de espera entre pulsos de 1s em todos os experimentos.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Uma solução de H_3BO_3 (0,1M) foi utilizada como referência na medida do deslocamento químico do ^{11}B e nas calibrações de potência do pulso. As formas de linha dos espectros de RMN do ^{11}B em condição de MAS nas amostras de pó foram simuladas considerando os efeitos do alargamento não homogêneo causado pela interação quadrupolar de segunda ordem. Para as simulações dos espectros de RMN das amostras na forma de pó, um programa baseado na linguagem *FORTRAN 90* foi escrito a fim de calcular a densidade espectral. Para obter os espectros finais de RMN foi feita a convolução da densidade espectral calculada com formas de linha Gaussina/Lorentziana. Estas funções levam em consideração a distribuição de valores dos parâmetros de acoplamento no vidro, as interações de *spin* residuais e o alargamento homogêneo. Uma descrição resumida da técnica de RMN é apresentada no apêndice D.

As medidas de RMN, bem como as análises dos espectros foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. José Fabian Schneider do IFSC-USP, São Carlos.

2.3.7 – Técnicas para Caracterização Óptica

2.3.7.1 – Medida de Índice de Refração

O índice de refração das amostras vítreas monolíticas foi medido utilizando um Refratômetro *Pulfrich* PR 2 VEB da Carl Zeiss JENA-DDR. Para avaliar a dispersão óptica dos vidros, o índice de refração foi medido em diferentes comprimentos de onda 435,8; 546,1 e 587,6nm. Foi utilizado nujol (*Schering-Plough*, n = 1,48 em λ = 587,6 nm) como líquido de casamento de índice de refração entre o porta-amostra e a amostra.

2.3.7.2 – Espectroscopia Óptica por Transmissão

A transmissão óptica foi medida em amostras vítreas monolíticas para a determinação do coeficiente de absorção, da energia da borda de absorção óptica, E_g, e do comprimento de onda de corte no ultravioleta, λ_c. As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro Olis Cary-17 *Spectrophotometer Conversion*. O intervalo de comprimento de onda foi de 250 a 1800nm com passo de 1nm.

A medida da transmitância de uma amostra vítrea de espessura d tem contribuições das reflexões nas duas superfícies de incidência, do ar para a amostra e da amostra para o ar. A transmitância T', de uma amostra com reflectância R, é dada por:

$$T' = (1-R)^2 T, \tag{5}$$

na qual, T é a transmitância interna que é utilizada para o cálculo do coeficiente de absorção α, sendo expressa por:

$$T = \exp(-d\alpha). \tag{6}$$

Para o cálculo do coeficiente de absorção a partir da medida de transmitância, é necessário eliminar as contribuições das reflexões. Para cada amostra foram feitas duas medidas T_1' e T_2', em amostras de espessura d_1 e d_2, respectivamente, com $d_1 < d_2$. A partir das equações 5 e 6, o coeficiente de absorção é [51]:

$$\alpha = \frac{1}{(d_2 - d_1)} \ln\left(\frac{T_1'}{T_2'}\right). \tag{7}$$

Se o coeficiente de absorção e o índice de refração (n) forem medidos, é possível calcular a transmitância, a partir das equações 5 e 6 e da equação:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2, \tag{8}$$

Por outro lado se o coeficiente de absorção for medido, é possível calcular o índice de refração a partir das equações 5, 6 e 8, sendo expresso pela equação [51]:

$$n = \frac{1+\sqrt{\left(1+\sqrt{T/T'}\right)}}{1-\sqrt{\left(1-\sqrt{T/T'}\right)}}. \tag{9}$$

Um valor aproximado da energia da borda de absorção óptica, E_b, foi obtido utilizando a equação:

$$(E\alpha)^2 = A(E - E_b), \tag{10}$$

na qual A é uma constante de proporcionalidade, $E = hc/\lambda$, h é constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda da luz. Esse modelo considera que a dependência de $(E\alpha)^2$ para energias maiores do que E_b é linear com E. A estimativa do valor de E_b foi feita por regressão linear dos valores de $(E\alpha)^2$ na região linear e em seguida extrapolação para $E = 0$ [39].

O comprimento de onda de corte na região do ultravioleta, λ_c, foi medido considerando o valor de λ no ponto de inflexão da curva de transmitância na região do ultravioleta [52].

2.3.7.3 – Espectroscopia por Reflectância Difusa

A medida de reflectância difusa de amostras vítreas e cristalizadas na forma de pó foi realizada a fim de estimar o comprimento de onda de corte, λ_c, das amostras. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento Cary – 5G operando no módulo de reflectância. O intervalo de medida foi de 200 até 2000 nm, com passo de 2 nm.

2.3.7.4 – Geração de Segundo Harmônico (GSH)

Medidas de GSH em amostras cristalizadas na forma de pó e em amostras monolíticas com a superfície cristalizada foram realizadas com a finalidade de avaliar a eficiência de geração η [53]. As medidas de GSH foram feitas por três técnicas diferentes: pelo método do pó para amostras na forma de pó [54] e pelo método de franja de *Maker* [55] e pela medida de *loci* de casamento de fase [53] para as amostras vítreas com a superfície cristalizada. O efeito de GSH e as técnicas usadas neste trabalho estão descritos de forma resumida no apêndice E. Para as medidas de GSH foi utilizado um *laser* Nd:YAG pulsado, *Spectron Laser Systems*, SL400, *Q-switched*, operando em 1064 nm, com duração de pulso de 6 a 8 ns na meia altura, taxa de repetição de 30 Hz, diâmetro de feixe de 6 mm, divergência de 0,5 mrad e potência de 300 mW. Para a medida da intensidade da GSH em 532 nm, foram utilizados um monocromador *Bausch & Lomb* e uma fotomultiplicadora *Hamamatsu Photonics*, R910 alimentada por uma fonte de alta tensão *Micronal* 1023. O sinal da fotomultiplicadora foi coletado por um osciloscópio digital de 1GHz, *Agilent* 54621A.

Na preparação das amostras na forma de pó para as medidas de GSH 5 mg de material com granulometria menor que 5 μm foi disperso em nujol (*Schering-Plough*, n = 1,48 em λ = 587,6 nm) e colocado entre duas lâminas de vidro B270 com diâmetro de 25mm. Para considerar a contribuição da transmitância das amostras de pó na medida de η, mediu-se suas transmitâncias em 532 e 1064 nm em um espectrofotômetro *Cary* – 5G operando no módulo de transmitância. Para as medidas nas amostras de vidro com a superfície cristalizada, uma das faces da amostra foi polida mecanicamente para que a GSH tenha contribuição de apenas uma das camadas cristalizadas. Uma amostra de α-quartzo na forma de pó com

granulometria menor que 5 μm foi utilizada como referência nas medidas das amostras em forma de pó e uma lâmina orientada com 0,6 mm de espessura nas medidas das amostras vítreas com a superfície cristalizada.

Para a realização das medidas de GSH construiu-se um experimento constituído pelo *laser*, os componentes ópticos e os sistemas de detecção e aquisição. A Figura 12 ilustra o experimento na configuração para medida do *loci* de casamento de fase. A Figura 13 ilustra o goniômetro usado para a medida da franja de *Maker*, que substitui na posição apresentada na Figura 13, o goniômetro da Figura 12.

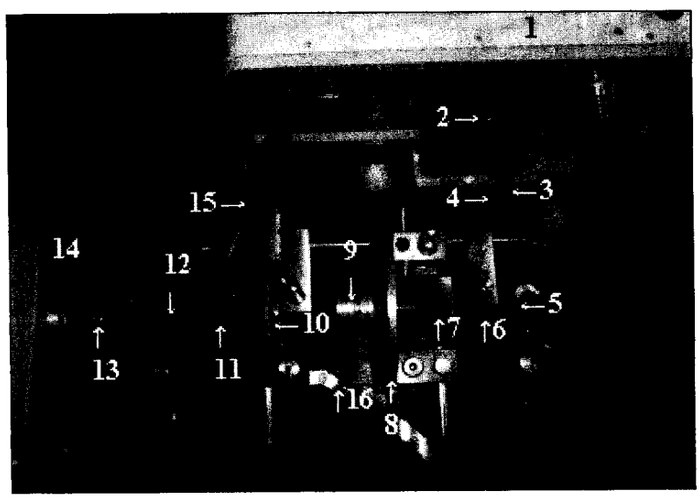


Figura 12 – Arranjo experimental para medida da GSH: **1)** *laser* Nd:YAG (1064 nm); **2)** saída do feixe fundamental; **3)** filtro RG 715; **4)** filtros neutros; **5)** espelho dicróico; **6)** polarizador; **7)** lente; **8)** goniômetro; **9)** porta amostra; **10)** lente; **11)** polarizador analisador; **12)** espelho dicróico; **13)** filtro KG6; **14)** monocromador; **15)** atenuador de feixe e **16)** espelho côncavo para leitura do ângulo de rotação. A distância entre os dois espelhos dicróicos é igual a 25 cm.

Figura 13 – Goniômetro para medida da franja de *Maker*, colocado nesta posição no lugar do goniômetro da Figura 12.

De acordo com a Figura 12, o arranjo experimental consta de:

1) *laser* Nd:YAG, cuja função é gerar o feixe fundamental com comprimento de onda de 1064 nm;

2) abertura para a saída do feixe fundamental;

3) um filtro óptico RG 715 que absorve luz de comprimento de onda menor que 715 nm, cuja função é garantir que apenas o feixe fundamental incida na amostra;

4) 3 filtros neutros, cuja função é atenuar a intensidade do feixe incidente na amostra;

5) espelho dielétrico dicróico que possibilita uma reflexão de 100% do feixe fundamental para incidência de 45°, direcionando-o para a amostra;

6) polarizador, cuja função é garantir que o feixe incidente na amostra tenha apenas a componente de polarização horizontal, denominada de ***P***, pois o *laser* possui 8% de sua potência na componente de polarização vertical;

7) lente biconvexa com distância focal de 7,5 cm, cuja função é focalizar o feixe fundamental na amostra para intensificar a GSH;

8) goniômetro graduado de 0° até 360° com passo de 1°;

9) porta-amostra fixo e concêntrico ao goniômetro;

10) lente biconvexa com distância focal de 7,5 cm, confocal com a lente **7**, cuja função é colimar o feixe fundamental e o feixe do segundo harmônico;

11) polarizador analisador, cuja função é selecionar qual componente de polarização do feixe do segundo harmônico será medida, foi possível analisar a componente paralela à polarização do feixe fundamental, denominada de ***P*** e a componente perpendicular à polarização do feixe fundamental, denominada de ***S***;

12) espelho dielétrico dicróico com reflexão de 100% para feixe fundamental com incidência de 45°, cuja função é separar o feixe do segundo harmônico do fundamental;

13) filtro KG6, cuja função é garantir que apenas o feixe do segundo harmônico continue o caminho óptico;

14) monocromador ajustado para transmitir apenas luz com 532 nm de comprimento de onda, cuja função é garantir a medida apenas da GSH pela amostra;

15) atenuador de feixe, cuja função é interromper o feixe fundamental;

16) espelho côncavo de alumínio, cuja função é gerar uma imagem ampliada da graduação angular e facilitar a medida do ângulo de rotação do goniômetro.

A fotomultiplicadora foi instalada na saída do monocromador dentro de uma câmara escura e polarizada com 500V fornecidos por uma fonte de alta tensão. O sinal da GSH da fotomultiplicadora é um pulso de tensão com largura à meia altura de 25 ns. O osciloscópio armazena e apresenta um pulso que é a média de 1024 pulsos. O valor máximo de tensão do pulso médio é considerado a medida da intensidade da GSH, $I_{2\omega}$, que é coletado em função do ângulo de rotação do goniômetro, que é girado manualmente. As perdas no caminho óptico e a dependência com a área irradiada foram removidas utilizando as amostras de referência. A eficiência de GSH foi calculada utilizando a equação:

$$\eta = \frac{(I_{2\omega})_{amostra}}{(I_{2\omega})_{referencia}}, \tag{11}$$

na qual $(I_{2\omega})_{amostra}$ e $(I_{2\omega})_{referencia}$ são as intensidades de GSH da amostra e da referência respectivamente [53].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3 – Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, assim como as discussões e comparações com os resultados encontrados na literatura. Os resultados aqui apresentados estão relacionados ao estudo da cinética de cristalização não isotérmica e isotérmica, da morfologia e microestrutura, do estudo estrutural a curta e longa distância e da caracterização óptica de amostras vítreas e parcialmente cristalizadas.

3.1 – Densidade das amostras vítreas

O valor da densidade das diferentes amostras apresentados na Tabela VII foi medido pelo método de Arquimedes. Nas amostras com razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3) igual a 1, as densidades são maiores do que as amostras com razão igual a 8/9. Isto ocorre pelo fato dos compostos com razão igual a 1 conter uma quantidade maior de bário em relação ao boro. Para amostras com a mesma razão x_2/x_3, a variação da fração molar de titânio (x_1) não influenciou significativamente os resultados uma vez que o elemento bário é aproximadamente 3 vezes mais pesado do que o elemento titânio.

O valor da densidade das fases cristalinas β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ são 3,85 e 4,21 g/cm^3, respectivamente [22]. Todas as amostras vítreas com razão x_2/x_3 igual a 8/9 possuem densidades maiores do que a da fase β-BBO, enquanto que as amostras

com razão x_2/x_3 igual a 1 apresentam densidades maiores do que a da fase $BaTi(BO_3)_2$.

Tabela VII – Densidade para as diferentes amostras.

Amostra	VM04–8/9	VM08–8/9	VM08–1/1	VM15–8/9	VM16–1/1
Densidade (g/cm^3)	3,97±0,03	4,01±0,06	4,76±0,04	3,95±0,05	4,73±0,07

VM = Vidro na forma de monolito.

3.2 – Análise da Composição da amostras vítreas

A técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi utilizada para avaliar a composição da amostra VM04 – 8/9. Conforme pode ser observado na Figura 14, o espectro de EDX apresenta a superposição dos picos do Ti e do Ba em torno de 4,5 keV e em 4,9 keV. Isso se deve a proximidade dos valores das energias correspondentes as linhas de emissão características $K_{\alpha 1}$ do titânio e L_{α} do bário ($TiK_{\alpha 1}$ = 4,510 keV e $BaL_{\alpha 1}$ = 4,467 keV) bem como das linhas $K_{\beta 1}$ do titânio e $L_{\beta 1}$ do bário ($TiK_{\beta 1}$ = 4,931 keV e Ba $L_{\beta 1}$ = 4,828 keV) [56]. A superposição destes picos impossibilita a deconvolução do espectro para o cálculo da área do pico correspondente ao titânio e ao bário. Como conseqüência, a razão entre as quantidades de titânio e bário não pode ser obtida através desta medida pois depende do cálculo da área do pico correspondente a cada elemento.

Outro motivo que torna a técnica de EDX inviável para análise da composição das amostras vítreas aqui estudadas, é sua baixa eficiência na detecção do boro por ser este um elemento leve e ter linhas de emissão de raios-X com valores de energia relativamente baixos (~ 200 eV) [56].

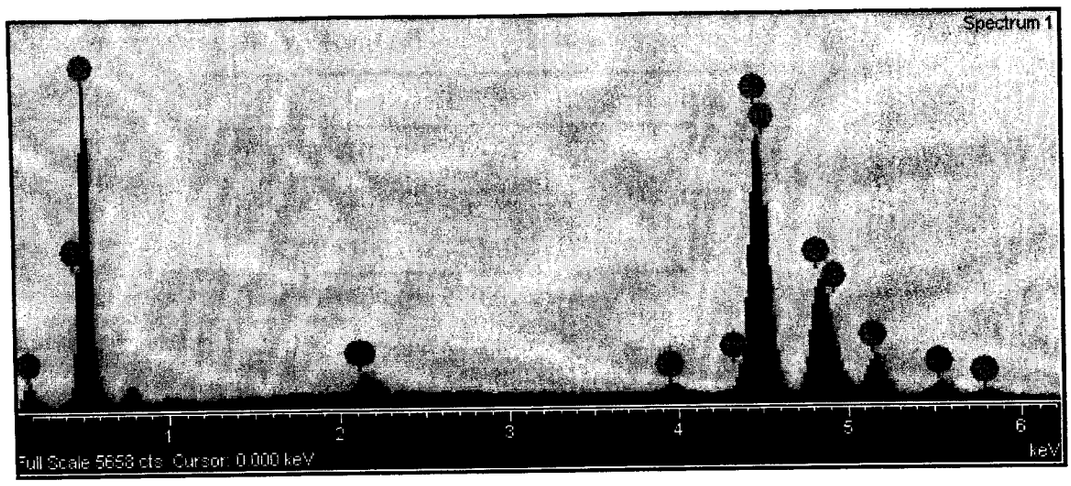


Figura 14 – Espectro de EDX da amostra VM04-8/9.

Os resultados obtidos com a técnica de EDX levaram a utilização da técnica de ICP-OES para a análise quantitativa das diferentes composições estudadas.

As Tabelas VIII e IX apresentam, respectivamente, os resultados das frações de BaO, B_2O_3 e TiO_2 e dos elementos que apareceram como contaminantes obtidos pela técnica de ICP-OES. As concentrações dos contaminantes foram consideradas pequenas em relação aos elementos principais por serem da ordem de μg/g.

Comparando os valores nominais das frações molares de TiO_2 (x_1), da Tabela V, com os valores experimentais obtidos pela técnica de ICP-OES apresentados na Tabela VIII, observa-se boa concordância. Em relação a razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3), nas amostras cujo valor nominal é igual a 1, o valor experimental ficou em torno de 0,9. Para as amostras com razão x_2/x_3 igual a 8/9 (~0,89), a razão experimental ficou em torno de 0,8. A diferença apresentada entre os valores experimentais obtidos para x_2/x_3 ficou em torno de 0,1 que é a mesma diferença entre os valores nominais.

A justificativa dos valores de concentração para o elemento Sr é a presença deste no reagente precursor $BaCO_3$ em torno de 0,3%.

Tabela VIII – Frações molares dos óxidos BaO, B_2O_3 e TiO_2 das amostras estudadas.

Amostras	Resultado
VP04 – 8/9	(0,041 ± 0,001) TiO_2 (0,435 ± 0,004) BaO (0,524 ± 0,001) B_2O_3
VP08 – 8/9	(0,085 ± 0,004) TiO_2 (0,417 ± 0,004) BaO (0,498 ± 0,004) B_2O_3
VP08 – 1/1	(0,086 ± 0,001) TiO_2 (0,430 ± 0,003) BaO (0,484 ± 0,007) B_2O_3
VP15 – 8/9	(0,154 ± 0,001) TiO_2 (0,391 ± 0,007) BaO (0,455 ± 0,007) B_2O_3
VP16 – 1/1	(0,166 ± 0,002) TiO_2 (0,394 ± 0,006) BaO (0,440 ± 0,008) B_2O_3

Tabela IX – Concentrações dos elementos contaminantes presentes nos vidros preparados neste trabalho (unidade μg/g).

	VP04 – 8/9	VP08 – 1/1	VP08 – 8/9	VP15 – 8/9	VP16 – 1/1
Al	164	-	-	-	78
Ca	23	64	71	21	62
Cr	37	34	38	41	39
Cu	53	37	61	29	36
Fe	135	205	187	132	166
Mg	120	112	173	101	160
Nd	-	-	-	50	-
Sr	726	1500	790	730	1480
Zn	47	116	125	27	129

3.3 – Cristalização não isotérmica das amostras vítreas na forma de pó

A cristalização não isotérmica nos vidros foi estudada através da técnica de DTA com o objetivo de identificar e caracterizar os eventos térmicos que ocorreram durante o aquecimento das amostras na forma de pó. As curvas de DTA das amostras com razão x_2/x_3 = 8/9 e razão x_2/x_3 = 1 são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 15(a) e 15(b). Nestas figuras também estão indicadas as fases cristalinas presentes em cada evento térmico que foram identificadas utilizando a técnica de DRX. Os valores das temperaturas correspondentes a cada evento térmico observado, transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_f) são apresentados na Tabela X.

A análise dos dados apresentados na Tabela X mostra que as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_f) dependem da fração molar de TiO_2 (x_1) e da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3). O aumento do valor de x_1 leva a um aumento do valor de T_g nas amostras com a mesma razão x_2/x_3. Entretanto, o aumento da razão x_2/x_3 leva a uma diminuição no valor de T_g nas amostras com valores próximos ou iguais de x_1. Este comportamento é ilustrado na Figura 16(a).

Tabela X – Temperaturas dos eventos térmicos obtidas a partir das curvas de DTA e as fases cristalinas obtidas por DRX. As fases são representadas pelos símbolos ▼ (β-BBO), ● ($BaTi(BO_3)_2$) e ◆ (BaB_4O_7). A diferença T_c - T_g foi calculada considerando o primeiro pico de cristalização.

Composição	Evento térmico (°C)							
	T_g	$T_c^{▼}$	$T_c^{◆}$	$T_c^{●}$	$T_c - T_g$	$T_f^{▼}$	$T_f^{◆}$	$T_f^{●}$
VP04-8/9	556	652	730	759	96	961	880	1057
VP08-8/9	567	675	717	737	108	980	880	1020
VP08-1/1	559	639	-	691	80	998	-	1043
VP15-8/9	580	700	717	700	120	986	878	1000
VPD16-1/1	573	676	-	704	103	995	-	-

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

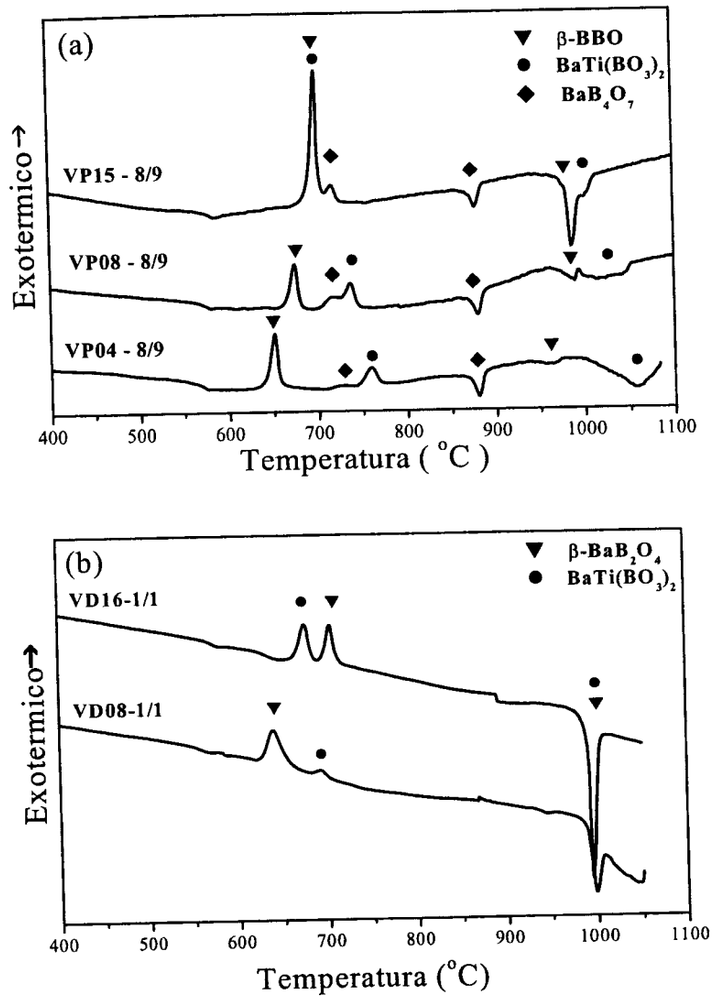


Figura 15 – Curvas de DTA para as amostras com (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1 e as fases cristalinas presentes em cada evento térmico. (VP = vidro na forma de pó).

A diferença entre os valores de T_c e T_g pode ser utilizada como parâmetro para caracterizar a tendência à devitrificação de um vidro [57]. Quanto maior este valor, menor será a tendência à devitrificação. A Figura 16(b) mostra a variação dos valores de (T_c - T_g) em relação ao primeiro pico de cristalização em função de x_1. Nas amostras com a mesma razão x_2/x_3 a tendência à devitrificação diminui com o aumento de x_1. O aumento da razão x_2/x_3 leva a um aumento da tendência à devitrificação para amostras com valores próximos ou iguais de x_1.

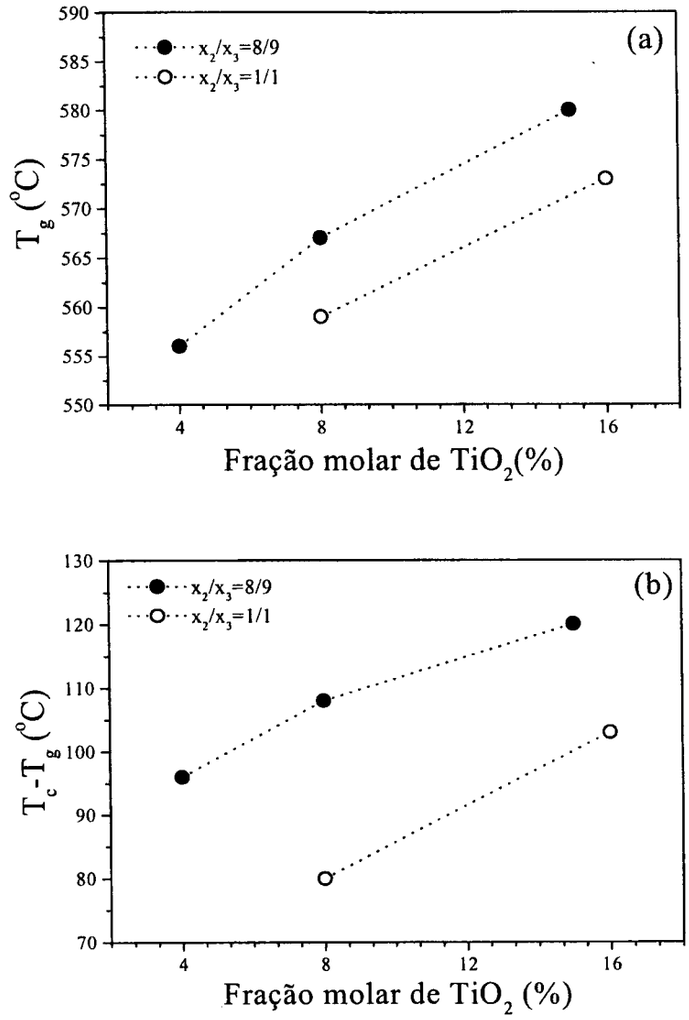
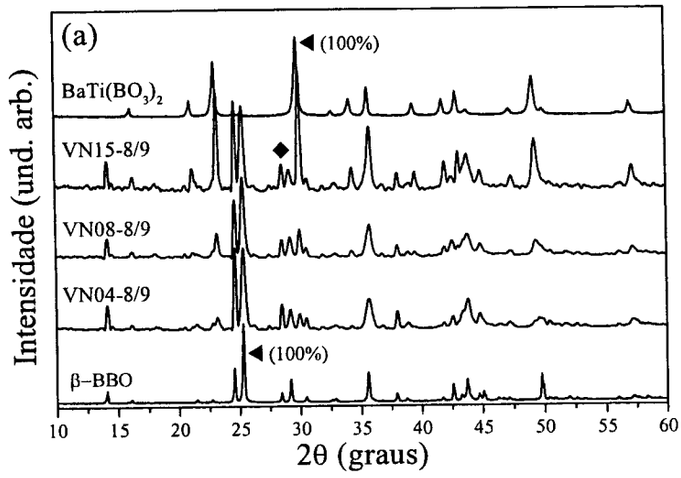


Figura 16 – Comportamento em função da composição para: (a) temperatura de transição vítrea. (b) diferença entre a temperatura do primeiro pico de cristalização, T_c e T_g.

As fases cristalinas formadas na cristalização não isotérmica foram identificadas a partir da análise dos difratogramas de raios-X das amostras em forma de pó cristalizadas sob as mesmas condições utilizadas no estudo por DTA. Foram identificadas as fases cristalinas BaB_4O_7, $BaTi(BO_3)_2$ e β-BBO. As Figuras 17(a) e 17(b) mostram os difratogramas de raios-X de cada amostra e das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ para efeito de comparação. As frações destas fases em cada amostra

obtida a partir dos difratogramas de raios-X são apresentadas na Tabela XI. A identificação da fase presente em cada evento térmico foi realizada a partir da análise das percentagens das mesmas, levando em consideração que quanto maior a quantidade da fase, maior é a área do pico correspondente na curva de DTA.



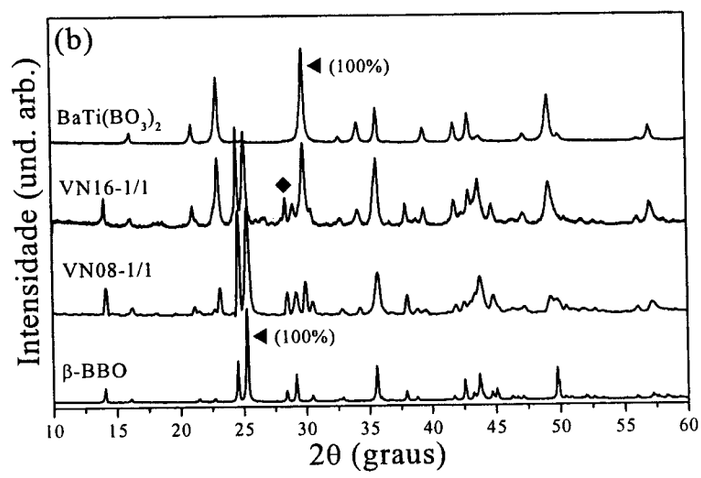


Figura 17 – Difratogramas dos pós cristalizados não isotermicamente: (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1. O símbolo ◆ indica o pico de intensidade máxima da fase BaB_4O_7.

Observou-se que a fase BaB_4O_7 é a fase minoritária e a fase β-BBO é a primeira fase a ser formada nas amostras com x_1 = 4 e 8% (VN04-8/9, VN08-8/9 e VN08-1/1). Na amostra VN16-1/1 a primeira fase a ser formada é a fase $BaTi(BO_3)_2$.

Na amostra VN15-8/9 não foi possível distinguir qual foi a primeira fase a ser formada devido a superposição dos picos de cristalização das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$.

Em todas as amostras observou-se um aumento da fração da fase $BaTi(BO_3)_2$ e a diminuição da fração da fase β-BBO com o aumento do valor de x_1. Conforme pode ser observado na Tabela XI, a formação da fase BaB_4O_7 é favorecida nas amostras com a razão x_2/x_3 = 8/9. O aumento da razão x_2/x_3 tem uma menor influência na fração da fase β-BBO.

Tabela XI – Frações molares das fases identificadas na cristalização não isotérmica das amostras vítreas na forma de pó. (VN = vidro cristalizado não isotermicamente).

Amostra	BaB_4O_7 (%)	$BaTi(BO_3)_2$ (%)	β-BBO (%)
VN04-8/9	4	12	84
VN08-8/9	9	14	77
VN08-1/1	0	17	83
VN15-8/9	11	52	37
VN16-1/1	8	56	36

De acordo com os resultados da análise de DRX e DTA (Tabela X), o valor da temperatura de cristalização da fase β-BBO aumenta com o aumento de x_1 enquanto que a temperatura de cristalização da fase $BaTi(BO_3)_2$ diminui. A diminuição da temperatura de cristalização da fase $BaTi(BO_3)_2$ está relacionada com a maior concentração de íons de titânio nas amostras VN15-8/9 e VN16-1/1.

O processo de devitrificação ocorre pelo processo de cristalização na superfície ou no volume da amostra, ou ainda pela cristalização na superfície e no volume simultaneamente, com a predominância de um dos processos [5]. Para

identificar qual o processo de devitrificação predominante nos vidros estudados, utilizou-se o método proposto por Ray *et al.* [58, 59]. Este método utiliza a técnica de DTA para identificar e distinguir os mecanismos de cristalização superficial e volumétrica em vidros. Neste método, as curvas de DTA são medidas em função do tamanho de grão com as demais condições fixas (taxa de aquecimento, massa, atmosfera e tipo de cadinho). Os parâmetros extraídos das curvas de DTA são: o valor máximo de temperatura do pico de cristalização (T_c); a altura do pico de cristalização (δP) e a largura a meia altura do pico de cristalização (ΔT). A partir destes parâmetros, o valor da razão $T_c^2/\Delta T$ da qual depende o expoente de Avrami (n) que descreve o processo de crescimento dos cristais, pode ser determinado. De acordo com este modelo, o valor de n é igual a 3 quando a cristalização ocorre apenas no volume e o valor de n é igual a 1 quando ocorre cristalização apenas na superfície. Um valor intermediário de n indica que os dois mecanismos ocorrem simultaneamente. O valor de n é definido pela equação [58]:

$$n = 2{,}5\frac{R}{E}\left(\frac{T_c^{\,2}}{\Delta T}\right), \qquad (12)$$

na qual R é a constante dos gases e E é a energia de ativação efetiva para a transformação de vidro em cristal.

O valor de δP depende do número total de núcleos na superfície e no volume. A razão $T_c^2/\Delta T$ está relacionada com o crescimento dos cristais. Assim os valores destes parâmetros dependem do mecanismo de cristalização predominante. Quando a cristalização no volume é predominante e considerando amostras de mesma massa, o valor de δP aumenta com aumento do tamanho dos grãos. Por outro lado, quando a cristalização na superfície é predominante, o valor de δP diminui com aumento do tamanho dos grãos.

De acordo com a equação 12, o valor da razão $T_c^2/\Delta T$ será constante se o valor do parâmetro E não depender do tamanho de grão. Entretanto, se a medida que o tamanho de grão aumentar a cristalização no volume passar a ser predominante em relação a superficial, o valor da razão $T_c^2/\Delta T$ deverá aumentar, uma vez que n deverá ser igual a 3. Deste modo, a determinação dos valores do parâmetro δP e da razão $T_c^2/\Delta T$ em função do tamanho de grão determinará qualitativamente qual é o mecanismo predominante no processo de devitrificação.

As curvas de DTA em torno da região de cristalização estão ilustradas na Figura 18 para amostras com tamanho de grão da ordem de 1 e de 1000 μm. Nas medidas de DTA, para os dois tipos de amostras, foram fixadas a taxa de aquecimento (10°C/min), a atmosfera (ar sintético) e a massa da amostra (30 mg). A Tabela XII apresenta os valores de δP, T_c, ΔT e $T_c^2/\Delta T$ do primeiro pico de cristalização para as amostras analisadas. A ordem de grandeza dos valores da razão $T_c^2/\Delta T$ obtidos é de 10^4 °C e está em concordância com os valores encontrados na literatura [58].

Como pode ser observado na Tabela XII, o valor do parâmetro δP diminui com o aumento do tamanho de grão, sugerindo que o mecanismo predominante foi o de cristalização superficial. De acordo com a Tabela XII, o valor da razão $T_c^2/\Delta T$ diminui com o aumento do tamanho de grão comportamento não compatível com a presença do mecanismo de cristalização volumétrica. A diminuição do valor da razão $T_c^2/\Delta T$ com o aumento do tamanho do grão pode ser conseqüência da dependência da energia de ativação E com o tamanho do grão [58].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

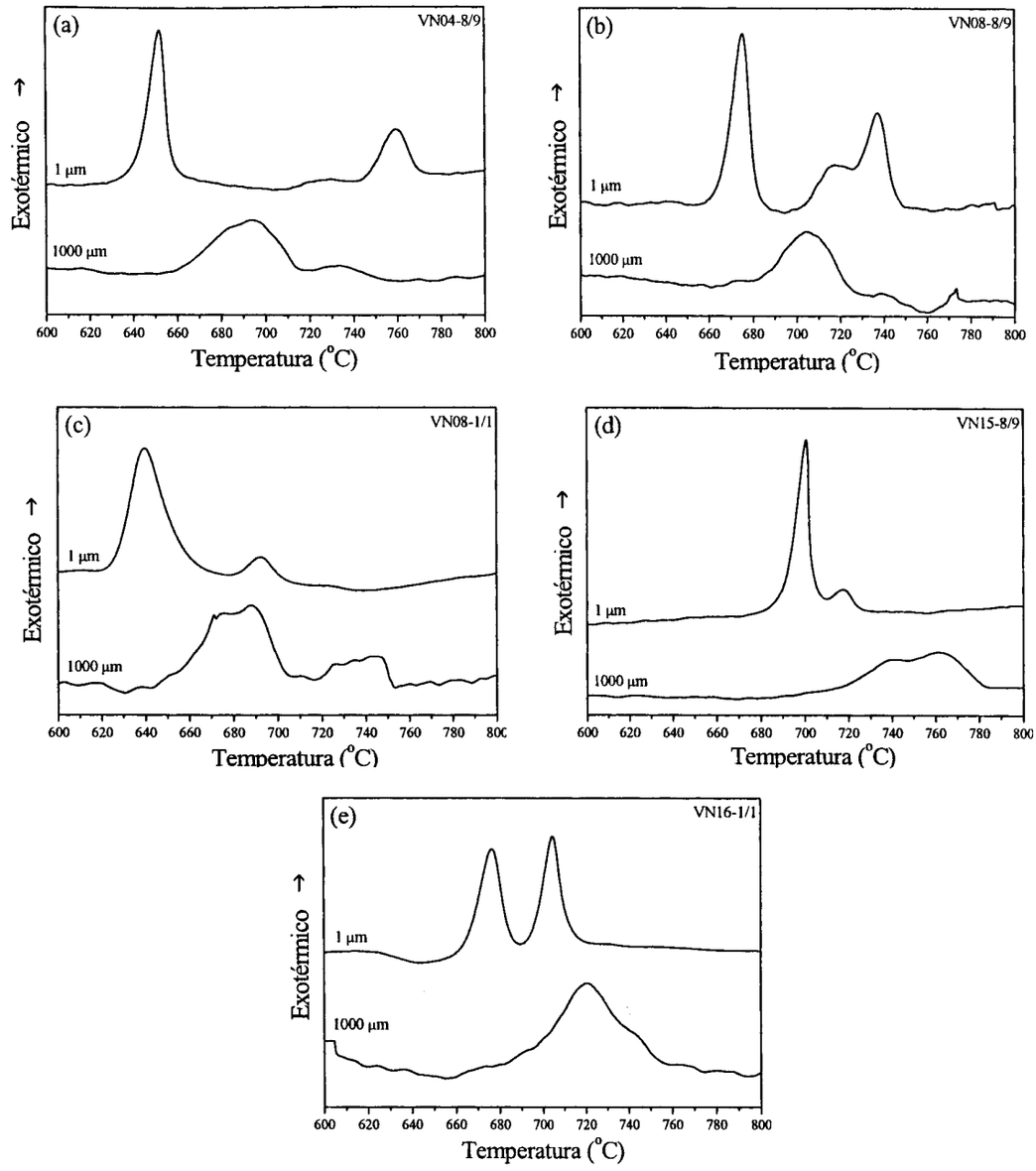


Figura 18 – Curvas de DTA na região de cristalização para as amostras com granulometria igual a 1 µm e a 1000 µm. (VN = vidro cristalizado não isotermicamente).

Tabela XII – Valores de δP, T_c, ΔT e $T_c^2/\Delta T$ do primeiro pico de cristalização para amostras com granulação da ordem de 1 μm e de 1000 μm.

Amostra	1 μm				1000 μm			
	δP (μV)	T_c (°C)	ΔT (°C)	$T_c^2/\Delta T$ (x10^4 °C)	δP (μV)	T_c (°C)	ΔT (°C)	$T_c^2/\Delta T$ (x10^4 °C)
VN04-8/9	1,7	652	9	4,83	0,6	693	33	1,45
VN08-8/9	1,3	675	8	5,69	0,4	705	25	1,99
VN08-1/1	0,9	639	18	2,27	0,5	681	36	1,29
VN15-8/9	4,4	700	7	7,02	1,1	762	49	1,18
VN16-1/1	0,9	676	11	4,15	0,8	719	37	1,62

(VN = vidro cristalizado não isotermicamente).

Estes resultados indicam que apenas o mecanismo de cristalização superficial causou a devitrificação nas amostras analisadas. O aumento do valor de T_c com o aumento do tamanho de grão também indicou que a cristalização superficial foi o mecanismo predominante, pois no mecanismo de cristalização volumétrica, o valor de T_c não depende do tamanho de grão [58].

Pernice *et al.* [40] e Aronne *et al.* [41] estudaram a cristalização não isotérmica de vidros com composições nominais equivalentes as amostras V08-1/1 e V16-1/1 e uma terceira composição nominal com 4% de TiO_2, 48% de BaO e 48% de B_2O_3. Nestes trabalhos, foram preparados 5 g de vidro e o resfriamento foi por imersão do fundo do cadinho em água fria, diferente do procedimento adotado neste trabalho, descrito na seção 2.1. Os resultados destes autores mostraram que as fases cristalinas presentes foram BaB_4O_7, $BaTi(BO_3)_2$ e BaB_2O_4 e que a cristalização superficial foi o mecanismo dominante na devitrificação. Estes resultados estão em bom acordo com o que foi observado nas amostras com razão $x_2/x_3 = 1$ e $x_2/x_3 = 8/9$. Os demais trabalhos existentes na literatura sobre a cristalização do sistema BaO –

$TiO_2 - B_2O_3$ não apresentaram resultados sobre a cristalização não isotérmica e sobre as composições analisadas neste trabalho.

Em resumo, o estudo da cristalização não isotérmica mostrou que as amostras com a fração de TiO_2 (x_1) iguais a 4 e 8% apresentaram maior quantidade da fase β-BBO. Entretanto, para a amostra com x_1 igual a 8%, a quantidade da fase $BaTi(BO_3)_2$ foi maior do que para a amostra com x_1 igual a 4%. Este resultado mostrou que a amostra na forma de pó contendo 4% de TiO_2 foi a mais satisfatória para obtenção da fase β-BBO. Do ponto de vista de estabilidade térmica, os vidros contendo uma maior fração de TiO_2 apresentam uma menor tendência a devitrificação.

3.4 – Cristalização isotérmica de amostras vítreas monolíticas e o estudo da cristalização superficial

O estudo da cristalização não isotérmica mostrou que o processo de devitrificação das amostras ocorre por cristalização superficial. Nesta seção, serão apresentados os resultado do estudo da cristalização isotérmica e a caracterização morfológica e microestrutural da superfície das amostras vítreas monolíticas tratadas isotermicamente em forno resistivo e amostras vítreas monolíticas irradiadas utilizando um *laser* de CO_2. O objetivo foi identificar a influência da fração molar de TiO_2 (x_1) e da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3) na cristalização isotérmica nas diferentes amostras preparadas neste trabalho.

3.4.1 – Fases formadas na cristalização isotérmica

Para a identificação das fases formadas na cristalização isotérmica, amostras vítreas monolíticas com as diferentes composições foram tratadas à 620°C durante 100 h a fim de garantir a cristalização total da amostra. As diferentes amostras na

forma de pó também foram tratadas isotermicamente a 620°C com a finalidade de comparar os seus resultados com os resultados das amostras monolíticas. Foi utilizada a técnica de DRX para a identificação das fases formadas.

3.4.1.1 - Análise das amostras monolíticas cristalizadas

As amostras monolíticas cristalizadas foram moídas para a análise por DRX. As Figuras 19(a) e 19(b) apresentam respectivamente os difratogramas de raios-X das amostras com $x_2/x_3 = 8/9$ e $x_2/x_3 = 1$. Para efeito de comparação, também foram incluídos os difratogramas das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ destacando os picos de máxima intensidade.

Conforme pode ser observado na Figura 19, apenas a fase β-BBO foi detectada. Não foi possível observar indícios que confirmassem a presença de fases contendo o elemento titânio, por exemplo, a $BaTi(BO_3)_2$ ou a fase rica em boro BaB_4O_7.

Os parâmetros de rede e tamanho de cristalito da fase β-BBO foram estimados a partir dos difratogramas de raios-X, de acordo com o procedimento descrito na Seção 2.3.5, considerando esta fase como sendo a única fase presente nas amostras. Conforme pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela XIII, os resultados obtidos para as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ estão em boa concordância com os encontrados nos arquivos JCPDF.

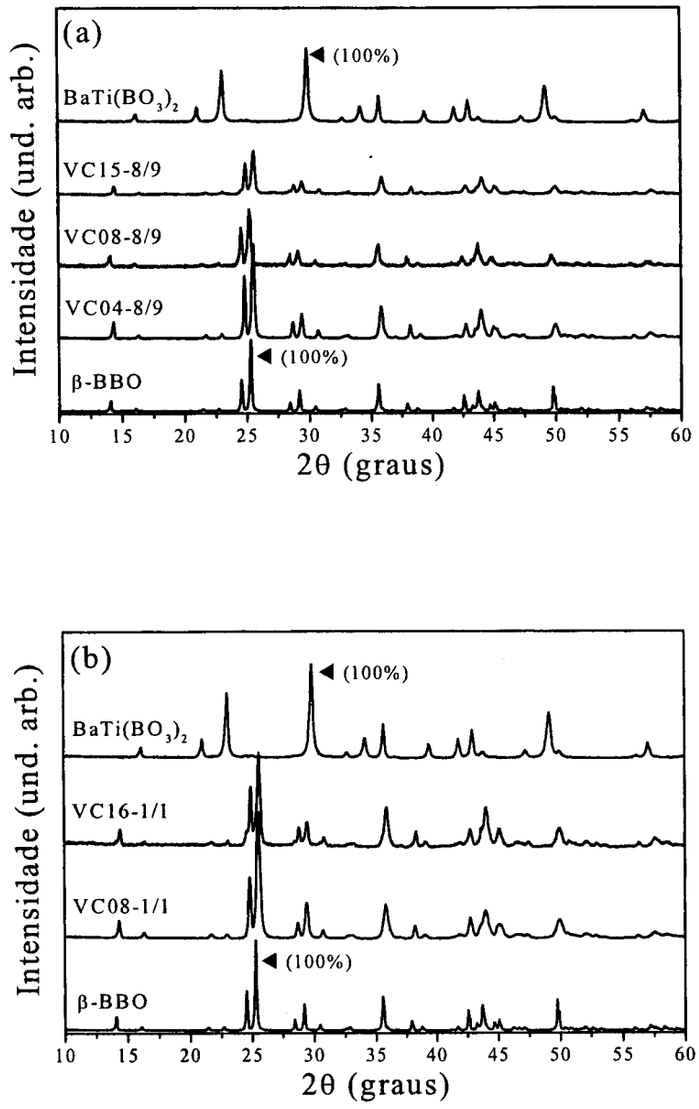


Figura 19 – Difratogramas de raios-X do pó dos monólitos cristalizados isotermicamente, comparadas com as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$, para (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1. (VC = vidro cristalizado)

Tabela XIII – Parâmetros de rede (***a*** e ***c***), volume da célula unitária (***V***) e tamanho de cristalito (D_c) das diferentes amostras estudadas.

Amostras	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	D_c (nm)
JCPDF: 80-1489	12,531	12,728	1731	-
β-BBO	12,53 ± 0,01	12,73 ± 0,01	1731 ± 5	59
VC04-8/9	12,48 ± 0,01	12,67 ± 0,01	1709 ± 2	36
VC08-8/9	12,53 ± 0,01	12,76 ± 0,02	1734 ± 5	26
VC08-1/1	12,51 ± 0,01	12,77 ± 0,05	1732 ± 5	27
VC15-8/9	12,44 ± 0,01	12,67 ± 0,01	1699 ± 2	30
VC16-1/1	12,44 ± 0,01	12,69 ± 0,01	1701 ± 4	29
JCPDF: 35-0825	5,023	16,393	358	-
$BaTi(BO_3)_2$	5,03 ± 0,01	16,39 ± 0,01	359 ± 1	28

Comparando as amostras VC08-8/9 e VC08-1/1 com as amostras VC15-8/9 e VC16-1/1, observa-se que todos os parâmetros da célula unitária e o volume diminuem com o aumento da fração molar de TiO_2 (x_1), enquanto que nenhuma mudança significativa é observada quando do aumento da razão entre as frações de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3). Para estas amostras, o tamanho de cristalito apresenta uma variação significativa somente com o aumento de x_1. Os resultados da amostra VC04-8/9 não apresentaram a mesma tendência.

3.4.1.2 - Análise das amostras cristalizadas na forma de pó

O estudo da cristalização não isotérmica pela técnica de DTA mostrou que as amostras de pó com diferentes granulometrias apresentam diferentes comportamentos. Amostras vítreas na forma de pó tratadas isotermicamente a 620°C por 25 h foram preparadas, para efeito de comparação com as amostras vítreas monolíticas cristalizadas. A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios-X das

diferentes amostras comparadas com os difratogramas das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$.

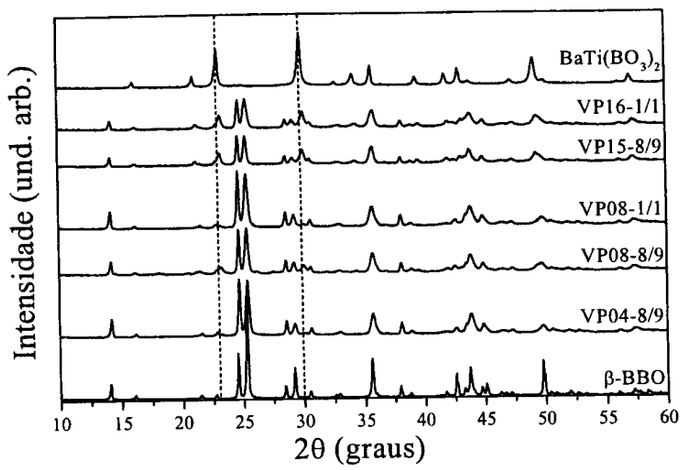


Figura 20 – Difratogramas de raios-X das amostras em forma de pó cristalizadas isotermicamente comparadas com as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$. (VP = vidro na forma de pó)

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 20, observou-se a presença da fase $BaTi(BO_3)_2$ em todas as amostras, sendo mais evidenciada nas amostras VP16-1/1, VP15-8/9 e VP08-8/9. Na amostra VP04-8/9, por conter menos titânio que as demais e na amostra VP08-1/1, por conter as mesmas frações molares de BaO e B_2O_3, a presença da fase $BaTi(BO_3)_2$ foi menos evidenciada.

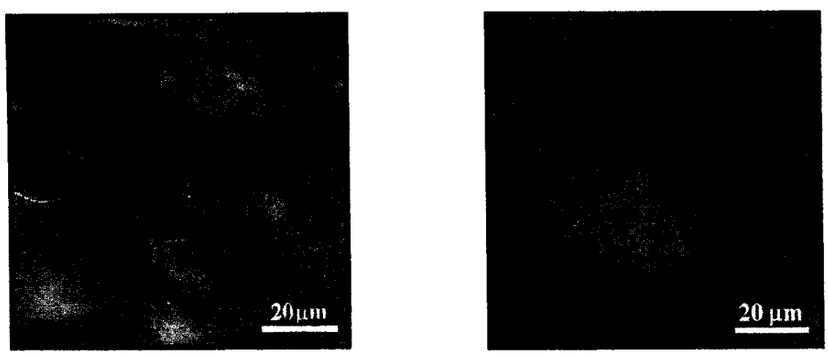
Estes resultados mostram que a formação da fase $BaTi(BO_3)_2$ depende da relação área/volume da amostra, pois nas amostras monolíticas onde esta relação é menor comparada com o pó, não foi observada a formação da fase $BaTi(BO_3)_2$.

Nos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 19 e 20, as relações entre as intensidades dos picos da fase β-BBO presente nas amostras, não são as mesmas quando comparada a fase β-BBO pura. Esta observação indica que ocorre a

mudança de estequiometria provocada pela presença do titânio que induz alterações na estrutura cristalina das amostras.

3.4.2 – Morfologia e microestrutura da superfície das amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente

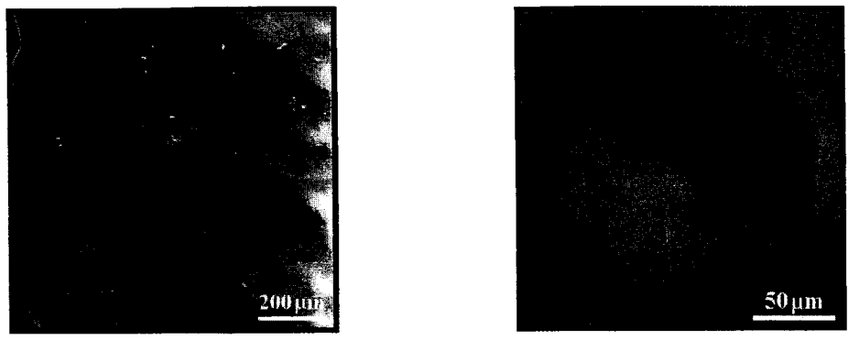
A morfologia e a microestrutura da superfície das amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente a 620°C foram estudadas pelas técnicas de MEV e DRX. Nesta seção, será utilizada a notação VSC para especificar a amostra vítrea com a superfície cristalizada. As propriedades morfológicas caracterizadas foram o tamanho dos cristais, a fração da superfície cristalizada e a espessura da camada cristalizada em função do tempo de tratamento térmico. As Figuras 21 (a e b), 22 (a e b), 23 (a e b), 24 (a – e) e 25 (a – g) apresentam, respectivamente, a morfologia dos cristais presentes na superfície das amostras monolíticas com superfície cristalizada VSC04-8/9, VSC08-8/9, VSC08-1/1, VSC15-8/9 e VSC16-1/1 após o tratamento térmico a 620°C por diferentes tempos.



(a) t = 2 h (b) t = 2 h

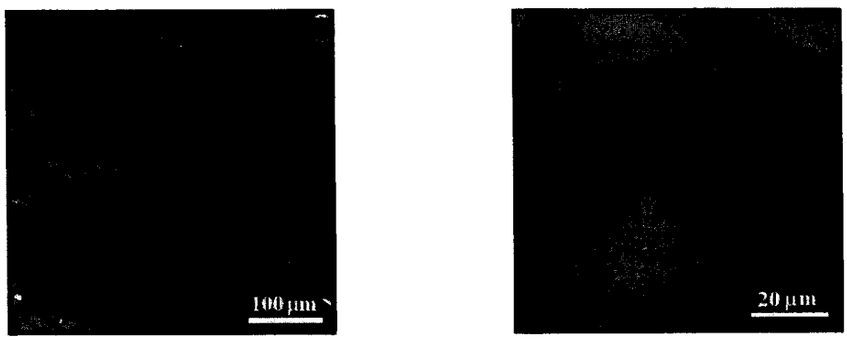
Figura 21 – Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC04-8/9.

EESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO



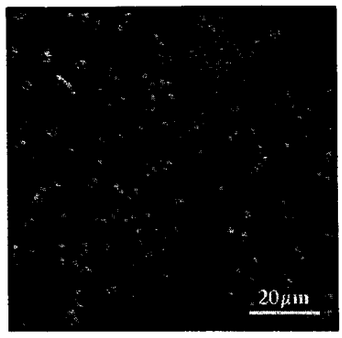
(a) t = 8 h (b) t = 4 h

Figura 22 – Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC08-8/9.

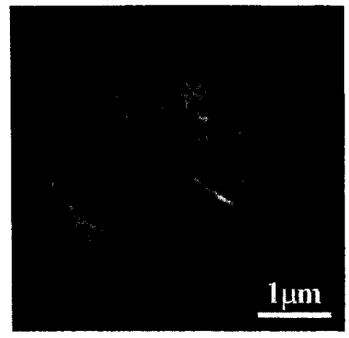


(a) t = 1 h (b) t = 1 h

Figura 23 – Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC08-1/1.

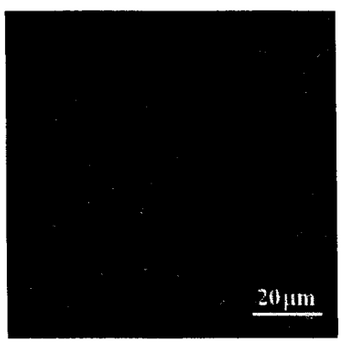


(a) t = 8h

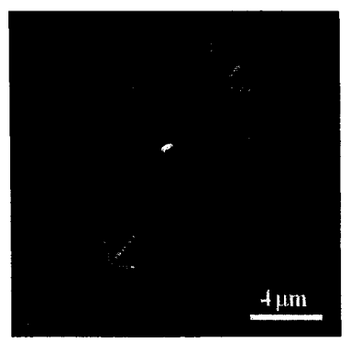


(b) t = 8h

(c) t = 11h

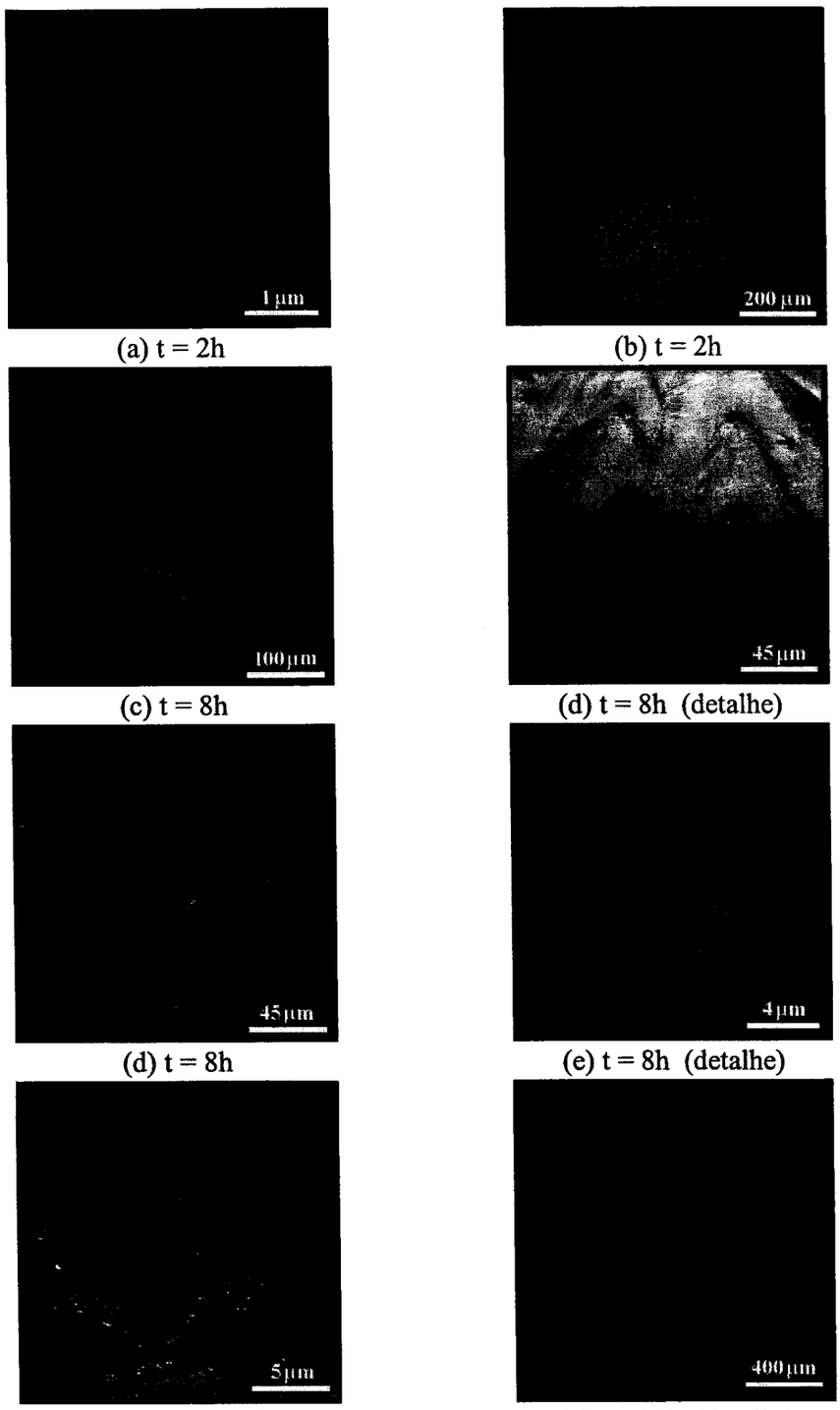


(d) t = 16h



(e) t = 16h (detalhe da Figura 4(d))

Figura 24 - Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC15-8/9 ilustrando os diferentes estágios de cristalização. (a, b, d - e) microscopia eletrônica e (c) microscopia óptica.



(a) t = 2h (b) t = 2h

(c) t = 8h (d) t = 8h (detalhe)

(d) t = 8h (e) t = 8h (detalhe)

(f) t = 8h (detalhe) (g) t = 16h (detalhe)

Figura 25 – Micrografias da superfície cristalizada da amostra VSC16-1/1 ilustrando os diferentes estágios de cristalização.

Os cristais observados nas micrografias das amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9 e VSC08-1/1 apresentam aspectos morfológicos semelhantes, diferenciando-se pelo tamanho que estes atingem após a cristalização total da superfície (Figuras 21, 22 e 23). Comparando as micrografias das amostras VSC04-8/9 e VSC08-8/9 que possuem a mesma razão x_2/x_3, observa-se que o tamanho final dos cristais na amostra VSC08-8/9 é maior do que na amostra VSC04-8/9, ou seja o aumento da quantidade de TiO_2 levou ao aumento do tamanho dos cristais (Figuras 21 (b), 22 (b)). Comparando as micrografias das amostras VSC08-8/9 e VSC08-1/1 que possuem a mesma fração x_1, observa-se que o tamanho final dos cristais é maior na amostra VSC08-8/9, ou seja, a diminuição da razão x_2/x_3 levou ao aumento do tamanho final dos cristais (Figuras 22 (b) e 23 (b)). Como pode ser observado nas micrografias apresentadas nas Figuras 21 (a) e 23(a) a amostra VSC04-8/9 apresentou cristais maiores do que a amostra VSC08-1/1. A amostra VSC08-8/9 apresentou cristais maiores, pois conforme a análise feita por DTA a sua tendência à devitrificação é menor do que a das amostras VSC04-8/9 e VSC08-1/1. O tamanho dos cristais observados na amostra VSC08-1/1 é menor devido a sua maior tendência à devitrificação.

A superfície das amostras VSC15-8/9 e VSC16-1/1 apresentaram cristais com diferentes aspectos morfológicos, cristais com contorno hexagonal presentes nas micrografias apresentados nas Figuras 24 (b) e 25 (a) e cristais com contorno circular presentes nas micrografias apresentadas nas Figuras 24 (c) e 25 (c) semelhantes aos observados nas amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9 e VSC08-1/1. Comparando as micrografias das amostras tratadas por 8 h apresentadas nas Figuras 24 (b) e 25 (e), observou-se que os cristais na forma hexagonal da amostra VSC16-1/1 são aproximadamente 3 vezes maiores do que os da VSC15-8/9. Após 16 h de tratamento

térmico, a superfície das amostras VSC15-8/9 e VSC16-1/1 estão completamente cristalizadas de acordo com as micrografias apresentados nas Figuras 24 (d) e 25 (g).

Observando as micrografias apresentadas na Figura 24, pode-se concluir que o processo de cristalização na amostra VSC15-8/9 ocorreu em dois estágios: inicialmente, ocorreu a nucleação e o crescimento dos cristais de forma hexagonal, Figura 24 (a), e após 11 h de tratamento, Figura 24 (c), estes cristais atuaram como sítios para a nucleação do segundo cristal, completando o preenchimento da superfície após 16 h de tratamento, Figura 24 (d). A micrografia apresentada na Figura 24 (e) mostra os cristais hexagonais presentes na micrografia apresentada na Figura 24(d).

Das micrografias apresentadas na Figura 25, observa-se que o processo de cristalização da amostra VSC16-1/1 ocorreu com a formação simultânea dos cristais com diferentes aspectos morfológicos. A micrografia apresentada na Figura 25 (f) mostra em detalhe o centro do cristal presente na micrografia apresentada na Figura 25 (b), mostrando que este cristal não foi nucleado a partir de um cristal de forma hexagonal. Assim este resultado indica que os dois tipos de cristais são nucleados simultaneamente.

Como o estudo por MEV das amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9 e VSC08-1/1 mostrou que estas amostras apresentam cristais com apenas um aspecto morfológico, suas estruturas cristalinas serão descritas em conjunto. A estrutura cristalina presente nestas amostras foi caracterizada pela técnica de DRX. As Figuras 26, 27 e 28 mostram respectivamente os difratogramas de raios-X das amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9 e VSC08-1/1, em função do tempo de tratamento térmico.

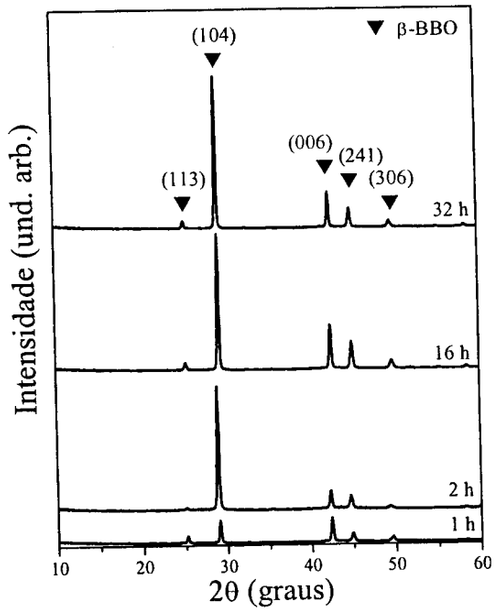


Figura 26 – Difratogramas de raios-X da amostra VSC04-8/9 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 1, 2, 16 e 32 h).

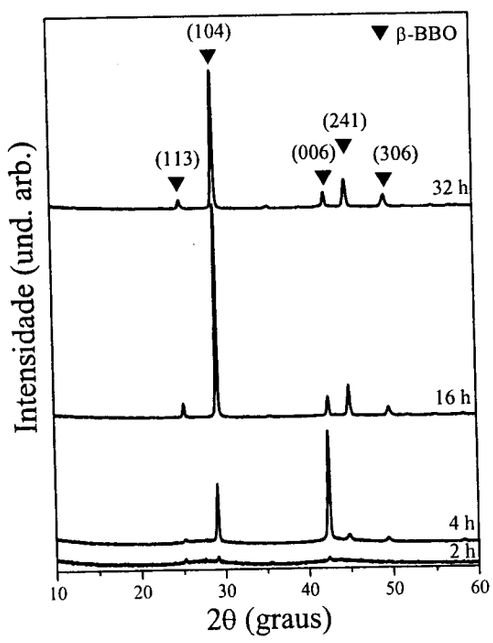


Figura 27 - Difratogramas de raios-X da amostra VSC08-8/9 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 2, 4, 16 e 32 h).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

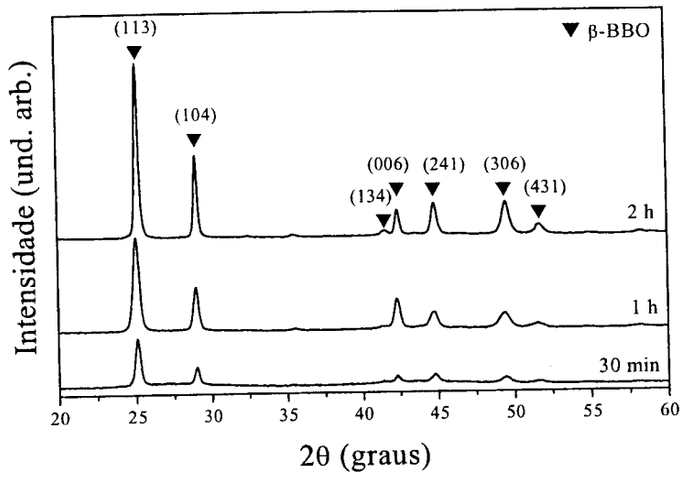


Figura 28 - Difratogramas de raios-X da amostra VSC08-1/1 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 30 min, 1 e 2h).

Todos os picos presentes nos difratogramas de raios-X correspondem aos picos da fase β-BBO [22]. Em todas as amostras, a superfície apresenta-se texturizada, pois a relação entre os picos de difração não correspondente a relação de intensidade do difratograma de raios-X para a fase β-BBO em forma de pó. No difratograma de pó da fase β-BBO [22], os planos (113) e (300) correspondem aos picos mais intensos. Para a amostra VSC04-8/9, após 1 h de tratamento, observa-se a presença de 5 picos de difração, enquanto que para a amostra VSC08-8/9 o primeiro pico de difração foi observado após 2 h de tratamento. Isto ocorre pelo fato da amostra VSC08-8/9 apresentar uma menor tendência a devitrificação. Para a amostra VSC04-8/9, para tempos de tratamento maiores que 1 h, o pico de difração correspondente ao plano cristalográfico (104) foi o mais intenso. Para a amostra VSC08-8/9, o pico de difração correspondente ao plano (006) foi o mais intenso quando tratado durante 4 h. Após este tempo, o pico de difração correspondente ao plano (104) torna-se o mais intenso. Na amostra VSC08-1/1 o pico de difração correspondente ao plano (113) é o mais intenso enquanto que o pico de difração

correspondente ao plano (104) é o segundo mais intenso. A amostra VSC08-1/1 também apresenta picos de difração correspondente aos planos (134) e (431) que não são observados nas amostras VSC04-8/9 e VSC08-8/9. O fato de que nas amostras VSC04-8/9 e VSC08-8/9 os picos mais intensos correspondem aos planos (104) e (006), indica a existência de uma orientação preferencial nestas direções. Entretanto, a orientação preferencial na direção (006) na amostra VSC08-8/9 desaparece para tempos de tratamento térmico maiores que 8 h. Este resultado evidencia a presença de textura da camada cristalizada das amostras monolíticas.

Os difratogramas de raios-X das amostras VSC15-8/9 e VSC16-1/1 em função do tempo de tratamento térmico são apresentados nas Figuras 29 e 30. Observou-se um comportamento diferente das amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9 e VSC08-1/1. Alguns picos dos difratogramas de raios-X da amostra VSC15-8/9 podem ser indexados por planos da fase β-BBO, enquanto que outros podem ser indexados como sendo da fase $BaTi(BO_3)_2$. O mesmo ocorre com a amostra VSC16-1/1.

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-X das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ na forma de pó conforme pode ser observado, alguns picos de difração nas duas fases são muito próximos. Desta análise conclui-se que, neste caso a técnica de DRX não é eficiente para identificar os cristais com diferentes aspectos morfológicos observados nas amostras VSC15-8/9 e VSC-16-1/1.

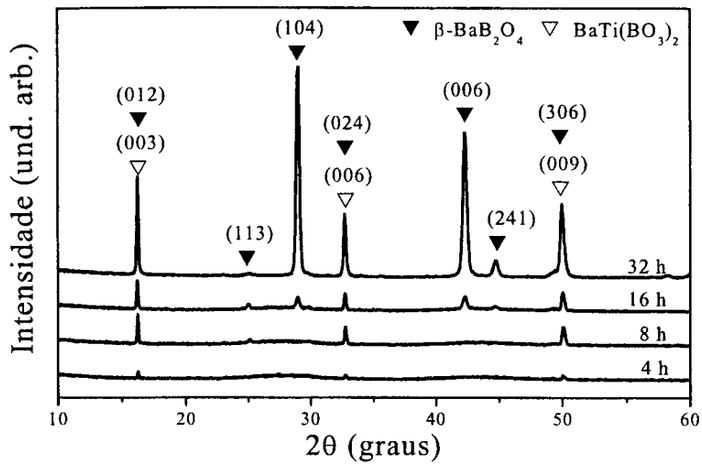


Figura 29 – Difratogramas de raios-X da amostra VSC15-8/9 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 4, 8, 16 e 32 h).

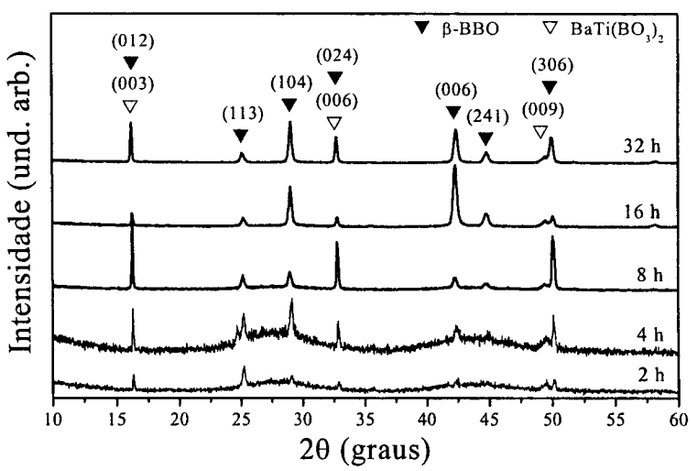


Figura 30 – Difratogramas de raios-X da amostra VSC16-1/1 para diferentes tempos de tratamentos de térmico (t = 2, 4, 8, 16 e 32 h).

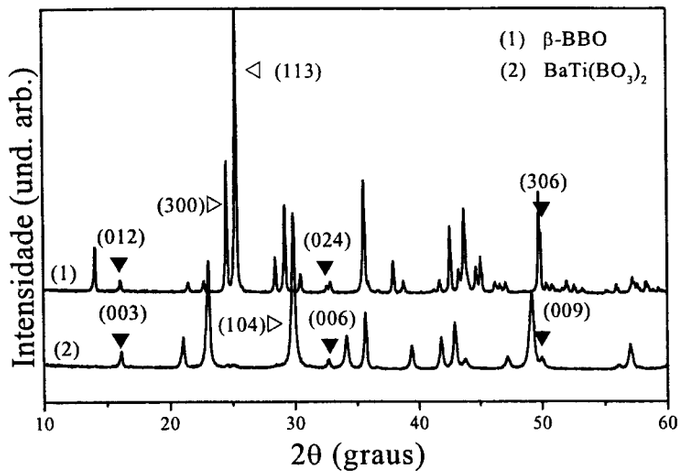


Figura 31 – Difratogramas de raios-X de pó das amostras de β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ com a indicação dos picos coincidentes nas duas fases.

A espectroscopia micro-Raman por ser uma técnica de análise local foi escolhida para a identificação das fases cristalinas presentes na amostra VSC15-8/9. A Figura 32 (a e b) apresenta as micrografias da superfície da amostra VSC15-8/9 tratada durante 8 e 16 h e utilizada para a identificação da estrutura cristalina de diferentes morfologias dos cristais. As letras A, B, C e D indicam as regiões na superfície das amostras que foram analisadas por espectroscopia micro-Raman. A Figura 33 (a) apresenta os espectros micro-Raman das regiões A e B e a Figura 33 (b) os espectros micro-Raman das regiões C e D. A fim de facilitar a identificação os espectros foram comparados com os espectro Raman das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ na forma de pó. A escolha destas duas fases foi feita com base na caracterização por DRX de amostras vítreas na forma de pó cristalizadas não isotermicamente e isotermicamente indicando a presença das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ nestas amostras.

(a) t = 8h (b) t = 16h

Figura 32 – Micrografias das diferentes regiões utilizadas na identificação das fases por espectroscopia micro-Raman na amostra VSC15-8/9.

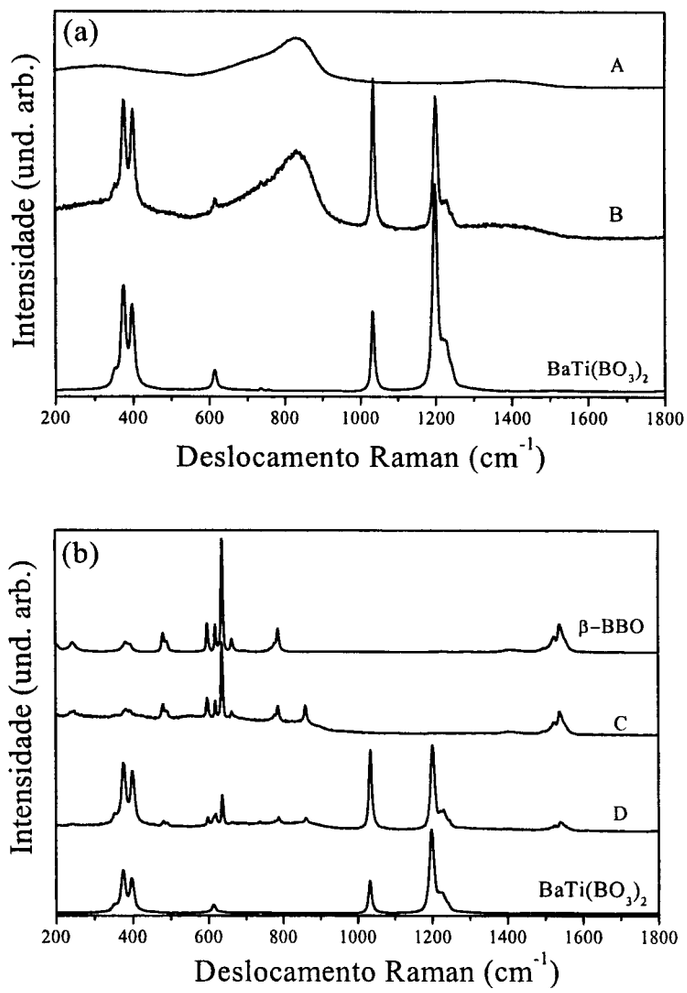


Figura 33 – Espectros micro-Raman de diferentes regiões do (a) primeiro e (b) segundo estágio de cristalização da amostra VSC15-8/9.

A análise do espectro da região A caracteriza esta região como sendo vítrea, enquanto que o da região B (cristal hexagonal) mostra claramente que este cristal é da fase $BaTi(BO_3)_2$. O espectro da região B contém também a contribuição da fase vítrea caracterizada pela banda larga em torno de 800 cm^{-1}. A análise do espectro da região D (cristal hexagonal) mostra que esta região é caracterizada como sendo da fase $BaTi(BO_3)_2$, ou seja, são os mesmos cristais observados no estágio inicial da cristalização, Figura 32 (a). A região C (outro cristal) foi identificada como sendo da fase β-BBO. O espectro da região D contém também uma contribuição pouco intensa de alguns picos da fase β-BBO, indicando que esta fase se forma a partir da fase $BaTi(BO_3)_2$.

A partir da identificação das duas fases cristalinas presentes nas amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9, VSC08-1/1, VSC15-8/9 e VSC16-1/1, foi possível obter o grau de orientação de cada plano, correspondente a cada pico presente no difratograma de raios-X. Isso foi feito utilizando as Equações 3 e 4 descritas na seção 2.3.5. A evolução do grau de orientação em função do tempo de tratamento térmico para as amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9, VSC08-1/1, VSC15-8/9 e VSC16-1/1 estão apresentadas na Figura 34 (a - e). Nesta figura é apresentado apenas o grau de orientação dos planos (104) e (006) da fase β-BBO por serem estes os mais importantes no que tange as propriedades ópticas destas amostras.

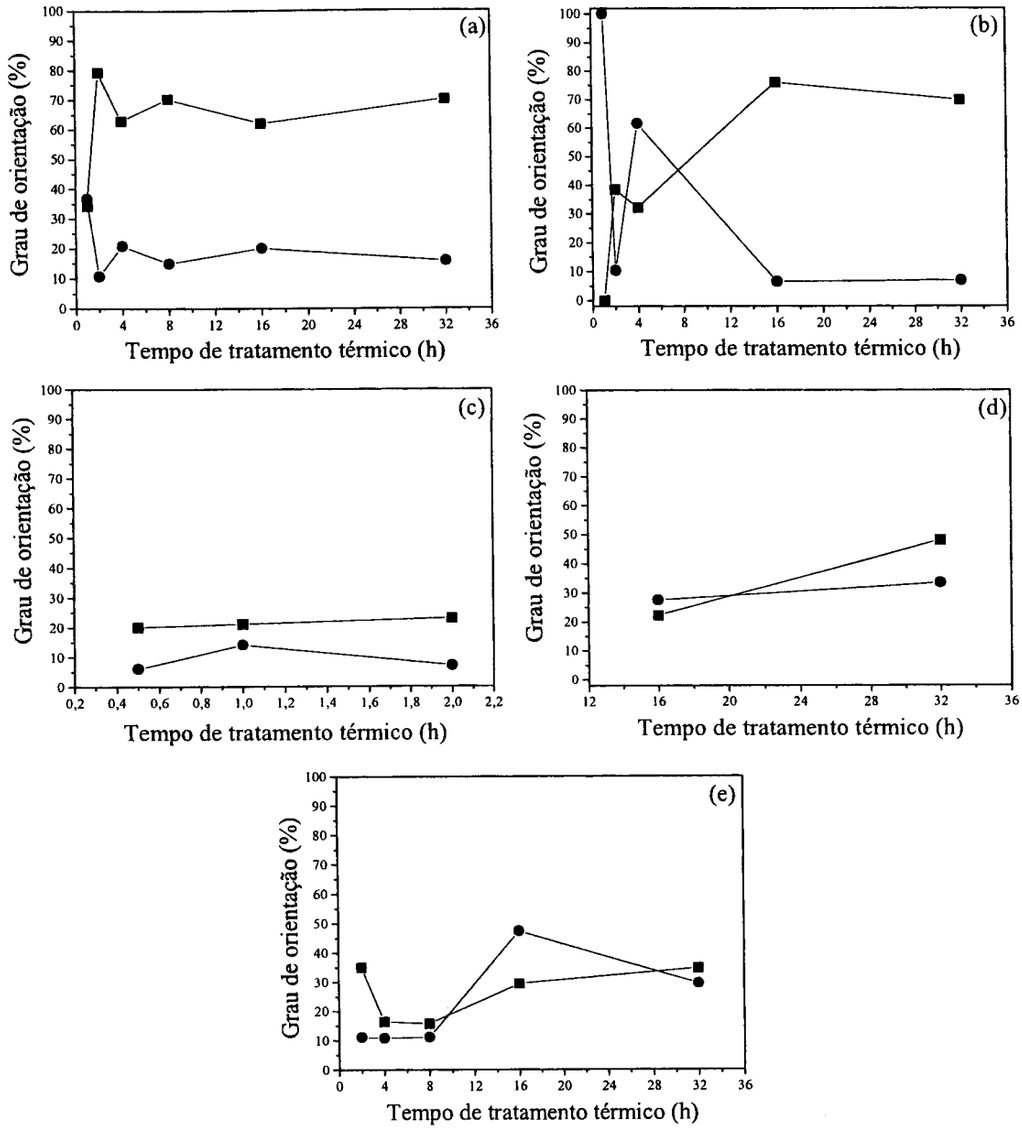


Figura 34 – Evolução do grau de orientação dos planos ■ (104) e ● (006) para as amostras (a) VSC04-8/9, (b) VSC08-8/9, (c) VSC08-1/1, (d) VSC15-8/9 e (e) VSC16-1/1.

Na amostra VSC04-8/9, após 2 h de tratamento térmico o grau de orientação do plano (104) ficou em torno de 70% enquanto que o grau de orientação dos demais planos não ultrapassa os 20%. Na amostra VSC08-8/9 até 4 h de tratamento o plano que teve o maior grau de orientação foi o plano (006) e para 16 h o plano com maior

grau de orientação foi o (104). Na amostra VSC08-1/1 o plano com maior grau de orientação foi o plano (113) com cerca 50%, enquanto os demais não ultrapassaram 20%. Na amostra VSC15-8/9 o grau de orientação não ultrapassou 50% para 16 h de tratamento, enquanto que para 32 h, o plano (104) atinge cerca de 50% de grau de orientação. Um comportamento semelhante ao da amostra VSC15-8/9 ocorre com a amostra VSC16-1/1 para 16 e 32 h de tratamento térmico, exceto que a amostra VSC16-1/1 atinge valores de grau de orientação um pouco menores do que a amostra VSC15-8/9.

3.4.3 – Estudo da cinética de cristalização da fase $BaTi(BO_3)_2$ na amostra VSC15-8/9

Conforme foi mostrado anteriormente, a amostra VSC15-8/9 possui dois estágios de cristalização. No primeiro estágio ocorre apenas a formação da fase $BaTi(BO_3)_2$, que no segundo estágio atua como sítio para nucleação heterogênea da fase β-BBO. Por isso a cinética de cristalização da fase $BaTi(BO_3)_2$ foi analizada. Pelo fato da VSC16-1/1 apresentar um processo de cristalização no qual as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ são nucleadas simultaneamente, não foi possível estudar a cinética de cristalização nesta amostra. Embora as demais amostras tenham apresentado apenas a fase β-BBO, não foi possível realizar o estudo da cinética de cristalização nesta amostras pois a cristalização na superfície ocorre de forma muito rápida na temperatura de trabalho de 620°C .

A cristalização superficial dos cristais da fase $BaTi(BO_3)_2$ na amostra VSC15-8/9 foi caracterizada por microscopia óptica. A amostra VSC15-8/9 cristalizada foi obtida a partir da amostra VM15-8/9 após tratamento térmico a 620°C. Os parâmetros medidos em função do tempo de tratamento térmico foram:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

a) diâmetro dos cristais (***D***);

b) número de cristais por unidade de área (**N/A**);

c) fração da área cristalizada em relação a área total observada (***f***).

Foram caracterizadas amostras com 4, 6, 8 e 10 h de tratamento térmico. Para cada tempo, foram avaliadas 3 amostras e foram analisadas 10 imagens para cada amostra. Os parâmetros ***D***, ***N/A*** e ***f*** foram estimados utilizando o *software* para análise das imagens mencionado na seção 2.3.4.1.

O valor médio do número de cristais por unidade de área (N_s), obtido a partir dos dados apresentados na Figura 35, foi igual a 2 x 10^{-3} μm^{-2}. A ordem de grandeza deste valor está em bom acordo com resultados encontrados na literatura para amostras com a superfície polida mecanicamente [5, 60].

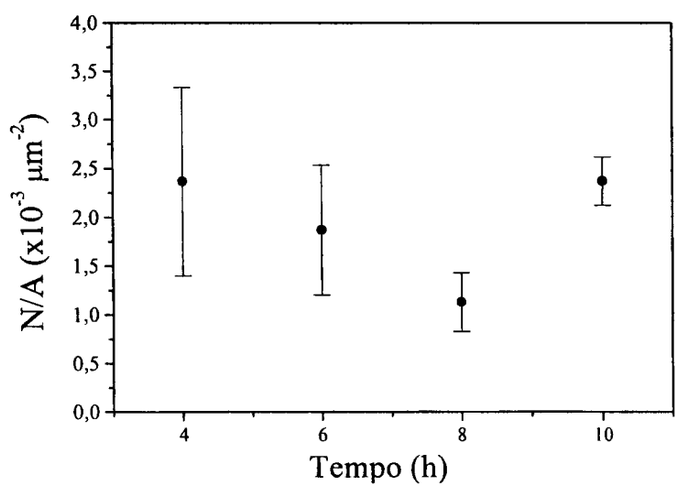


Figura 35 - Número de cristais de $BaTi(BO_3)_2$ por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico.

Segundo o modelo de Avrami [61,62], a fração cristalizada (α) é dada pela equação:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\pi N_s R^2\right), \tag{13}$$

onde N_s é o valor médio do número de cristais por unidade de área e $\boldsymbol{R}$ é o raio dos cristais.

As Figuras 36 e 37 apresentam os valores medidos do diâmetro e da fração cristalizada. A partir do ajuste da Equação 13 com os valores experimentais da fração cristalizada, apresentados na Figura 37, obteve-se que a taxa de crescimento dos cristais foi de $\boldsymbol{U}$ = 0,21 μm/h supondo que $\boldsymbol{R(t)= Ut}$. As figuras apresentam também os valores obtidos a partir do ajuste teórico utilizando a Equação 13.

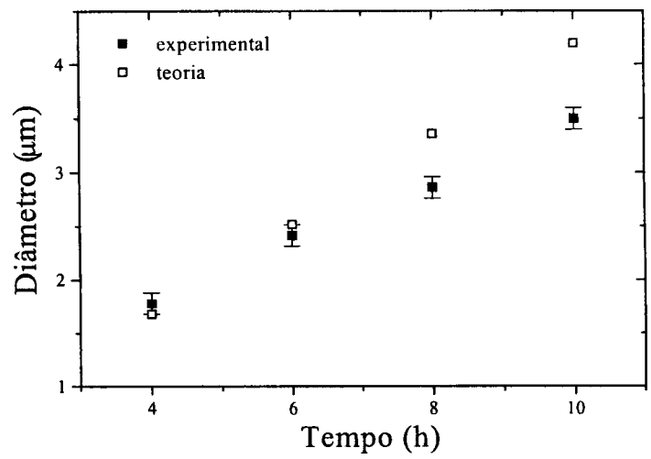


Figura 36 - Diâmetros dos cristais de $BaTi(BO_3)_2$ em função do tempo de tratamento térmico comparados com os valores teóricos.

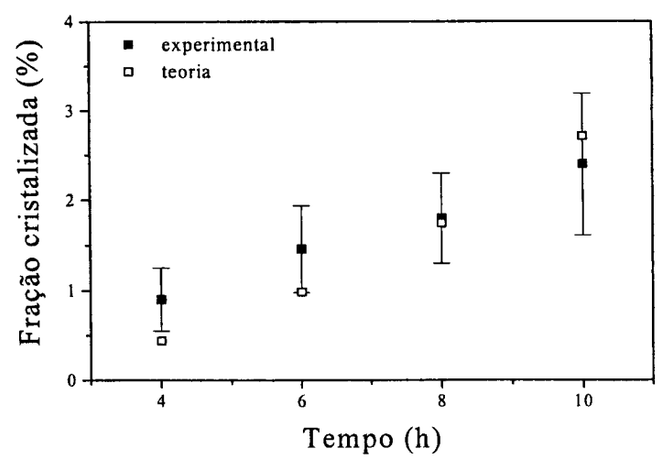


Figura 37 - Fração da área cristalizada em função do tempo de tratamento térmico comparados com os valores teóricos.

Um resultado importante obtido no estudo da cinética da fase $BaTi(BO_3)_2$ na amostra VSC15-8/9 foi que, de acordo com a Figura 35, apenas aproximadamente 2% da superfície é preenchida pela fase $BaTi(BO_3)_2$. Isto justifica a ausência de picos de difração relativos a esta fase nos difratogramas de raios-X da amostra com 15% de TiO_2 cristalizada isotermicamente, Figura 19(a).

3.4.4 – Cristalização da superfície de amostras vítreas monolíticas com composição VM15-8/9 através da irradiação com um *laser* de CO_2.

Amostras vítreas com composição nominal 15% TiO_2 – 40% BaO – 45% B_2O_3 (VM15-8/9) foram cristalizadas por meio da irradiação de um *laser* de CO_2 [63]. Este estudo foi realizado com o objetivo de comparar a cinética de cristalização superficial da amostra VM15-8/9 em forno convencional com a cinética de cristalização superficial com *laser*. A temperatura inicial da amostra foi mantida em um forno a 300°C com a finalidade de evitar o aparecimento de trincas na amostra. O tratamento com *laser* constou da irradiação da amostra com uma densidade de potência de 300 mW/cm^2 durante 4 minutos. A Figura 38 mostra as micrografias da superfície da amostra VSL15-8/9 (VSL = vidro com superfície cristalizada com *laser*) irradiada com um *laser* de CO_2. De acordo com as micrografias apresentadas, o cristal formado na superfície da amostra possui a forma hexagonal semelhante ao cristal da fase $BaTi(BO_3)_2$ presente na amostra VSC15-8/9 tratada em forno convencional, Figura 24(b). Entretanto, de acordo com as micrografias apresentadas na Figura 38 (b e d), os cristais formados na amostra VSL15-8/9 são aproximadamente 10 vezes maiores do que os cristais da amostra VSC15-8/9. Além disso, a superfície da amostra VSL15-8/9 é totalmente cristalizada, enquanto que de

acordo com o estudo da cinética de cristalização a amostra VSC15-8/9 tem apenas 2% de sua superfície cristalizada.

Analogamente ao que foi feito para a amostra tratada em forno convencional, a identificação da fase cristalina formada na superfície tratada com *laser,* foi realizada por espectroscopia micro-Raman. A Figura 39 apresenta os espectros Raman de um dos cristais presentes na superfície da amostra irradiada, comparados com os espectros Raman das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ na forma de pó. Os espectros mostram que a fase cristalina corresponde a fase $BaTi(BO_3)_2$.

A análise por DRX mostra (Figura 40) que a superfície apresenta um certo grau de textura, com os cristais de $BaTi(BO_3)_2$ orientados com o eixo ***c*** *(plano 00l)* perpendicular à superfície da amostra. A mesma família de planos está presente nas amostras tratadas em forno convencional para tempos até 8h, Figura 29.

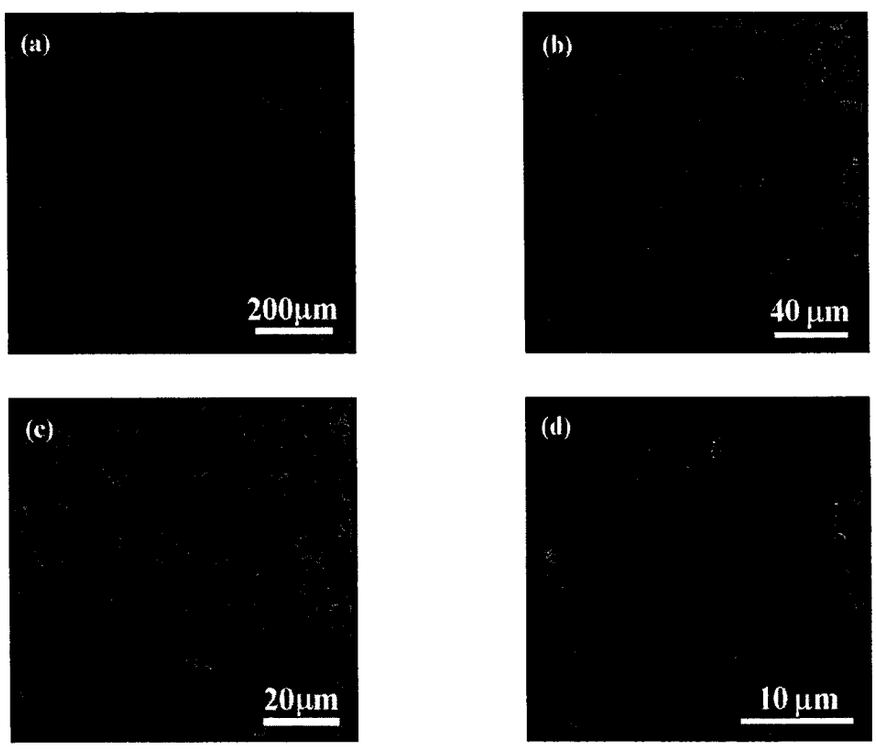


Figura 38 – Micrografias da superfície da amostra VSL15-8/9 cristalizada utilizando um *laser* de CO_2. (VSL= vidro com a superfície irradiada com *laser*).

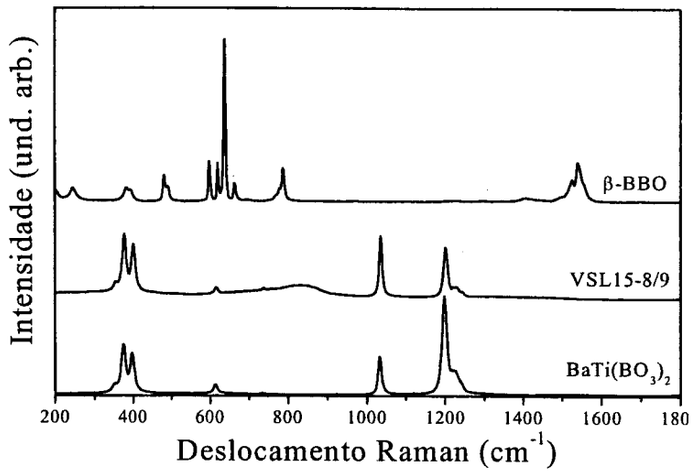


Figura 39 – Espectros Raman de um dos cristais presentes na superfície da amostra VSL15-8/9 irradiada pelo *laser* de CO_2.

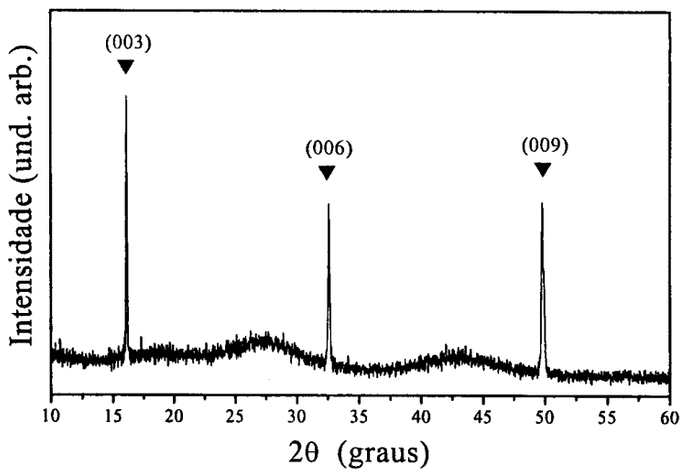


Figura 40 – Difratograma de raios-X da amostra VSL15-8/9, irradiada pelo *laser* de CO_2.

Para avaliar a altura dos cristais da fase $BaTi(BO_3)_2$ nas amostras tratadas em forno convencional durante 10 h (VSC15-8/9) e nas amostras irradiadas com laser de CO_2 foi utilizada a técnica de MFA. Para que a comparação pudesse ser feita, escolheu-se um cristal isolado em cada amostra. A Figura 41 apresenta as micrografias de MFA para as amostras tratadas em forno convencional (VSC15-8/9)e para as amostras irradiadas com laser de CO_2 (VSL15-8/9).

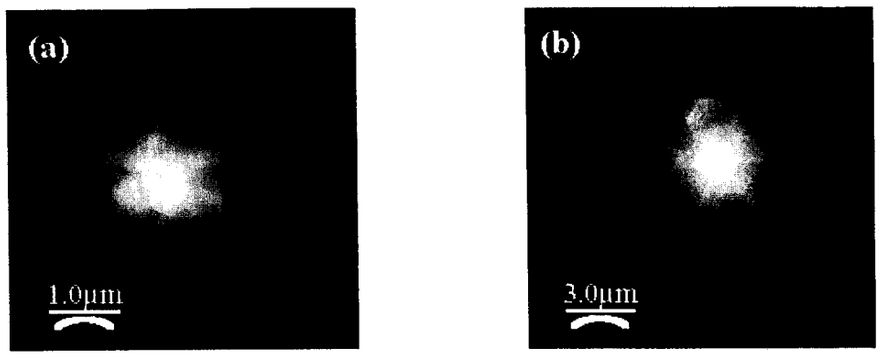


Figura 41 – Micrografias de MFA para as amostras (a) tratadas em forno VSC15-8/9 e (b) para as amostras irradiadas com laser de CO_2 (VSL15-8/9).

As micrografias de MFA confirmam os resultados obtidos por MEV mostrados na Figura 38. Nas duas amostras os cristais apresentam o mesmo formato, sendo que, o tamanho do cristal da amostra irradiada com *laser* é maior do que o tamanho do cristal da amostra tratado em forno convencional. Um resultado importante obtido pela técnica de MFA foi que, nas condições nas quais as amostras foram tratadas, os cristais apresentam-se com uma porção acima da superfície do vidro. O cristal na amostra VSC15-8/9 apresenta uma elevação em relação a superfície do vidro de aproximadamente 0,2 μm enquanto que na amostra VSL15-8/9 a elevação do cristal foi de aproximadamente 0,6μm.

Como conclusão, observa-se que os dois tipos de tratamento geraram a mesma fase cristalina, os mesmos aspectos morfológicos e a mesma textura. Entretanto, o tamanho dos cristais, sua elevação em relação a superfície do vidro e a fração da superfície cristalizada são maiores nas amostras tratadas com o laser de CO_2.

3.4.5 - Mecanismo de formação da textura com base nas energias de superfície

A presença de interfaces ou defeitos em vidros pode atuar como sítios de nucleação heterogênea e promover a devitrificação. Quanto maior o número de

interfaces ou defeitos maior será o número de núcleos. A superfície dos vidros apresenta sítios de nucleação gerados pela interface vidro/atmosfera ou pela presença de impurezas depositadas sobre a superfície do vidro. A Figura 42 apresenta um núcleo na forma de uma casca esférica formada logo abaixo da superfície de um vidro. Os parâmetros γ_1, γ_2 e γ_3 são as energias de superfície e θ é o ângulo de contato que varia de 0 até 180°. O equilíbrio mecânico entre as tensões superficiais estabelece uma relação entre o ângulo de contato e as energias de superfícies sendo expressa pela equação [64]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_2 - \gamma_3}{\gamma_1}. \tag{14}$$

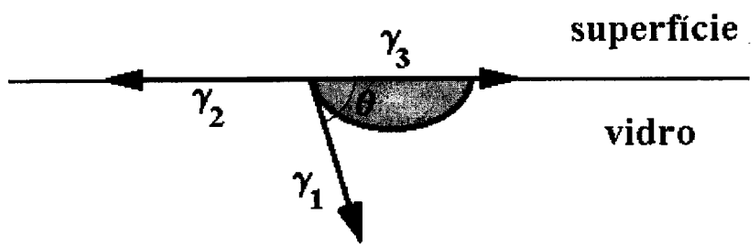


Figura 42 – Modelo de casca esférica para a nucleação heterogênea em superfície de vidros [64].

A presença de impurezas sobre a superfície do vidro modifica a energia de interface γ_3 e conseqüentemente modifica o ângulo de contato. Estas impurezas atuam como um sítio para a nucleação heterogênea.

Para um ângulo de contato θ a barreira de energia para a nucleação heterogênea é dada por [64]:

$$\Delta G_{heterog} = f(\theta)\Delta G_{homog}, \tag{15}$$

onde ΔG_{homog} é a barreira de energia para a nucleação homogênea e $f(\theta)$ é o fator geométrico dado por:

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}. \qquad (16)$$

O fator $f(\theta)$ varia de 0 a 1 em função do ângulo de contato no intervalo de 0 a 180°, como ilustra a Figura 43. O valor de $f(\theta)$ depende das energias de superfície, pois o ângulo de contato depende dessas energias de acordo com a Equação 14. A diminuição do ângulo de contato pela presença de interfaces diminui o valor de $f(\theta)$ e conseqüentemente, diminui a barreira de energia para a nucleação heterogênea em relação a barreira de energia para a nucleação homogênea, facilitando assim a devitrificação.

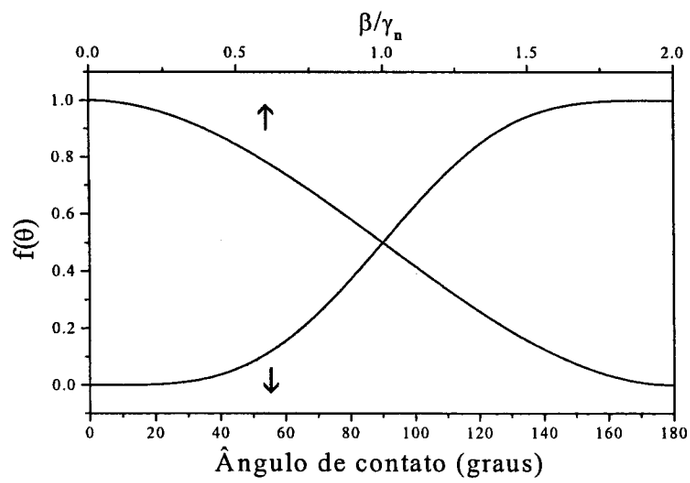


Figura 43 – Dependência do fator $f(\theta)$ com o ângulo de contato e com a energia de adesão β.

A partir da Equação 14 e como $-1 \leq \cos\theta \leq 1$, obtêm-se o intervalo dos valores possíveis para a energia de interface γ_3 e seus valores mínimo e máximo. Este intervalo é expresso por:

$$\gamma_2 - \gamma_1 \leq \gamma_3 \leq \gamma_2 + \gamma_1 . \tag{17}$$

Para o valor mínimo de γ_3, $\cos\theta = 1$, tem-se $f(\theta) = 0$, ou seja, a barreira de energia para a nucleação heterogênea é nula. Este é o caso ideal onde não ocorre gasto de energia para a formação do núcleo. Para o valor máximo de γ_3, $\cos\theta = -1$, tem-se $f(\theta) = 1$, ou seja, a barreira de energia para a nucleação heterogênea é igual a barreira de nucleação homogênea. Neste caso ocorre apenas nucleação homogênea.

Desta discussão conclui-se que a diminuição da energia da interface vidro/atmosfera ou vidro/impureza diminui a barreira de nucleação heterogênea e conseqüentemente intensifica o processo de devitrificação na superfície do vidro. A diminuição da energia de interface também diminui o ângulo de contato, favorecendo o crescimento de cristais na forma de colunas no caso extremo de $\gamma_3 = \gamma_2 - \gamma_1$, pois neste caso, $\theta = 0$.

No caso de interfaces vidro/impureza a energia de adesão do grão na superfície deve ser considerada. A energia de adesão β pode ser definida por:

$$\beta = \gamma_2 + \gamma_1 - \gamma_3 . \tag{18}$$

Substituindo a Equação 18 na Equação 14, o ângulo de contato em função da energia de adesão é expressa por:

$$\cos\theta = -1 + \frac{\beta}{\gamma_1} . \tag{19}$$

A Figura 43 também ilustra a dependência de $f(\theta)$ com a razão β/γ_1. Quando não ocorre adesão do grão sobre a superfície do vidro $\beta = 0$, $\cos\theta = -1$ e conseqüentemente $f(\theta) = 1$ e a barreira de energia para a nucleação heterogênea é igual a barreira de nucleação homogênea. O aumento da energia de adesão diminui o

valor de $f(\theta)$ e conseqüentemente diminui a barreira de energia para a nucleação heterogênea e intensifica o processo de devitrificação.

Na superfície dos vidros, os núcleos são formados a princípio com orientação aleatória podendo qualquer plano cristalográfico ficar paralelo a interface. Entretanto, a barreira de energia é menor para a formação dos núcleos com menor energia de interface, conseqüentemente a formação desses núcleos é favorecida. O crescimento de grãos cristalinos a partir dos núcleos com menor energia de interface ocorre antes da formação dos demais núcleos, inibindo o crescimento de cristais com outras orientações. Este mecanismo explica a orientação preferencial de cristais na superfície de vidros, podendo um ou mais planos cristalográficos estar mais orientado. Com isso, a camada cristalizada formada a partir da devitrificação da superfície do vidro apresentará textura. As energias de superfície envolvidas na formação dos núcleos determinam quais planos cristalográficos serão orientados preferencialmente. Os planos cristalográficos que possibilitam menor energia de superfície são os planos com maior densidade de íons, logo, o crescimento de cristais com esses planos paralelos a superfície do vidro será o mais eficiente. Contudo, deve-se ainda considerar que a energia da interface não depende apenas da energia da face do cristal em crescimento, mas também da presença de um defeito ou impureza sobre a superfície, além da composição química do vidro e do cristal.

O modelo acima descrito pode em parte explicar a existência da textura nas amostras monolíticas tratadas isotermicamente à 620°C.

Na fase $BaTi(BO_3)_2$ o plano cristalográfico mais denso é o plano que contem os grupos $(BO_3)^{3-}$ que corresponde aos planos *(00l)*. Assim, isto poder explicar a orientação dos cristais da fase $BaTi(BO_3)_2$ na amostra VSC15-8/9 com tempos de

tratamento até 8 h. Como pode ser observado nos difratogramas de raios-X ilustrados na Figura 30, o mesmo ocorre na amostra VSC16-1/1.

Na fase β-BBO o plano mais denso é o plano que contem as unidades $(B_3O_6)^{3-}$ que também corresponde aos planos (*00l*). Nas amostras VSC04-8/9, VSC08-8/9 e VSC08-1/1, observou-se apenas a formação da fase β-BBO. Nestas amostras o processo de cristalização começou com uma maior orientação segundo o plano (006). Entretanto, como pode ser observado nos difratogramas apresentados nas Figuras 26 a 28, a orientação que prevaleceu foi segundo o plano (104).

Pode-se concluir que nas condições nas quais foram preparadas estas amostras, o plano que ofereceu a menor energia de interface foi o plano (104). As pequenas diferenças observadas entre o grau de orientação dos planos (006), (241) e (306) podem ser devidas a influência da composição química das amostras nas energias de superfície dos núcleos gerados nas diferentes amostras. Nas amostras VSC15-8/9 e VSC16-1/1 a formação da fase β-BBO e suas texturas ocorrem com a orientação dos mesmos planos que as demais amostras diferenciando-se apenas pelo grau de orientação de cada plano.

Na amostra VSC15-8/9, como pode ser observado na micrografia da Figura 24 (c), os cristais da fase $BaTi(BO_3)_2$ que são formados inicialmente atuam com um sítio para a nucleação da fase β-BBO. O núcleo da fase β-BBO será formado na interface vidro/$BaTi(BO_3)_2$. Como os cristais da fase $BaTi(BO_3)_2$ crescem orientados segundo os planos (*00l*), a energia de superfície neste plano influencia a barreira de energia para a nucleação heterogênea da fase β-BBO, bem como a orientação dos cristais formados.

A orientação dos cristais de $BaTi(BO_3)_2$ na amostra VSL15-8/9, obtida por irradiação com *laser* de CO_2, pode ser explicada com base no mesmo modelo. Como

já foi mencionado, os planos mais densos da fase $BaTi(BO_3)_2$ pertencem a família (*00l*) e possibilitam a menor energia de interface e conseqüentemente, a barreira de energia para a nucleação heterogênea desta fase com orientação (*00l*) será menor, quando comparada com as barreiras de energia correspondentes aos outros planos.

3.5 – Estudo da estrutura a curta distância do sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ em amostras vítreas e amostras cristalizadas a partir da fase vítrea

O estudo da estrutura local, principalmente em materiais vítreos ou amorfos, tem se mostrado uma ferramenta poderosa na compreensão das propriedades físicas e químicas de diferentes compostos inorgânicos. Mais especificamente, no caso do sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$, diferentes trabalhos propuseram uma relação entre as diferentes propriedades físicas observadas neste sistema e a estrutura local ao redor dos átomos de titânio, bário e boro [33-41].

Além disso, estudos realizados neste laboratório em amostras deste sistema na forma de pó produzidas por método químico (método Pechini), mostraram através de medidas de DRX que, além da fase β-BBO, sempre ocorria a cristalização de uma ou mais fases, a fase $BaTiO_3$ e/ou a fase $BaTi(BO_3)_2$. O aparecimento destas fases depende da quantidade de TiO_2 (x_1), da temperatura de tratamento térmico e/ou da razão x_2/x_3 [65]. Por outro lado, medidas de XAS realizadas neste mesmo conjunto de amostras, mostraram a presença de fases cristalinas que não haviam sido identificadas através das medidas de DRX.

Em função disso, esta seção é dedicada a caracterização da estrutura local dos compostos $BaO-B_2O_3-TiO_2$ vítreos e cristalizados, através de diferentes técnicas de caracterização estrutural a curta distância como Espectroscopia de absorção de raios

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

X (XAS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia Raman (Raman) e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR).

3.5.1 – Estudo da estrutura local dos átomos de titânio, bário e boro utilizando a técnica de XAS

O estudo da estrutura local ao redor dos átomos de titânio, bário e boro utilizando a técnica de XAS foi realizado através da análise de duas regiões do espectro de absorção de raios-X. A região da borda de absorção, denominada de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*), pode fornecer informações tanto da simetria local quanto da estrutura eletrônica da espécie analisada. Por outro lado, o estudo da região localizada aproximadamente a 80 eV após a borda de absorção, chamada de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), fornece informações quanto a estrutura a curta e média distância ao redor da espécie analisada como o número de primeiros vizinhos, sua distância média com relação ao átomo analisado e a desordem (térmica e topológica) destes primeiros vizinhos. Descreve-se a seguir os resultados obtidos nas bordas de absorção dos átomos de titânio, bário e boro, respectivamente.

3.5.1.1 – Borda K do átomo de titânio

Pelo fato da borda L_{III} do átomo de bário estar localizada a aproximadamente 5247 eV, não foi possível obter os espectros EXAFS na borda K do átomo de titânio que está situada em 4990 eV. Assim, na borda K do átomo de titânio, foram realizadas somente medidas na região da borda de absorção (espectros XANES).

O espectro XANES pode ser formalmente dividido em duas regiões: a primeira região chamada de pré-borda, que é a região de baixa energia localizada antes da borda de absorção, em que no caso do titânio está compreendida no

intervalo de 4960-4980eV. As estruturas observadas na primeira região correspondem as transições do fotoelétron para estados ligados, o fotoelétron não sai do átomo absorvedor. Nesta região, uma aproximação do tipo orbital molecular utilizando regras de simetria e de teoria de grupo permite obter algumas informações que ilustram, de maneira simples, as manifestações de ocupação dos níveis, a importância da simetria do sítio absorvedor, o papel da estrutura eletrônica do elemento absorvedor e a influência dos átomos mais próximos e dos mais distantes [66].

Na região de pós-borda até 50 eV após a energia de ionização, o fotoelétron possui uma energia cinética baixa e um livre caminho médio variado e grande. Esta é a região em que ocorre difusão múltipla e a interpretação é muito mais complexa. O estudo da teoria e cálculos *ab-initio* vem sendo realizados visando a obtenção de informações estruturais quantitativas [67].

As variações das estruturas observadas na região de pré-borda e após a borda de absorção são boas indicações da configuração eletrônica do átomo absorvente. Um aumento no grau de oxidação, isto é, um aumento na carga formal de um metal é acompanhada de uma desestabilização dos níveis ocupados e dos níveis anti-ligantes. Estes dois efeitos causam um deslocamento de todas as transições da pré e pós-borda de absorção para altas energias ainda que a natureza dos átomos vizinhos, seu estado de *spin* e sua simetria sejam as mesmas.

A título de ilustração, a Figura 44 apresenta o espectro XANES de três compostos cristalinos onde o átomo de titânio tem estado de oxidação Ti^{4+} e diferentes números de coordenação.

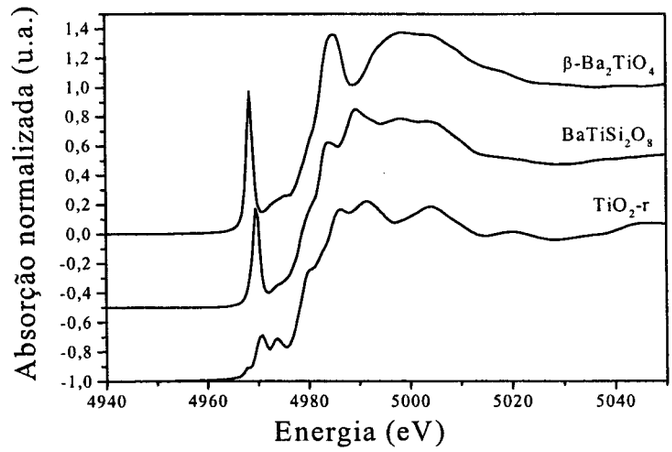


Figura 44 – Espectro XANES na borda K do Ti^{4+} em três compostos cristalinos.

Conforme pode ser observado na Figura 44, na região da pré-borda, existe uma grande diferença na intensidade e na posição dos picos quando se compara os três compostos. Apesar do titânio ter valência 4+ nos três casos, devido a diferença de coordenação do átomo de titânio, existe um deslocamento deste pico de 4968,5 eV do composto Ba_2TiO_4 onde cada átomo de titânio é coordenado por 4 átomos de oxigênio (***[4]Ti***) para 4969,8 eV no composto $Ba_2TiSi_2O_8$ onde cada átomo de titânio é coordenado por 5 átomos de oxigênio (***[5]Ti***). Quando se analisa o composto TiO_2 (rutila) onde cada átomo de oxigênio é coordenado por 6 átomos de oxigênio (***[6]Ti***), a posição do mesmo pico é de 4970,7 eV. No que tange a intensidade destes picos, ela diminui de maneira significativa quando se muda de um composto $^{[4]}Ti$ para um composto ***[6]Ti***.

A origem das transições eletrônicas observadas na região da pré-borda esta associada a transições para estados vazios do tipo ***3d*** [68]. Quando o átomo de Ti está em uma posição centro-simétrica, as transições eletrônicas ***s→ d*** são proibidas. Estas transições tornam-se fracamente permitidas quando os orbitais ***3d*** vazios do metal se misturam com os orbitais ***p*** do oxigênio. Esta mistura pode ser induzida pelo

processo de desordem térmica ou pela perda de simetria local. Assim, as transições observadas na região da pré-borda estão relacionadas ao grau de mistura dos orbitais ***d*** e ***p*** do titânio e do oxigênio, respectivamente. A observação destas transições é então uma maneira de estimar o grau de desordem local ao redor do átomo absorvedor.

Usando as informações da pré-borda (altura e posição) obtidas a partir de um grande número de compostos óxidos com o átomo de titânio com valência 4+, Farges e colaboradores [68] identificaram domínios que estariam relacionados a átomos de titânio em coordenação 4, 5 e 6. Farges mostrou que era possível estimar o número de átomos de titânio nestas diferentes coordenações por meio da medida da posição e da altura da transição observada na região da pré-borda. A Figura 45 apresenta a relação que existe entre o número de coordenação, a altura e a posição do pico presente na pré-borda de acordo com o trabalho de Farges [68].

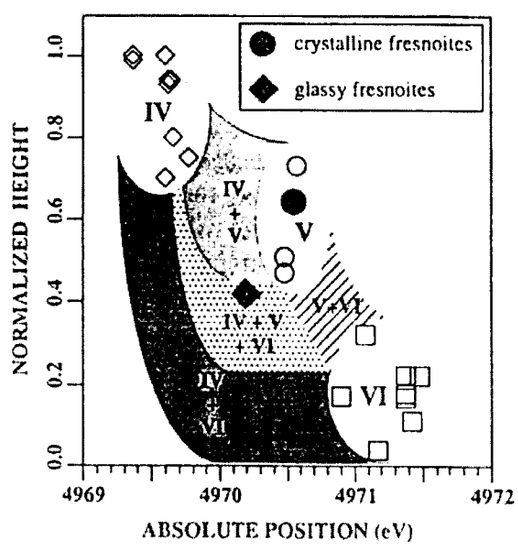
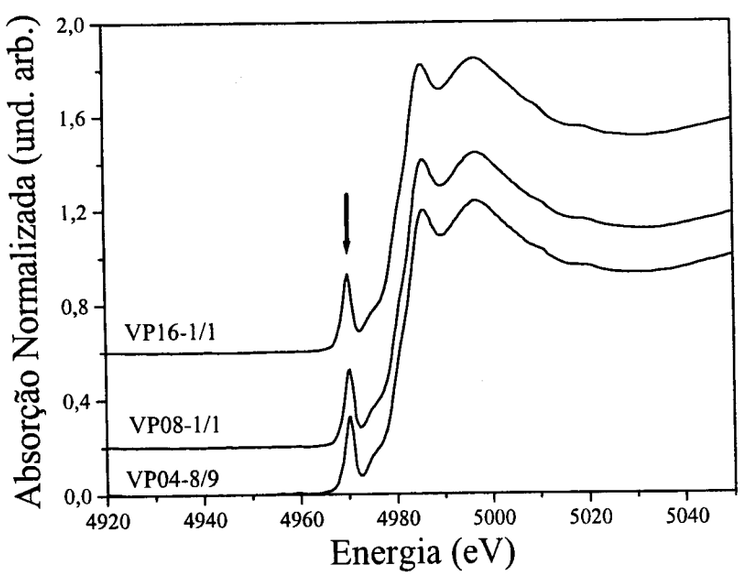


Figura 45 – Relação entre o número de coordenação, a altura e a posição do pico presente na pré-borda de acordo com o trabalho de Farges [68].

Para poder estimar a coordenação dos átomos de titânio nos compostos estudados, os espectros XANES foram normalizados em relação a primeira oscilação EXAFS e o *background* foi corrigido utilizando uma simulação com polinômio de grau 1. Após esta operação, a altura e a posição dos picos observados na região da pré-borda foram comparados diretamente.

A Figura 46 apresenta os espectros XANES das amostras vítreas com a concentração de Ti variando entre 4 e 16 % em mol.

Conforme apresentado na Figura 46, observa-se a presença de um pico centrado em aproximadamente 4970 eV cujas intensidades são semelhantes nas três amostras. Uma semelhança muito grande é também observada na região pós-borda de absorção indicando que o aumento da quantidade de titânio não causou mudanças significativas a média distância.



46 – Espectros XANES das amostras vítreas com a fração molar de TiO_2 variando entre 4 e 16 % em mol.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Na Figura 47(a) são comparados os espectros XANES de dois vidros contendo 8% em mol de TiO_2 com diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3. Na Figura 47 (b) são comparados os espectros XANES de dois vidros contendo 15 e 16% de TiO_2 com diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3. No segundo caso considera-se que as amostras contém as mesmas quantidades de titânio.

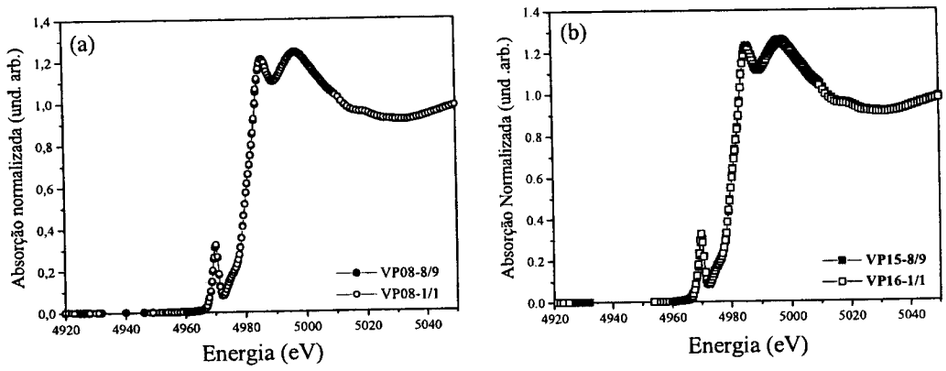


Figura 47 – Comparação entre os espectros XANES dos vidros com (a) $x_1 = 8$ com $x_2/x_3 = 8/9$ e $x_2/x_3 = 1$ e (b) $x_1 = 15$ com $x_2/x_3 = 8/9$ e $x_1 = 16$ com $x_2/x_3 = 1$.

Conforme pode ser observado na Figura 47, em ambos os casos, a mudança na razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 não teve nenhuma influência na simetria local do átomo de titânio. O fato de não observar diferenças significativas na região pós-borda de absorção indica que a média distância a estrutura dos vidros é muito semelhante e independe da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

A Figura 48 compara os espectros XANES das amostras vítreas cristalizadas após tratamento térmico a 620°C durante 100hs. Conforme observado, uma mudança significativa ocorreu no pico presente na pré-borda, principalmente entre as amostras contendo 4 e 8 (ou 16) mol % de TiO_2.

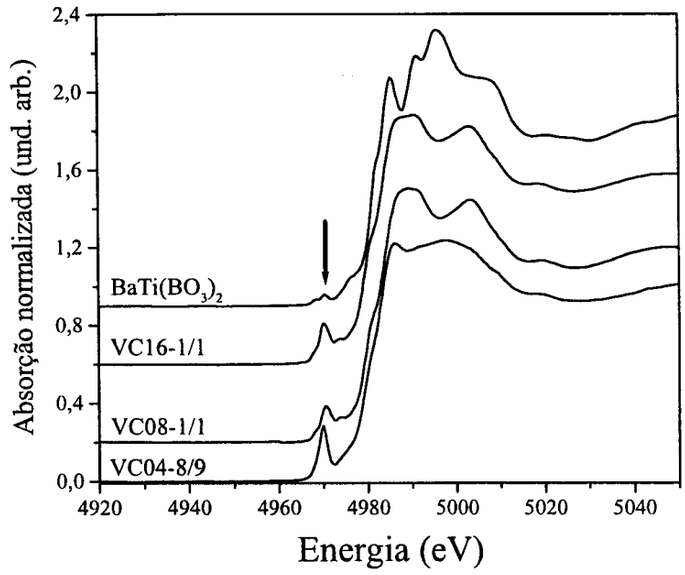


Figura 48 – Espectros XANES das amostras vítreas cristalizadas após tratamento térmico a 620°C durante 100hs.

Comparando os espectros apresentados na Figura 48, após cristalização, pode-se notar que, para as amostras contendo 8 e 16% de TiO_2, ocorreu uma modificação tanto na região da pré-borda como na região pós-borda de absorção. Comparando os espectros das três amostras com o da fase $BaTi(BO_3)_2$, pode-se notar que existe uma grande diferença entre os mesmos indicando que, uma outra fase contendo os átomos de titânio deve ter se formado. A questão que surge é qual seria ou quais seriam estas fases? De acordo com os resultados de DRX, em todas estas três amostras, somente a fase β-BBO foi observada. A única diferença observada nos difratogramas de raios-X foi a medida que a quantidade de titânio aumenta é que os picos de difração das amostras contendo Ti são mais largos e menos definidos, indicando que uma parte dos átomos de titânio estariam entrando substitucionalmente na matriz da fase β-BBO.

A formação de uma fase cristalina contendo átomos de titânio é uma segunda hipótese que não pode ser descartada. O fato desta fase não ter sido detectada através das medidas de DRX, poderia estar relacionada ao fato de ter apenas uma pequena fração de uma fase com cristalitos em escala nanométrica.

A Figura 49 (a e b) apresenta os espectros XANES das amostras cristalizadas contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

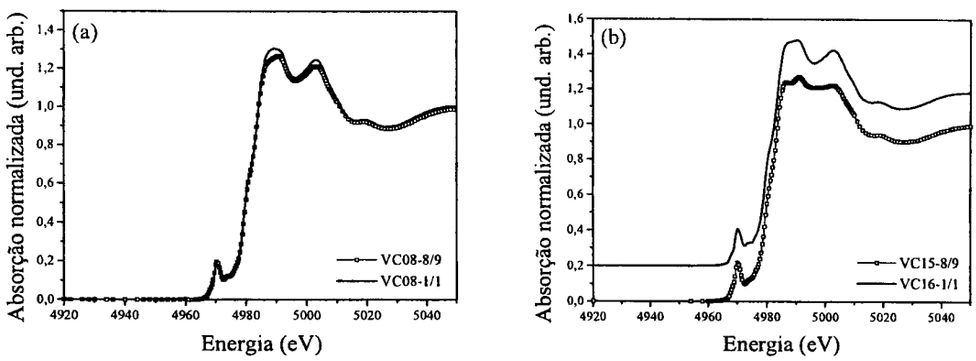


Figura 49 – Espectros XANES das amostras cristalizadas contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

Uma mudança significativa no espectro XANES é observada na Figura 49 entre as amostras VC15-8/9 e VC16-1/1 indicando a mudança ou a formação de uma outra fase contendo átomos de titânio. Na amostra VC15-8/9 tem-se aproximadamente a mesma quantidade de átomos de Ti e uma maior quantidade de átomos de B. Esta maior quantidade de átomos de B poderia estar sendo utilizada para a formação de uma outra fase cristalina contendo átomos de boro e titânio. A comparação do difratograma de raios-X desta amostra com o da amostra VC16-1/1 mostra a presença de alguns picos de difração de baixa intensidade que podem estar relacionados a fase cristalina $BaTi(BO_3)_2$. A presença desta fase na amostra contendo 15% de TiO_2 é esperada pois, conforme foi observado anteriormente, o estudo da

cristalização superficial nesta amostra mostrou que a mesma inicia-se pelo aparecimento da fase $BaTi(BO_3)_2$. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, a fase β-BBO se torna a fase majoritária e após o processo completo de cristalização da amostra, a visualização da fase $BaTi(BO_3)_2$, que é minoritária, tornando-se muito difícil de ser observada.

A Tabela XIV resume todas as informações referentes aos espectros XANES das amostras vítreas e das amostras cristalizadas a partir de um pedaço do mesmo vidro. Através da análise da posição e da intensidade do pico principal observado na região da pré-borda e utilizando o trabalho realizado por Farges citado anteriormente [68], foi possível obter informações semi-quantitativas sobre as espécies de titânio presentes nas amostras vítreas e cristalizadas.

Da análise dos dados apresentados na Tabela XIV, pode-se observar que as amostras vítreas não apresentam modificações significativas da estrutura local ao redor dos átomos de titânio, a medida que a concentração de titânio aumenta bem como com a variação da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3. De acordo com o trabalho de Farges, estas amostras apresentam espécies de titânio com coordenação 4, 5 e 6 sendo que a maior quantidade de átomos está com coordenação 5.

Tabela XIV – Informações referentes aos espectros XANES das amostras vítreas e das amostras cristalizadas.

Amostra	Posição (eV) ± 0.2 eV	Intensidade (und. arb.)	Fases presentes (DRX)	Espécies de titânio
$BaTi(BO_3)_2$ cristalizado	4970,3	0,04	$BaTi(BO_3)_2$	$^{[6]}Ti$
VP04-8/9	4970,1	0,28	vítrea	$^{[5]}Ti$ e $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VP08-1/1	4970,1	0,28	vítrea	$^{[5]}Ti$ e $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VP08-8/9	4970,1	0,26	vítrea	$^{[5]}Ti$ e $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VP15-8/9	4969,9	0,27	vítrea	$^{[5]}Ti$ e $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VP16-1/1	4969,9	0,26	vítrea	$^{[5]}Ti$ e $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VC04-8/9	4969,8	0,23	β-BaB_2O_4	$^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VC08-1/1	4970,4	0,13	β-BaB_2O_4	$^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VC08-8/9	4970,4	0,12	β-BaB_2O_4	$^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VC15-8/9	4970,0	0,15	β-BaB_2O_4 e $BaTi(BO_3)_2$	$^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$
VC16-1/1	4970,1	0,13	β-BaB_2O_4	$^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$

Após cristalização, a amostra contendo 4% de TiO_2 apresenta a posição e a intensidade do pico da pré-borda muito semelhante aquela observada antes da cristalização. É importante ressaltar que, através de medidas de DRX, foi observada somente a presença da fase β-BBO. O aumento da quantidade de TiO_2 leva a uma diminuição da intensidade do pico da pré-borda independente da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3. De acordo com o trabalho de Farges [68], a posição e a intensidade medidas indicam que as espécies de titânio predominantes seriam com número de coordenação 4 e 6. Os átomos de titânio com coordenação 6 poderiam estar ligados a presença da fase $BaTi(BO_3)_2$ cristalina não detectada por DRX.

3.5.1.2 – Borda L_{III} do átomo de bário

As medidas de XAS foram realizadas na borda L_{III} do átomo de bário uma vez que a borda K está situada em uma energia a qual não é acessível no anel de luz síncrotron em Campinas (E_K= 37441 eV). A desvantagem de se fazer as medidas na borda L_{III} situada em aproximadamente 5247 eV é que a borda L_{II} está situada a 5624 eV. Deste modo, as medidas na borda L_{III} foram realizadas até 5600 eV.

A Figura 50 apresenta os espectros EXAFS das amostras vítreas. Os espectros EXAFS das três amostras vítreas são semelhantes mostrando que não existe uma influência sobre a estrutura a curta e média distância ao redor do átomo de bário com o aumento da concentração de titânio. Os espectros das amostras vítreas são muito semelhantes ao espectro EXAFS da amostra de BaB_2O_4 amorfa produzida através do método Pechini [65] no que tange sua forma.

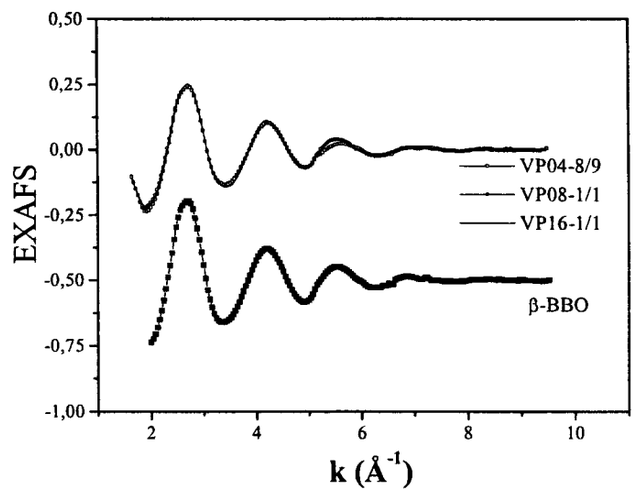


Figura 50 – Espectros EXAFS das amostras vítreas.

A Figura 51 apresenta as transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 50.

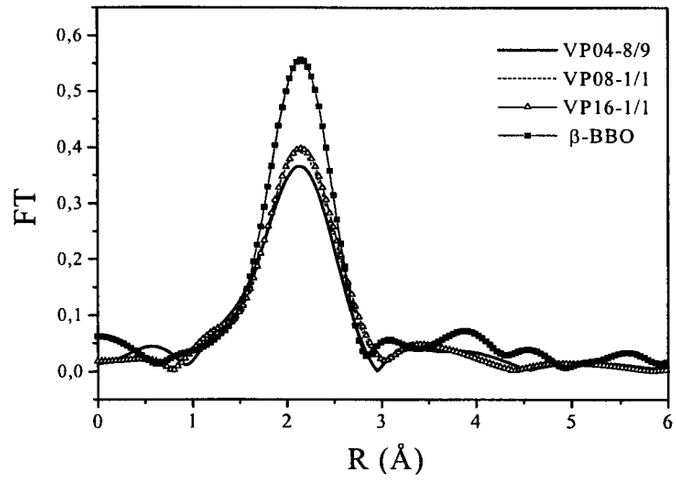


Figura 51 – Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 50.

Analisando o pico mais intenso da transformada de Fourier, pode-se notar que a intensidade é praticamente a mesma entre as três amostras vítreas. Por outro lado, a curva referente a fase β-BBO amorfa é mais intensa. Esta diferença de intensidade pode estar relacionada a dois fatores: a um menor grau de desordem na estrutura local da fase β-BBO ou a uma diminuição no número de vizinhos nas amostras vítreas. A questão que se pode colocar é, estaria este pico mais intenso relacionado somente as ligações Ba-O ou poderíamos ter por exemplo ligações Ba-Ti e Ba-B ou mesmo Ba-Ba?

A Figura 52 (a e b) apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier das amostras contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3 e a mesma quantidade de TiO_2. De acordo com os dados de EXAFS, não ocorreu mudanças significativas na ordem local do átomo de bário com a variação da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

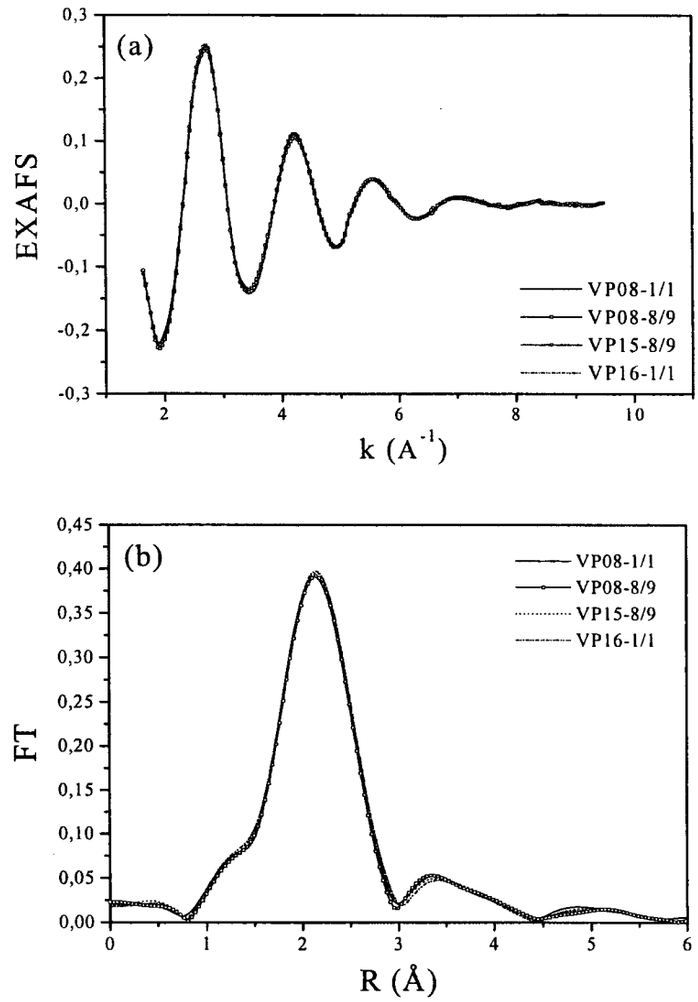


Figura 52 – Espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier das amostras contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3 e a mesma quantidade de TiO_2.

A Figura 53 (a e b) apresenta os espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier para as amostras cristalinas em função da quantidade de titânio. Pode-se observar que as curvas referentes aos vidros cristalizados se assemelham a aquela da fase β-BBO, tanto na posição dos picos como em intensidade. Pode-se observar também que o primeiro pico da transformada de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Fourier da fase $BaTi(BO_3)_2$ está deslocado mais para a direita indicando que a distância média Ba-O é menor nesta amostra.

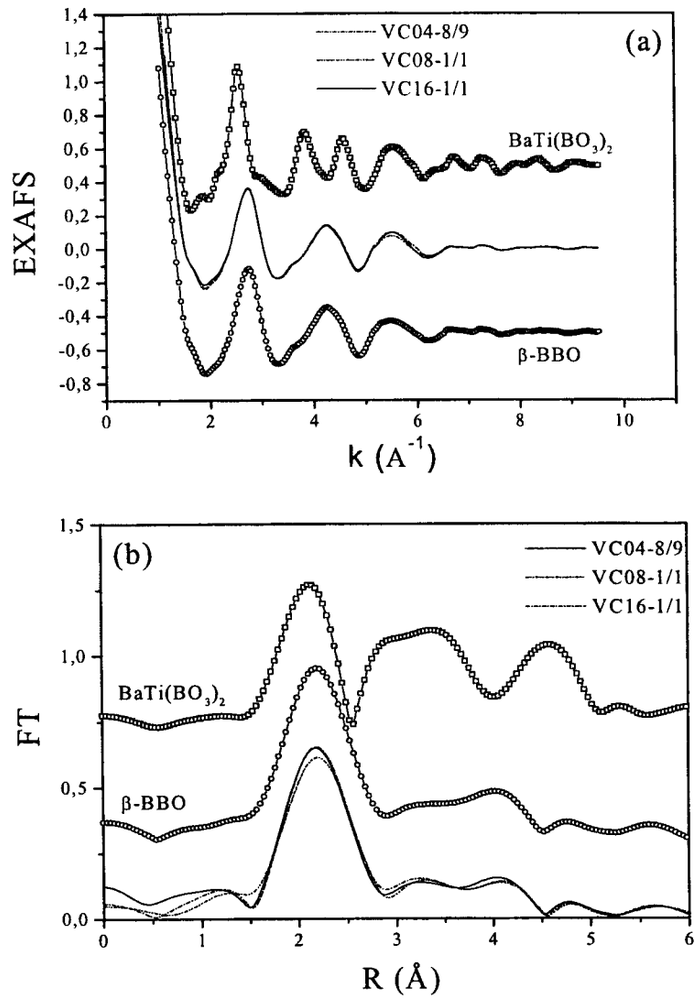


Figura 53 – Espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier para as amostras cristalinas em função da quantidade de titânio

A Figura 54 (a e b) compara as amostras cristalizadas contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3. Pode-se observar que nas amostras contendo a razão entre a fração molar de BaO e B_2O_3 igual a 8/9, o primeiro pico centrado em aproximadamente 2,16 Å é um pouco mais intenso. Como se discutiu

anteriormente, nestas duas amostras haveria uma maior possibilidade da formação de uma segunda fase cristalina minoritária que poderia ser a fase $BaTi(BO_3)_2$ ou a fase BaB_4O_7. Entretanto, por difração de raios-X não foi possível certificar se estas fases foram ou não formadas nestas amostras.

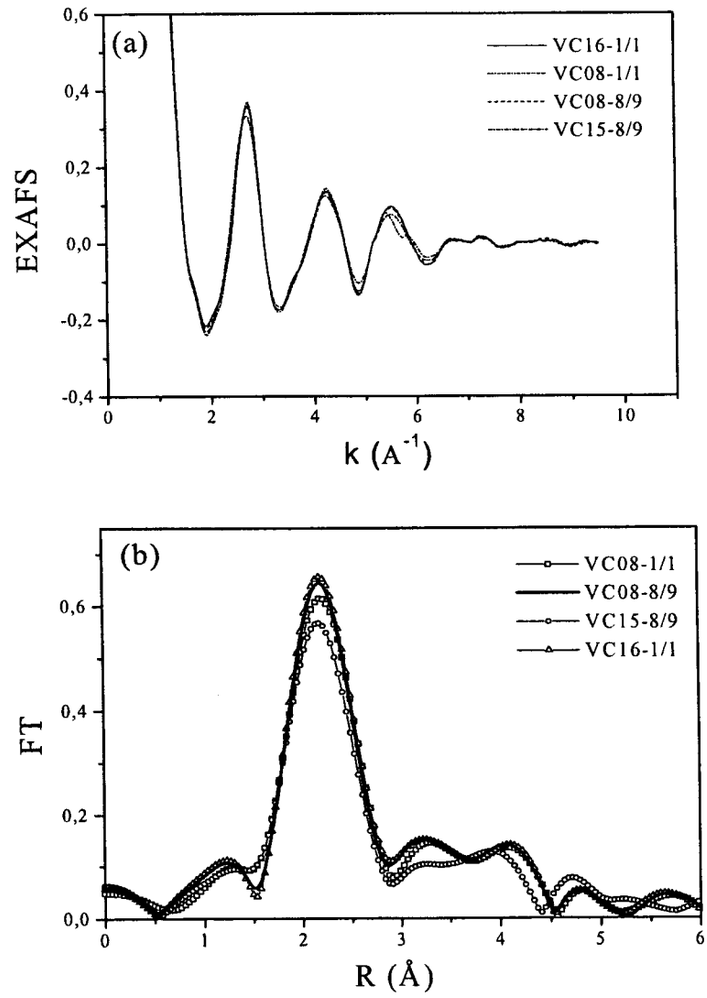


Figura 54 – Comparação entre as amostras cristalizadas contendo diferentes razões entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

Acredita-se que, em vista dos resultados apresentados, não seja necessário realizar uma simulação dos espectros EXAFS a fim de obter informações quantitativas a cerca da estrutura local ao redor do átomo de bário. Entretanto, é

interessante saber se o pico mais intenso presente em todas as transformadas de Fourier (aproximadamente 2,16 Å), estaria relacionada somente com as ligações Ba-O ou poderia haver a contribuição de outros tipos de ligação (Ba-B, Ba-Ti). Esta informação pode ser obtida fazendo o cálculo teórico do espectro EXAFS das fases cristalinas β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$. Entretanto, na fase β-BBO existem dois sítios possíveis para o átomo de bário coordenado por 8 átomos de oxigênio sendo que em cada sítio as distâncias Ba-O variam entre 2,63 a 2,93 Å. Devido a existência destes dois sítios e a uma larga dispersão de distâncias Ba-O, o cálculo teórico do espectro EXAFS desta se torna inviável. Por outro lado, o cálculo do espectro EXAFS no caso da fase $BaTi(BO_3)_2$ é muito mais simples uma vez que se tem somente um sítio de bário, com 6 átomos de oxigênio ao redor deste sítio [44].

Utilizando então o programa FEFF 8.1 [69], realizou-se o cálculo do espetro EXAFS na borda L_{III} do átomo de bário para a amostra $BaTi(BO_3)_2$. A Figura 55 apresenta as transformadas de Fourier calculada comparada com a transformada de Fourier da amostra $BaTi(BO_3)_2$. A fim de melhor evidenciar a contribuição dos átomos situados nas 3 primeiras esferas de coordenação ao redor do átomo de bário, além da curva calculada onde todos os átomos situados até 10 Å do átomo central foram levados em consideração no cálculo, apresenta-se também a transformada de Fourier somente referente aos átomos situados na primeira esfera de coordenação (6 átomos de oxigênio situados a 2,85 Å), na segunda esfera de coordenação (6 átomos de oxigênio situados a 3,10 Å) e na terceira esfera de coordenação (12 átomos de boro situados em 3,32 Å).

A diferença de intensidade observada entre as curvas calculadas e a curva experimental advém do fato de que durante o cálculo o fator relativo à desordem térmica e estática não foi levado em consideração. O ponto mais importante a ser

destacado é o fato de que, a região do primeiro pico da curva experimental, coincide com os picos das três primeiras esferas de coordenação, ou seja, na realização de uma simulação, teria que levar em conta a contribuição tanto das ligações Ba-O (primeiros e segundos vizinhos) bem como das ligações Ba-B. Uma vez que a curva da fase $BaTi(BO_3)_2$ experimental deveria estar deslocada mais para a direita pelo fato de haver uma diferença de fase, esta coincidência na verdade é muito mas importante.

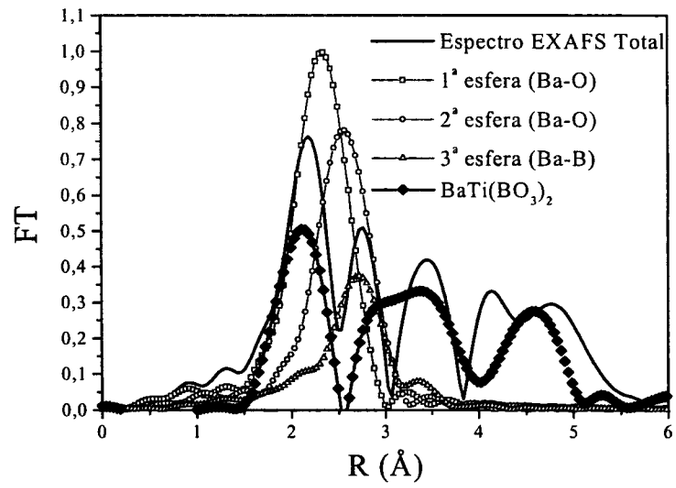


Figura 55 – Transformadas de Fourier calculada e comparada com a transformada de Fourier da amostra $BaTi(BO_3)_2$.

Em resumo, as medidas de EXAFS na borda L_{III} do átomo de bário mostram que a estrutura local não é influenciada pelo aumento da concentração de titânio. Nas amostras cristalinas, os dados de EXAFS estão em bom acordo com os dados de DRX que indicam a formação preferencial da fase β-BBO. Nas amostras contendo uma razão entre a fração molar de BaO e B_2O_3 igual 8/9 a formação de outras fases cristalinas não detectadas por DRX podem ser a razão das pequenas mudanças observadas nos espectros EXAFS.

3.5.1.3 – Borda K_{III} do átomo de boro

Para completar o estudo estrutural a curta distância no sistema BaO-B_2O_3-TiO_2 realizou-se medidas de XAS na borda K do átomo de boro. Devido a dificuldade da realização das medidas de XAS nesta borda, as medidas foram somente realizadas nas amostras vítreas e amostras cristalizadas contendo diferentes concentrações de titânio. Nesta energia (≈ 200eV), somente o espectro XANES pode ser obtido.

A Figura 56 apresenta os espectros XANES de duas amostras minerais que serviram como referência nas medidas na borda do boro. O composto conhecido como *elbaite* de composição $Na(Li,Al)_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$ apresenta somente átomos de boro em uma estrutura trigonal (100% de átomos $^{[3]}B$) enquanto que o composto conhecido como *danburite* de composição $CaB_2Si_2O_8$, apresenta somente átomos de boro em uma coordenação tetraédrica (100% de átomos $^{[4]}B$) [70].

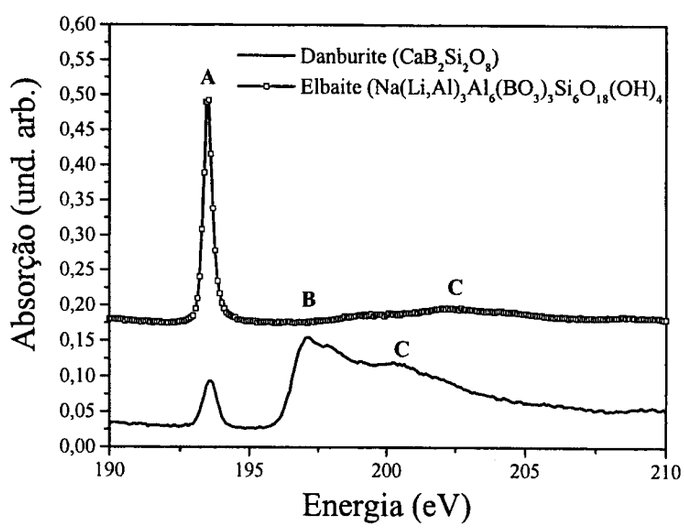


Figura 56 – Espectros XANES das amostras minerais (*elbaite* e *danburite*) que serviram como referência nas medidas na borda do boro.

De acordo com o trabalho desenvolvido por Fleet e Muthupari [71], o espectro XANES do átomo de boro em uma simetria trigonal é caracterizado pela presença do pico denominado ***A*** e por uma banda muito alargada denominada ***C***, como apresentada na Figura 56. O pico denominado ***A*** esta relacionado com a transição dos elétrons ***1s*** do boro para orbitais não ocupados $2p_z$ do boro. A banda ***C*** está relacionada à transição dos elétrons ***1s*** do boro para estados não ocupados B-O [72].

O espectro XANES do átomo de boro em uma estrutura tetraédrica é caracterizado pela presença de um pico ***B*** e uma banda alargada ***C***, como apresentada na Figura 56. O pico ***B*** tem sido atribuído as transições dos elétrons ***1s*** do boro para estados não ocupados sigma antiligantes (σ^*) com simetria t_2 e a_1 de grupos BO_4. A distorção das unidades BO_4 pode resultar na perda de degenerescência dos orbitais $\sigma^*(t_2)$ e um alargamento do pico ***B***.

Na análise dos espectros XANES foram comparadas as amostras vítreas e cristalizadas. A obtenção de dados quantitativos do número de átomos de boro com coordenação 3 e 4 foi feita seguindo um modelo proposto na literatura [72]. O pico denominado ***A*** foi simulado utilizando uma componente gaussiana enquanto que a região entre o pico ***A*** e o fim do espectro que compreende os picos ***B*** e ***C*** foi simulada assumindo 4 componentes Gaussianas. De acordo com a literatura, a quantidade de átomos de boro em coordenação tetraédrica pode ser obtida pela seguinte equação:

$$\%^{IV}B = \frac{B_1 + B_2}{A + B_1 + B_2} \qquad (20)$$

na qual ***A*** é a área sob o pico ***A*** e B_1 e B_2 são as áreas sob o pico ***B***. O pico ***C*** é simulado através de duas componentes Gaussianas (C_1 e C_2) mas estas não são

utilizadas na determinação da quantidade de átomos de $^{[4]}B$ [72]. A título de exemplo e para testar o modelo proposto, realizou-se a simulação da amostra de *danburite* conforme está apresentado na Figura 57. Utilizando a equação 20 encontrou um valor de 93% de átomos de boro em coordenação tetraédrica no lugar de 100%. Assim, utilizando este modelo, espera-se um erro de aproximadamente 10% na determinação das diferentes espécies de boro.

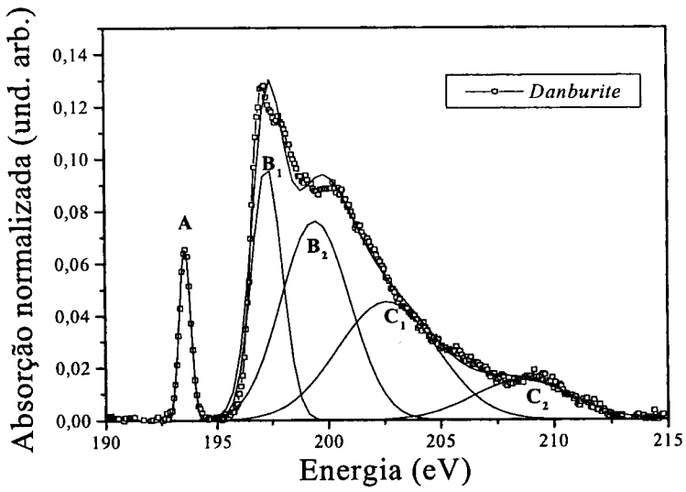


Figura 57 – Simulação da amostra de *danburite*.

A Figura 58 (a e b) apresenta os espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras vítreas em função da quantidade de titânio e da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

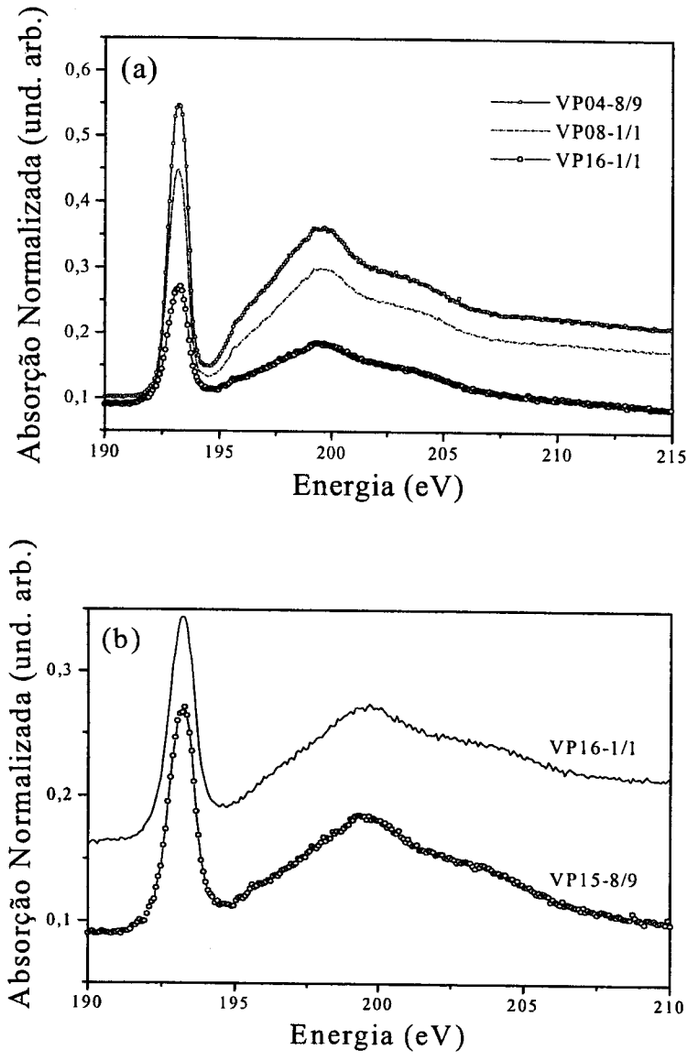


Figura 58 – Espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras vítreas de x_1 e x_2/x_3.

A determinação da quantidade de espécies boro IV nas diferentes amostras vítreas foi feita utilizando o mesmo modelo utilizado na amostra de *danburite*. A Figura 59 apresenta, a título de exemplo, a simulação do espectro XANES da amostra VD04-8/9. Os resultados da simulação do espectro XANES de todas as amostras vítreas são apresentados na Tabela XV.

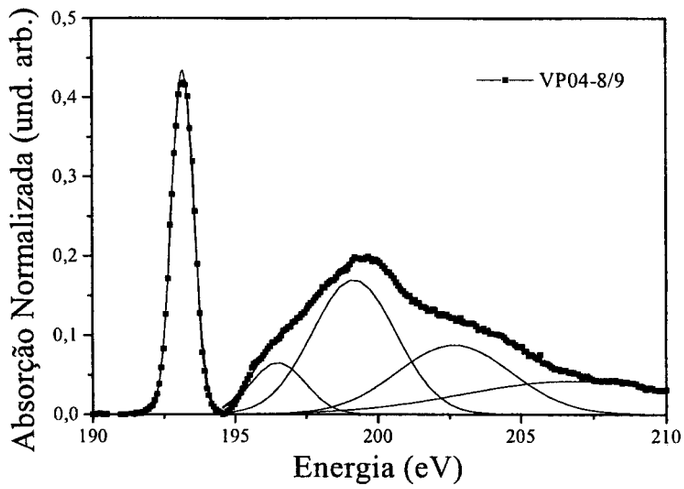


Figura 59 – Espectro XANES na borda K do átomo de boro da amostra VD04-8/9.

A Figura 60 apresenta os espectros XANES na borda K do átomo de boro para da fase BaB_2O_4 amorfa e cristalina (fase beta) obtida pelo método Pechini [65]. Conforme pode ser observado, ambas as amostras apresentam os picos que estão relacionados com a presença das espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$ e $^{[4]}\boldsymbol{B}$. A presença de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$ não era esperada na amostra cristalina uma vez que esta deve conter de acordo com sua estrutura cristalina, somente espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$. A quantidade das espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$ e $^{[4]}\boldsymbol{B}$ obtidas através da simulação de ambos os espectros é apresentada na Tabela XV. Dois fatores podem estar levando a observação de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$, principalmente na amostra cristalizada: o método de medida dos espectros XANES e o método de preparação das amostras.

A Figura 61 apresenta os espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras cristalizadas em função da quantidade de titânio e da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

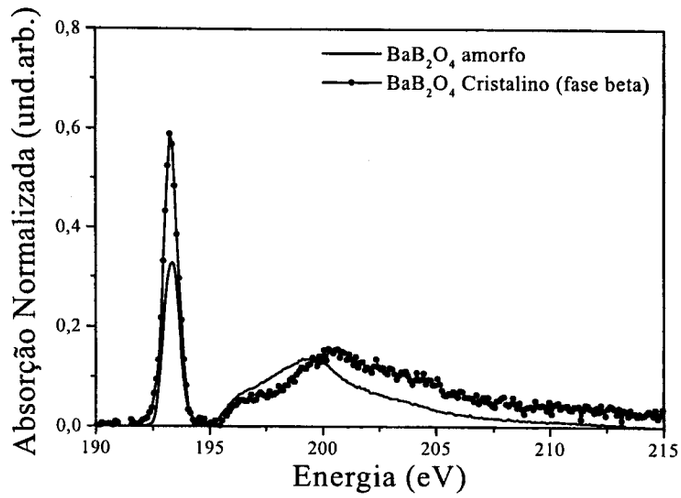


Figura 60 – Espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras β-BBO cristalizada e β-BBO amorfo.

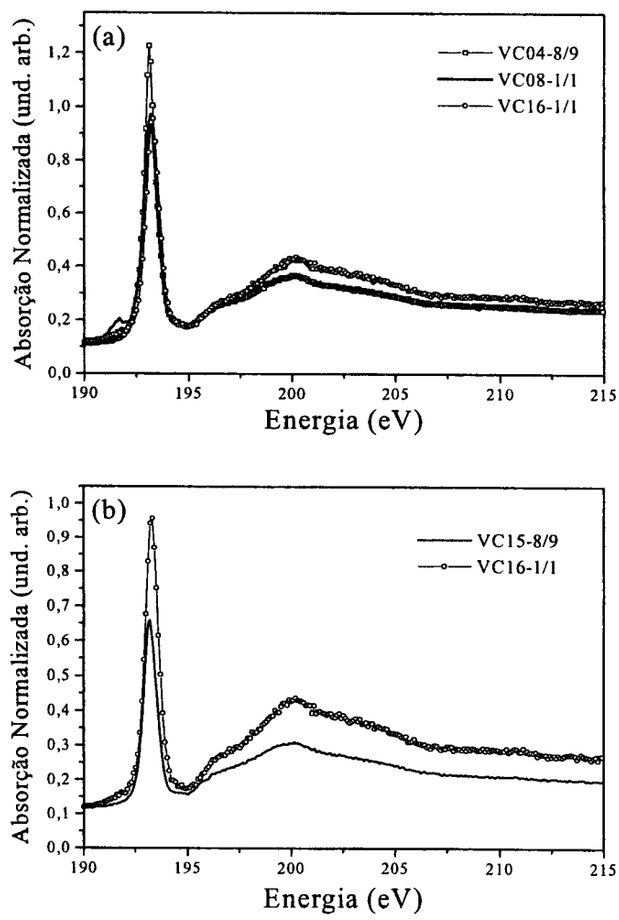


Figura 61 – Espectros XANES na borda K do átomo de boro das amostras cristalizadas em função da quantidade de titânio e da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

As quantidades de átomos de boro com coordenação 3 e 4 nas amostras cristalizadas foram obtidas utilizando o mesmo procedimento mostrado anteriormente. Os dados obtidos também são apresentados na Tabela XV.

Tabela XV – Resultados da simulação do espectro XANES na borda K do átomo de boro de todas as amostras vítreas e cristalizadas bem como os resultados da fase BaB_2O_4 cristalina e amorfa.

Amostra	$^{[3]}B$ (± 10%)	$^{[4]}B$ (± 10%)
VP04-8/9	54,5	45,5
VP08-1/1	49,9	50,1
VP15-8/9	54,3	45,7
VP16-1/1	56,1	43,9
VC04-8/9	53,1	46,9
VC08-1/1	55,4	44,6
VC15-8/9	45,0	55,0
VC16-1/1	49,6	50,4
BaB_2O_4 (fase β)	61,3	38,7
BaB_2O_4 amorfo	35,0	65,0

Os resultados de XAS obtidos na borda do Boro serão comparados com aqueles obtidos através de técnica de RMN apresentados a seguir.

3.6 – Estudo da ordem local das espécies $^{[3]}B$ e $^{[4]}B$ no sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.6.1 – Amostras vítreas

A Figura 62 apresenta o espectro de RMN em uma dimensão para a amostra vítrea VD04-8/9 medido através de um pulso simples (SP) a partir de sinais *Free*

Induction Decay (FID) e um espectro de RMN medido pela técnica de *spin-eco* (SE). Ambas as medidas foram realizadas com freqüência de rotação (MAS) usando a seqüência sugerida por Dumazy *et al.* [50], a qual minimiza possíveis distorções espectrais.

Conforme pode ser observado na Figura 62, existe uma pequena diferença de amplitude dos sinais medidos a partir de um pulso (modo FID) ou a partir de muitos pulsos (pulso-eco). Na seqüência deste trabalho todas as curvas de RMN a serem apresentadas foram obtidas pela técnica de pulso-eco.

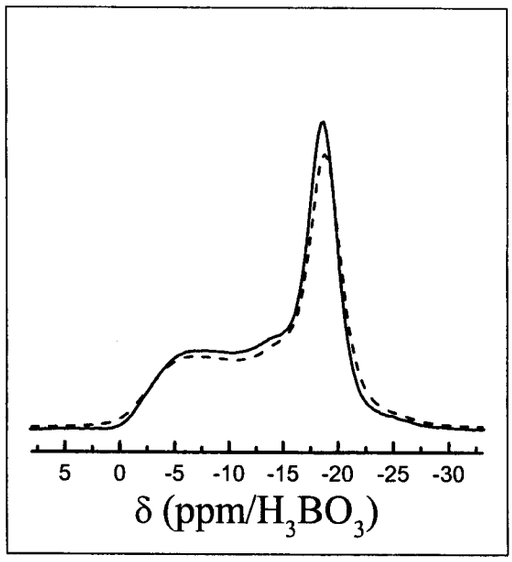


Figura 62 – Espectros de RMN em uma dimensão para a amostra vítrea VD04-8/9 medidos com pulso-eco (linha contínua) e modo FID (linha tracejada).

A Figura 63 apresenta os espectros de RMN em uma dimensão para as amostras vítreas na forma de pó e razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 iguais a 1.

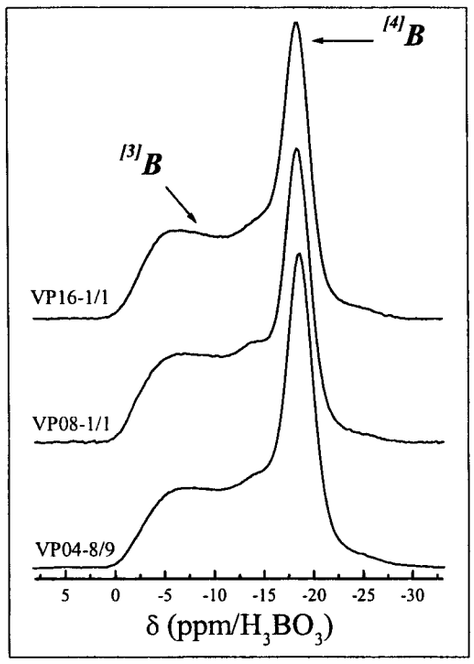


Figura 63 – Espectros de RMN em uma dimensão para as três amostras vítreas.

Conforme pode ser observado na Figura 63, para as três amostras vítreas, o espectro de RMN é composto por uma banda bem definida situada em aproximadamente 18 ppm e uma banda mais larga cuja definição da posição não pode ser inferida visualmente. De acordo com trabalhos publicados na literatura, a banda bem definida situada à direita do espectro é devida a presença de espécies boro coordenada por 4 átomos de oxigênio enquanto que a banda mais larga situada à esquerda estaria correlacionada as espécies boro coordenada por 3 átomos de oxigênio [73].

É bem conhecido que, no caso de átomos com *spin* nuclear $I < ½$, o desvio químico isotrópico, que caracteriza a espécie atômica presente na amostra, pode ser mais facilmente determinado. Entretanto, no caso de átomos com *spin* nuclear $I > ½$,

como é o caso do boro que tem *spin* nuclear I = 3/2, ocorre uma interação de quadrupolo elétrico fazendo com que a determinação do desvio químico isotrópico seja mais difícil de ser realizada.

Neste caso, a fim de bem determinar e separar a contribuição destas duas espécies neste sistema, uma determinação muito cuidadosa dos seguintes parâmetros de acoplamento dos núcleos ^{11}B deve ser feita: (i) χ, o parâmetro quadrupolar de acoplamento entre o gradiente de campo elétrico (EFG) no sítio e o momento de quadrupolo elétrico do núcleo do átomo de ^{11}B; (ii) o parâmetro de assimetria η do tensor EFG e (iii) deslocamento químico isotrópico δ_{iso}.

Estes parâmetros podem ser obtidos de maneira independente por meio da obtenção do espectro de RMN em duas dimensões 2-D [74,75]. O desvio químico isotrópico (δ_{iso}) é obtido diretamente do espectro enquanto que os parâmetros relacionados ao acoplamento quadrupolar (χ) e o parâmetro de assimetria do tensor EFG (η), estão correlacionados com o parâmetro $P_q = \chi \{1- \eta/3\}^{1/2}$.

A Figura 64 apresenta os espectros de RMN, em duas dimensões, para uma das três amostras vítreas. Conforme pode ser observado, ao contrário dos espectros de RMN em 1-D, a partir desta medida, é possível inferir um valor de desvio químico isotrópico para as duas espécies presentes nas três amostras, $^{[3]}B$ e $^{[4]}B$. Além disso o conhecimento da correlação entre os parâmetros χ e η faz com que somente algumas soluções sejam possíveis. Os parâmetros calculados a partir dos espectros de 2-D são apresentados na Tabela XVI.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

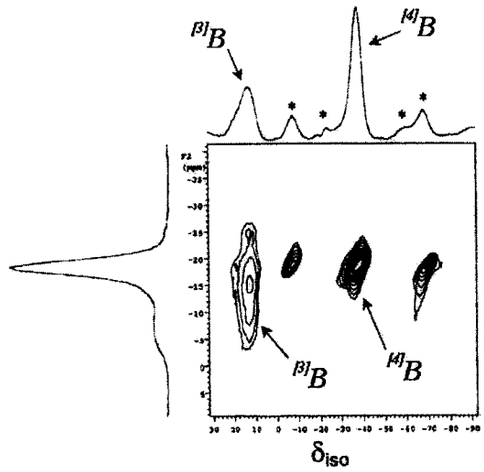


Figura 64 - Espectros de RMN, em duas dimensões, para uma das três amostras vítreas.

Tabela XVI – Parâmetros calculados a partir dos espectros de 2-D.

Amostra	Espécies	δ_{iso} [ppm]	*Pq* [MHz]
VP04-8/9	$^{[3]}B$	-18,3 ± 0,4	0,94 ± 0,02
	$^{[4]}B$	-1,3 ± 0,5	2,9 ± 0,1
VP08-1/1	$^{[3]}B$	-18,0 ± 0,2	0,96 ± 0,04
	$^{[4]}B$	-1,6 ± 0,3	3,0 ± 0,1
VP16-1/1	$^{[3]}B$	-18,2 ± 0,2	0,93 ± 0,05
	$^{[4]}B$	-2,0 ± 0,3	3,1 ± 0,1

O valor do desvio químico isotrópico (δ_{iso}) para cada espécie de boro é o mesmo para as três amostras vítreas, indicando que não existe uma diferença significativa na forma a qual estas espécies são ligadas a estrutura vítrea. Os valores de acoplamento quadrupolar, P_q, também é o mesmo para as três amostras. De acordo com estas medidas, somente um tipo de cada espécie está presente nestas amostras vítreas.

Tendo como ponto de partida os valores do desvio químico isotrópico para cada espécie e o valor do acoplamento quadrupolar obtidos através da análise dos

espectros de RMN em 2-D, realizou-se a simulação dos espectros de RMN em 1-D. Os valores de δ_{iso}, χ, η e as intensidades das linhas foram sistematicamente variados a fim de reproduzir os espectros experimentais. Este procedimento foi realizado considerando diferentes combinações das funções utilizadas no processo de simulação (Gaussiana e Lorenztiana). O melhor acordo com o espectro experimental foi obtido considerando uma função Lorentziana para as espécies $^{[4]}B$ e Gaussiana para as espécies $^{[3]}B$.

A Figura 65 mostra, a título de exemplo, o espectro experimental e sua simulação para a amostra VD04-8/9. Conforme mostra a Figura 64, a simulação do espectro de RMN supondo a existência de somente um tipo de espécie $^{[3]}B$ não levou a um resultado satisfatório na simulação. O mesmo fato foi observado para as outras duas amostras vítreas.

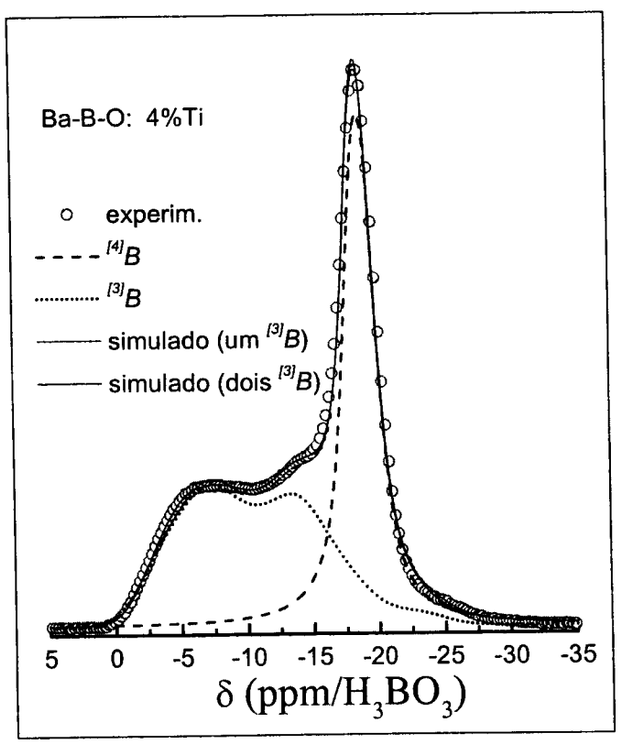


Figura 65 - Espectros de RMN experimental e sua simulação para a amostra VD04-8/9.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os resultados publicados na literatura para o mesmo sistema [73], pode-se notar que nos espectros apresentados na Figura 63 ocorrem diferenças significativas entre os picos referentes as unidades $^{[3]}\boldsymbol{B}$ e $^{[4]}\boldsymbol{B}$, como a presença de um pequeno "ombro", principalmente na amostra contendo 8% de TiO_2. Isto poderia ser um indicativo da existência de mais de um tipo de unidade $^{[3]}\boldsymbol{B}$. Assim, foram realizadas também simulações supondo a existência de dois tipos de unidades BO_3 utilizando os mesmos parâmetros de interação. Esta condição pôde ser considerada pelo fato de que através dos experimentos de 2-D não foi possível identificar a presença de duas diferentes espécies de $^{[3]}\boldsymbol{B}$. A Figura 66 mostra, a título de exemplo, a curva experimental e a simulação para a amostra VD08-1/1 assumindo duas diferentes espécies de $^{[3]}\boldsymbol{B}$. A qualidade da simulação foi notadamente superior quando se considerou a existência de dois tipos de unidades BO_3. O mesmo procedimento foi adotado para as outras duas amostras.

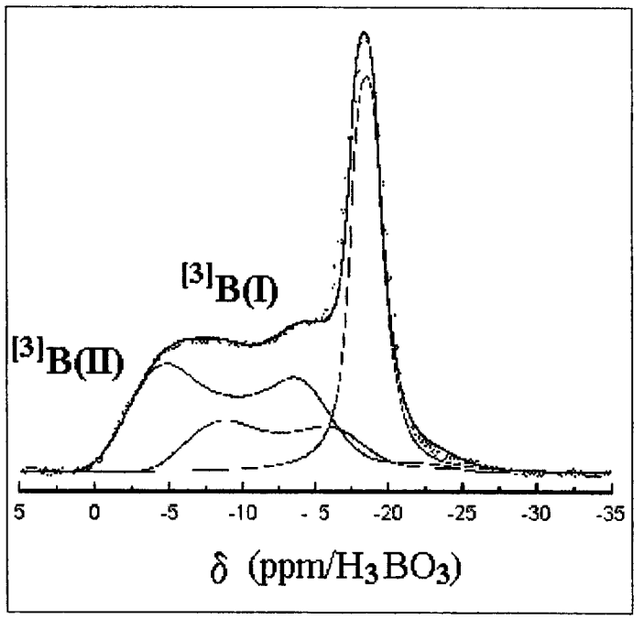


Figura 66 – Simulação com duas unidades $^{[3]}\boldsymbol{B}$ para amostra com 8% de TiO_2.

Os parâmetros de interação obtidos durante o processo de simulação são apresentados na Tabela XVII.

Tabela XVII– Parâmetros de interação obtidos por simulação.

Amostra		δ_{iso} [ppm]	χ [MHz]	η
VP04-1/1	$^{[4]}B$	-17,5 ± 0,2	0,95 ± 0,02	0,00 ± 0,01
	$^{[3]}B$(I)	-4,4 ± 0,4	2,40 ± 0,05	0,20 ± 0,03
	$^{[3]}B$(II)	-1,1 ± 0,3	2,50 ± 0,05	0,23 ± 0,03
VP08-1/1	$^{[4]}B$	18,1 ± 0,2	0,96 ± 0,02	0,00 ± 0,01
	$^{[3]}B$(I)	-7,5 ± 0,5	2,3 ± 0,1	0,27 ± 0,03
	$^{[3]}B$(II)	-2,0 ± 0,5	2,60 ± 0,05	0,23 ± 0,03
VP16-1/1	$^{[4]}B$	-18,0 ± 0,2	0,97 ± 0,02	0,00 ± 0,01
	$^{[3]}B$(I)	-8,5 ± 0,5	2,1 ± 0,1	0,27 ± 0,03
	$^{[3]}B$(II)	-1,5 ± 0,5	2,10 ± 0,05	0,20 ± 0,03

Comparando os valores da Tabela XVI e da Tabela XVII pode-se notar que existe um bom acordo entre os valores encontrados nos espectros de RMN em 1-D e 2-D considerando os erros envolvidos e a impossibilidade de separar a contribuição das duas espécies de $^{[3]}B$ nos espectros de RMN em 2-D. A comparação dos diferentes parâmetros apresentados na Tabela XVI mostra uma pequena variação com a quantidade de titânio.

A natureza das duas espécies $^{[3]}B$ pode ser discutida em termos do parâmetro de desvio químico δ_{iso}, o único parâmetro que apresentou uma variação razoável de 3,5 ppm. Os valores de desvio químico para as espécies $^{[3]}B$ correspondem de acordo com a literatura com átomos de boro pertencentes a anéis do tipo boroxol e átomos de boro não pertencentes a anéis em materiais vítreos e cristalinos [73]. Assim, os átomos de $^{[3]}B(I)$ foram identificados como pertencentes a estrutura de anéis do tipo boroxol e o átomo de $^{[3]}B(II)$ a estrutura que não sejam de anéis. De acordo com o

valor do desvio químico, as espécies $^{[3]}B(II)$ estariam ligadas a dois ou três átomos de oxigênio que estariam ligados a outro átomo de boro.

A concentração de cada espécie de boro obtida como resultado da simulação dos espectros de RMN em 1-D é apresentada na Tabela XVIII.

Tabela XVIII – Resultado da simulação dos espectros de RMN em 1-D.

Amostra	$^{[3]}$B (I) (%)	$^{[3]}$B (II) (%)	$^{[4]}$B (%)
VD04-8/9	15 ± 5	35 ± 5	50 ± 4
VD08-1/1	20 ± 5	40 ± 5	40 ± 4
VD16-1/1	10 ± 5	50 ± 5	38 ± 4

Conforme pode ser observado na Tabela XVIII, a distribuição das espécies de $^{[3]}B$ e $^{[4]}B$ são as mesmas considerando as incertezas advindas da simulação dos espectros. Para as amostras VD08-1/1 e VD16-1/1, um pouco mais que a metade dos átomos de boro são do tipo $^{[3]}B$, enquanto que aproximadamente 1/3 é do tipo $^{[4]}B$. Os resultados de RMN para as amostras vítreas estão em bom acordo com os resultados da simulação dos espectros XANES para a borda K do átomo de boro se considerarmos os possíveis erros atribuídos as medidas das duas técnicas. Ambas as técnicas mostram a presença de aproximadamente 50% de espécies $^{[3]}B$ e 50% de espécies $^{[4]}B$. Por outro lado estes valores são relativamente diferentes daqueles estimados por Clayden e colaboradores [42] ; 27% BO_4 e 73% BO_3. Na verdade em seu trabalho, Clayden considerou a existência de somente um tipo de espécies $^{[3]}B$. A diferença entre os resultados deste trabalho e os obtidos por Clayden pode estar relacionado a diferenças originadas no método de análise (*spin*-eco ou FID) e a não inclusão de duas espécies de $^{[3]}B$ por Clayden. Entretanto, a diferença entre os métodos de *spin*-eco e FID são muito pequenas para explicar a diferença entre os

resultados deste trabalho e os obtidos por Clayden. Por outro lado, existe uma diferença significativa no processo de fabricação dos vidros. De acordo com o trabalho de Clayden, os vidros de mesma composição apresentados nesta tese foram preparados através de um resfriamento em água de aproximadamente 5g de material enquanto que neste trabalho, os vidros, pesando aproximadamente 25g, foram vertidos em um molde de aço inoxidável. O fato de preparar quantidades pequenas de material poderia ser o motivo das diferenças estruturais observadas entre os resultados deste trabalho e os resultados encontrados na literatura.

3.6.2 – Amostras cristalizadas

A Figura 67 apresenta os espectros de RMN em uma dimensão para as amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente a 620°C e posteriormente transformadas em pó. A Figura 66 apresenta também os espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$.

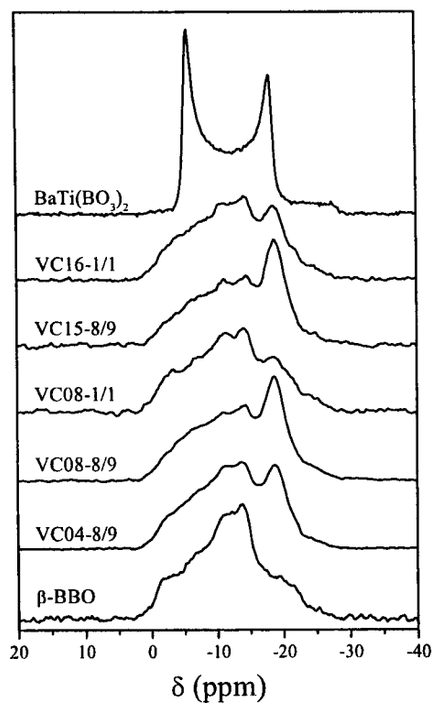


Figura 67– Espectros de RMN em uma dimensão para as amostras cristalizadas e os espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$.

Conforme pode ser observado na Figura 67, o espectro de RMN é composto por duas bandas, uma mais estreita situada em 18,7 ppm e uma banda mais larga que corresponde a fase β-BBO. Como já foi mencionado, a banda situada à direita do espectro é devido a presença de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$. A partir destes espectros não é possível constatar a presença da fase $BaTi(BO_3)_2$ nas amostras cristalizadas. Uma das explicações para a presença da banda correspondente a espécie $^{[4]}\boldsymbol{B}$ é que a cristalização das amostras não foi total, existindo ainda uma fração de material amorfo nas amostras. O fato de não se observar a presença da fase $BaTi(BO_3)_2$ está em bom acordo com os resultados de DRX que não detectou fases cristalinas contendo a espécie $^{[4]}\boldsymbol{B}$.

Devido a complexidade dos espectros das amostras cristalinas, não foi possível fazer uma simulação das mesmas e assim quantificar a presença de espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$ *e* $^{[4]}\boldsymbol{B}$. Uma vez que nas amostras vítreas cristalizadas somente seria esperada a presença de espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$, algumas especulações podem ser feitas para explicar a presença de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$:

- a presença de uma fase amorfa residual na qual a espécie $^{[4]}\boldsymbol{B}$ estaria inserida;
- de acordo com os espectros apresentados na Figura 66, a intensidade do pico da espécie $^{[4]}\boldsymbol{B}$ está relacionada a razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3) presente nas amostras. Aparentemente, a intensidade deste pico é menor para as amostras com menor razão (x_2/x_3).
- A observação de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$ pode também estar relacionado ao efeito de superfície. Dependendo do tamanho de partícula podem ter mais ou menos espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$ na superfície das partículas.

3.7 – Estudo do sistema $BaO-B_2O_3-TiO_2$ por Espectroscopia Vibracional

A correlação entre uma banda de um espectro vibracional com a unidade estrutural responsável pela geração desta banda constitui uma análise qualitativa que contribui para a caracterização estrutural dos materiais [76]. Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de transmissão na região do infravermelho e espectroscopia Raman para caracterizar as amostras vítreas e amostras cristalizadas.

Inicialmente, as fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ puras foram caracterizadas para que seus espectros fossem utilizados como padrões quando da análise das amostras cristalizadas.

Nos espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ apenas os modos normais das vibrações dos seus grupos borato contribuem para a absorção na região do infravermelho e para o espalhamento Raman. Devido ao seu peso, os modos normais envolvendo o cátion Ba^{2+} possuem freqüências vibracionais que não contribuem para a absorção na região do infravermelho e não contribuem significativamente no espectro Raman [18].

Na fase β-BBO, como já foi mencionado, o grupo borato presente é o anel boroxol $(B_3O_6)^{3-}$, que quando isolado tem 27 graus de liberdade e é caracterizado por 21 modos normais de vibração [77]. A Figura 68 ilustra alguns desses modos normais de vibração [18].

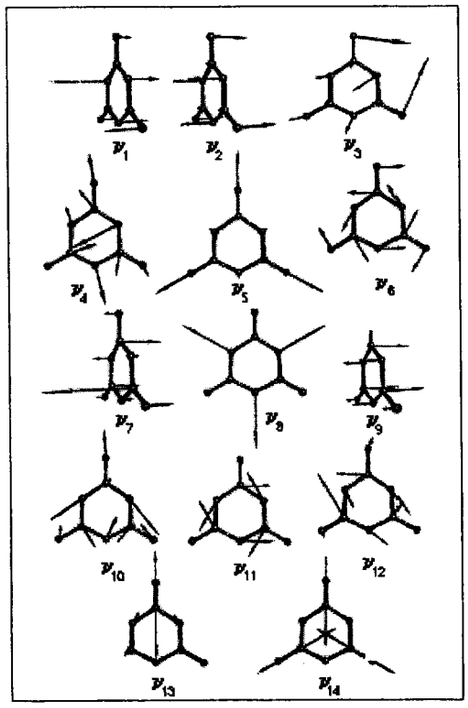


Figura 68 – Modos normais do anel boroxol isolado [18].

O espectro de transmitância na região do infravermelho da fase β-BBO é mostrado na Figura 69. Neste espectro são identificadas as bandas geradas pelos modos ativos: ν_9 (flexão da unidade O – B – O com os oxigênios pertencentes ao anel boroxol); ν_{10} e ν_{12} (estiramentos da unidade B – O com o oxigênio pertencente ao anel boroxol) e ν_{13} (estiramento da unidade B – O com o oxigênio externo ao anel boroxol) [18 e 77].

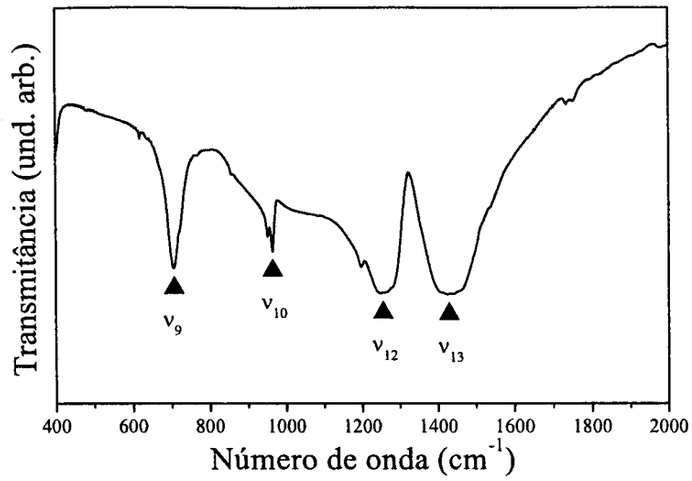


Figura 69 – Espectro de transmitância na região do infravermelho da fase β-BBO. ν_9 (706 cm^{-1}), ν_{10} (952 cm^{-1} e 964 cm^{-1}), ν_{12} (1250 cm^{-1}) e ν_{13} (1441 cm^{-1}).

Na fase $BaTi(BO_3)_2$ o grupo borato presente é o $(BO_3)^{3-}$, que quando isolado tem 4 modos normais de vibração: estiramento simétrico (ν_1); flexão fora do plano (ν_2), estiramento assimétrico degenerado (ν_3), flexão planar degenerada (ν_4). O espectro de transmitância na região do infravermelho da fase $BaTi(BO_3)_2$ é mostrado na Figura 70.

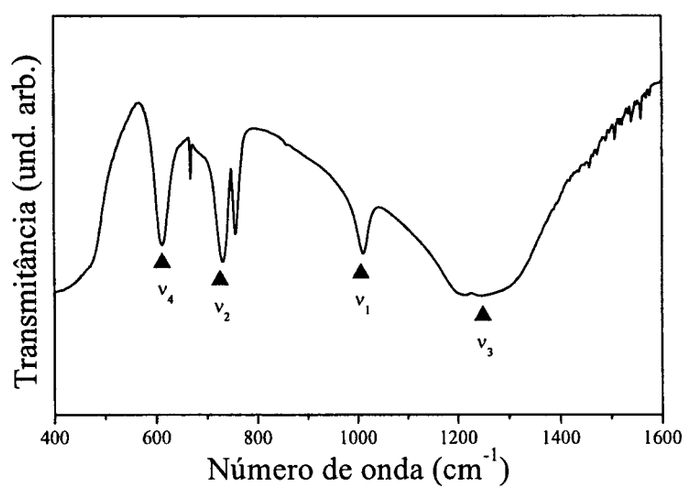


Figura 70 – Espectro de transmitância na região do infravermelho da fase $BaTi(BO_3)_2$. ν_1 (1010 cm^{-1}), ν_2 (731 cm^{-1} e 557 cm^{-1}), ν_3 (1215 cm^{-1} e 1246 cm^{-1}) e ν_4 (611 cm^{-1}) são os modos do grupo $(BO_3)^{3-}$.

EESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Como não foi encontrado na literatura o espectro de transmitância no infravermelho da fase $BaTi(BO_3)_2$, foi utilizado como referência o espectro de infravermelho do mineral denominado *Nordenskiöldine*, cuja fórmula é $CaSn(BO_3)_2$, que é isoestrutural da fase $BaTi(BO_3)_2$ [78]. Os parâmetros de rede desta fase são a = 4,857Å e c = 16,035 Å, sendo muito próximos dos parâmetros da fase $BaTi(BO_3)_2$ que são a = 5,023Å e c = 16,41 Å. O espectro de absorção na região do infravermelho da fase $CaSn(BO_3)_2$ é mostrado na Figura 71 [78]. Neste espectro são indicadas as bandas geradas pelos modos ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 do grupo $(BO_3)^3$ [78].

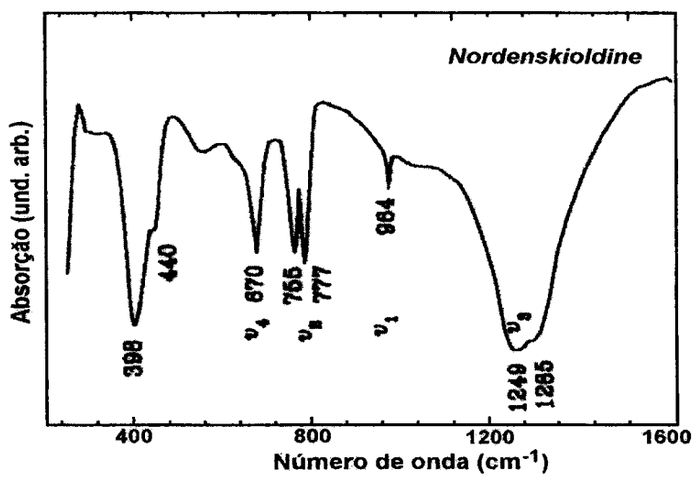


Figura 71 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *Nordenskiöldine* ($CaSn(BO_3)_2$) que é isoestrutural da fase $BaTi(BO_3)_2$ [78].

O espectro da fase $BaTi(BO_3)_2$ apresenta a mesma estrutura de bandas que o espectro da fase $CaSn(BO_3)_2$. A correlação entre as bandas de absorção da fase com os modos normais de vibração do grupo $(BO_3)^{3-}$ foi feita comparando o espectro da fase $CaSn(BO_3)_2$ com o da fase $BaTi(BO_3)_2$. Os modos ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 da fase $CaSn(BO_3)_2$ e da fase $BaTi(BO_3)_2$ possuem freqüências muito próximas pelo fato do peso atômico dos elementos Ca (40,078) e Ti (47,88) bem como dos elementos Sn

(137,327) e Ba (118,71) serem próximos. Além disso, as celas unitárias de ambas as fases tem dimensões aproximadas.

Os espectros Raman das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ na forma de pó são apresentados na Figura 72. Estes espectros estão de acordo com os espectros reportados por Ney *et al.* [79] e por Roussigné *et al.* [80] para a fase β-BBO e por Li *et al.* [78] para o mineral $CaSn(BO_3)_2$, que é isoestrutural da fase $BaTi(BO_3)_2$. Segundo esses trabalhos, os picos presentes nos espectros Raman da fase β-BBO e da fase $BaTi(BO_3)_2$ são gerados respectivamente pelos modos normais dos grupos $(B_3O_6)^{3-}$ e $(BO_3)^{3-}$, assim como nos espectros na região do infravermelho. Na Figura 72(a) são identificados os modos correspondentes a cada pico do espectro Raman da fase β-BBO de acordo com os modos apresentados na Figura 68 para o grupo $(B_3O_6)^{3-}$. Não foi possível identificar os modos correspondentes a cada pico do espectro Raman da fase $BaTi(BO_3)_2$ devido a ausência de dados na literatura.

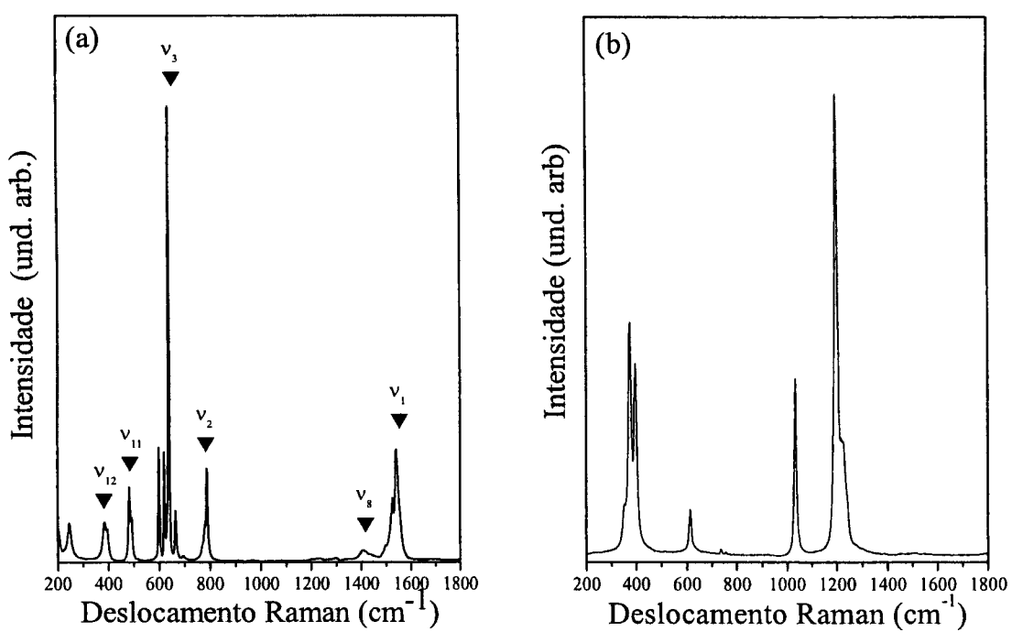


Figura 72 – Espectros Raman das fases (a) β-BBO e (b) $BaTi(BO_3)_2$.

3.7.1 – Espectroscopia Infravermelho e Raman das Amostras Vítreas

Os espectros de transmitância na região do infravermelho das amostras vítreas com as razões x_2/x_3 = 8/9 e x_2/x_3 = 1 são mostrados na Figura 73.

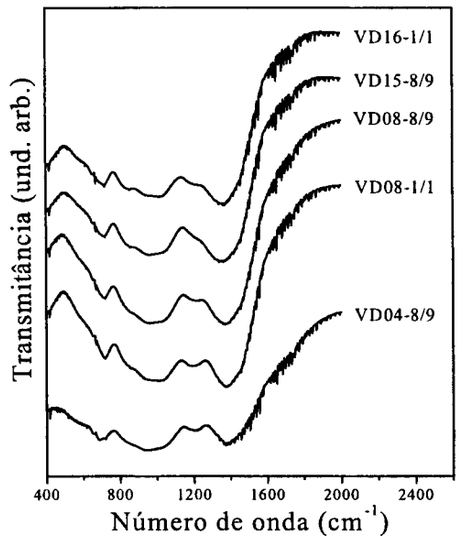


Figura 73 – Espectros de transmissão na região do infravermelho das amostras vítreas.

De acordo com o trabalho de Pernice [40], os espectros de transmissão na região do infravermelho dos vidros com razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 iguais a x_2/x_3 = 1 e as frações molares de TiO_2 iguais a x_1 = 4, 8 e 16% são compostos por quatro regiões: 1150 – 1300 cm^{-1} e 1300 – 1500 cm^{-1} (estiramento da ligação B–O do grupo $(BO_3)^{3-}$); 800 – 1100 cm^{-1} (estiramento da ligação B–O do grupo $(BO_4)^{5-}$) e 600 – 800 cm^{-1} (flexão da ligação do grupo O–B–O). Em aproximadamente 856 cm^{-1} observa-se uma estrutura que está associada ao estiramento do grupo O–B–O–Ti, com o elemento titânio de coordenação 4 fazendo parte do grupo $(TiO_4)^{4-}$. As bandas entre 1150 – 1300 cm^{-1} e 1300 – 1500 cm^{-1} podem ser utilizadas na identificação do elemento boro de coordenação 3 ($^{[3]}B$). A

banda entre 800 – 1100 cm^{-1} pode ser utilizada para a identificação do elemento de boro com número de coordenação 4 ($^{[4]}B$).

Observou-se nos espectros das amostras vítreas uma redução na intensidade da banda entre 1150 – 1300 cm^{-1} a medida que x_1 aumenta. Por outro lado, ocorre o um aumento de intensidade da banda correspondente ao estiramento do grupo O–B– O–Ti em torno de 856 cm^{1}. Estes resultados sugerem o aumento da quantidade de espécies $^{[4]}Ti$ e a diminuição de espécies $^{[3]}B$ com o aumento de x_1, independente da razão entre as quantidades de BaO e B_2O_3, em bom acordo com os resultados reportados no trabalho de Pernice [40]. A banda entre 800 e 1100 cm^{-1}, presente nos espectros indica a presença de espécies $^{[4]}B$, contudo não é possível inferir sobre a variação da quantidade dessa espécie com a composição.

O grau de atividade de cada unidade nos espectros Raman das amostras vítreas foi identificado de acordo com o trabalho de Meera e Ramakrishna [80]. Os dados da Tabela XIX foram utilizados para identificar os grupos aniônicos presentes nas amostras vítreas.

Tabela XIX – Contribuições para o espectro dos vidros [80].

Número de onda (cm^{-1})	**Atividade**	**Grupo**
940	fraca	$(BO_3)^{3-}$
850	forte	$(TiO_4)^{4-}$
800	forte	$(B_3O_6)^{3-}$
770	forte	$(B_{11}O_{23})^{13-}$
750	média	$(B_4O_9)^{6-}$
720-730	fraca	$(TiO_5)^{6-}$
650	média	$(TiO_6)^{8-}$
630	fraca	$(B_3O_9)^{9-}$
500	fraca	$(B_4O_9)^{6-}$ isolado
320-350	média	$(TiO_4)^{4-}$ e $(TiO_6)^{8-}$
~230	fraca	Ba – O

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Os espectros Raman das amostras vítreas monolíticas são mostrados na Figura 74. A estrutura de bandas dos espectros é a mesma para todas as amostras apresentando uma banda mais intensa em torno de 830 cm^{-1} e outras duas em torno de 320 e 1400 cm^{-1}. A banda em torno 1400 cm^{-1} não foi identificada na Tabela XIX.

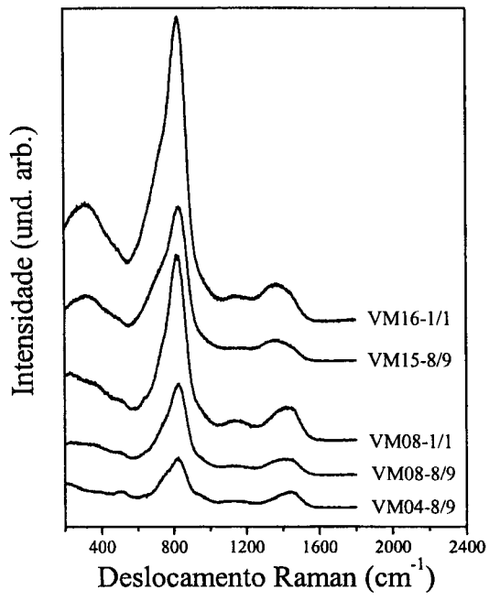


Figura 74 – Espectros Raman das amostras vítreas monolíticas.

De acordo com os dos dados da Tabela XVIII, a banda em torno de 320 cm^{-1} é devida a presença dos grupos $(TiO_4)^{4-}$ e $(TiO_6)^{8-}$, ou seja, presença de espécies $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$. Esta observação confirma os resultados obtidos nas medidas de espectroscopia de transmissão na região do infravermelho que indicou a presença de espécies $^{[4]}Ti$. A banda em torno de 320 cm^{-1} aumenta de intensidade a medida que a fração molar de TiO_2 (x_1) aumenta, indicando um aumento da quantidade de espécies $^{[4]}Ti$ e $^{[6]}Ti$ com o aumento de x_1.

De acordo com os dos dados da Tabela XIX, na região de 600 a 900 cm^{-1} vários grupos têm atividade considerada forte. A presença da banda em torno de 820 cm^{-1} nos espectros Raman pode indicar a presença tanto de grupos com o elemento

titânio quanto de grupos boratos, não sendo possível distinguir quais os grupos que estão contribuindo para o aumento da intensidade desta banda.

As amostras vítreas monolíticas também foram caracterizadas por espectroscopia Raman com seleção de polarização. Neste tipo de medida, a luz incidente na amostra é polarizada e o espectro da luz espalhada é medido selecionando apenas a luz com polarização paralela ou com polarização perpendicular em relação à polarização da luz incidente. A partir das diferenças entre os espectros, é possível obter informações sobre quais modos dos grupos aniônicos contribuem para a formação da banda [82].

Os espectros Raman polarizados para as amostras vítreas monolíticas são mostrados na Figura 75. Os espectros com polarização paralela, mostrados na Figura 75, apresentam uma estrutura de bandas similar ao espectro apresentado na Figura 74. Os espectros com polarização perpendicular apresentam bandas similares aos espectros com polarização paralela. Entretanto, as relações entre as intensidades das bandas são diferentes. A banda em torno de 820 cm^{-1} mais intensa nos espectros com polarização paralela apresenta uma intensidade relativa menor que nos espectros com polarização perpendicular. Estes resultados mostram que a banda em torno de 820 cm^{-1} é emitida principalmente com a polarização paralela a da luz incidente.

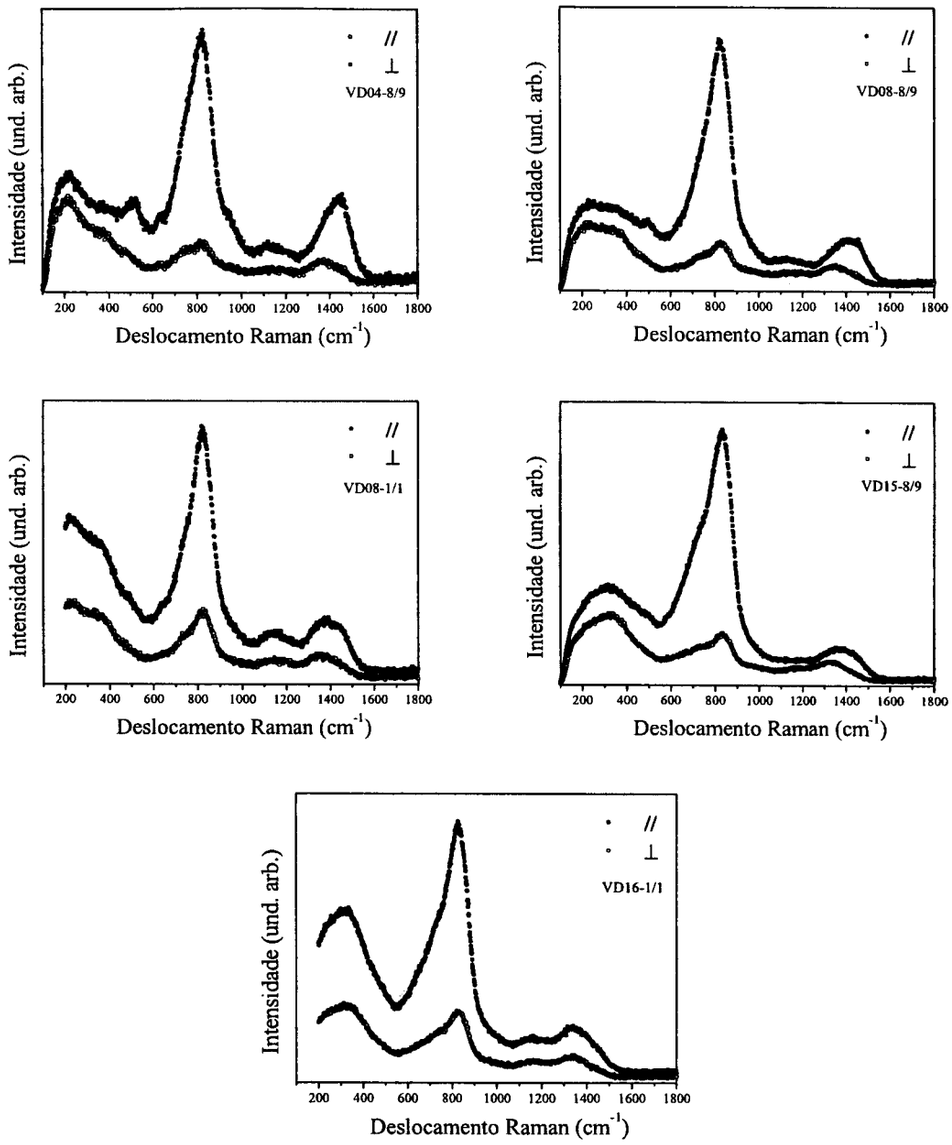


Figura 75 – Espectros Raman polarizados para as amostras vítreas. (// polarização paralela e ⊥ polarização perpendicular).

A partir dos espectros com polarização paralela e com polarização perpendicular é possível calcular o fator de depolarização ρ, definido pela razão entre as intensidades do espectro com polarização perpendicular ($I_{\perp}$) e do espectro com polarização paralela ($I_{//}$), sendo dado pela relação $\rho = I_{\perp}/I_{//}$ [82]. O valor de ρ depende da simetria do modo de vibração, ou seja se o modo é totalmente simétrico

ou se é assimétrico. No caso em que a luz incidente é linearmente polarizada, o fator de depolarização para modos de vibração totalmente simétricos obedece a desigualdade $\rho < 3/4$ e se o modo for assimétrico $\rho = 3/4$.

O fator de depolarização ρ foi calculado a partir dos espectros Raman polarizados, apresentados na Figura 75. A Figura 76 apresenta os fatores de depolarização das amostras vítreas em função do deslocamento Raman.

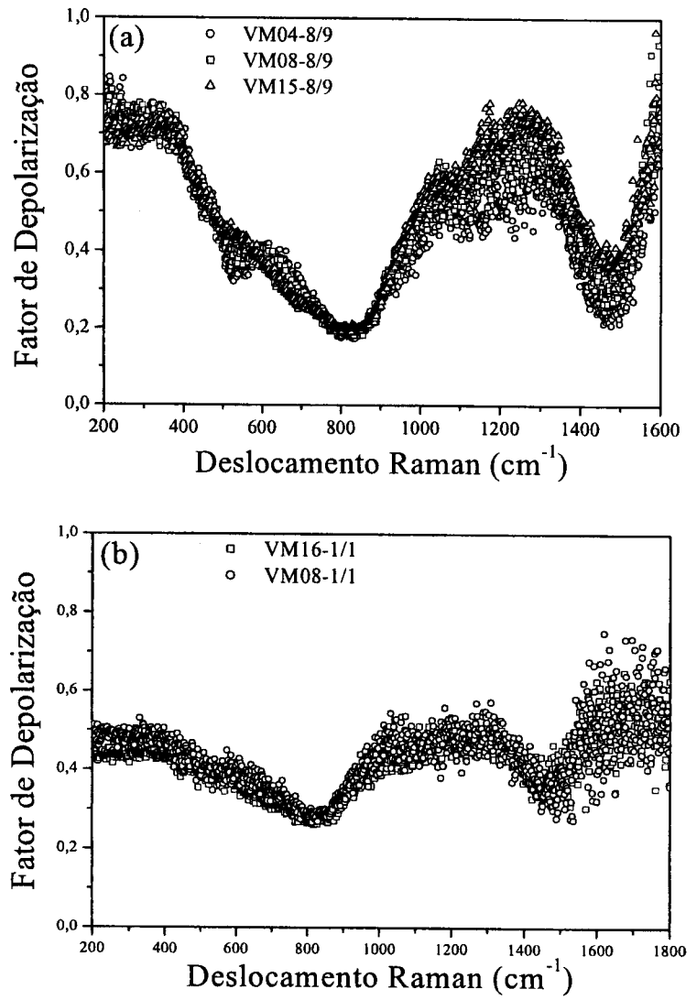


Figura 76 – Fatores de depolarização das amostras vítreas para (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1.

Os valores de ρ para as amostras com a razão x_2/x_3 = 8/9 são semelhantes, o mesmo ocorrendo para as amostras com a razão x_2/x_3 = 1. As amostras com a razão x_2/x_3 = 8/9 apresentam os valores do fator de depolarização no intervalo $0,2 < \rho < 0,8$, enquanto as amostras com x_2/x_3 = 1 o fator de depolarização ficou no intervalo $0,25 < \rho < 0,6$. Estes resultados mostram que nas amostras com a razão x_2/x_3 = 1 todos os modos Raman ativos dos grupos aniônicos são totalmente simétricos, pois para estas amostras $\rho < 3/4$. Nas amostras com razão x_2/x_3 = 8/9 para deslocamentos Raman até aproximadamente 400 cm^{-1} o fator de depolarização tem valores próximos 0,75 indicando que os modos vibracionais ativos nesta região são assimétricos. Nas amostras com razão x_2/x_3 = 8/9 para deslocamentos Raman a partir de 400 cm^{-1}, como $\rho < 3/4$, todos os modos ativos no Raman nesta região são totalmente simétricos.

3.7.2 – Espectroscopias de Transmissão no Infravermelho e Raman das Amostras Cristalizadas

As amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente a 620°C foram caracterizadas por espectroscopia de transmissão no infravermelho e por espectroscopia Raman em amostras em forma de pó. O objetivo foi verificar possíveis alterações nos modos normais de vibração da fase β-BBO presente nas amostras em função da fração molar de TiO_2 (x_1) e da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3).

A Figura 77 apresenta os espectros na região do infravermelho para as amostras cristalizadas, onde também foram incluídos os espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ puras. Os espectros de todas as amostras apresentam as bandas características da fase β-BBO. As mudanças nos espectros das amostras em relação

ao da fase β-BBO foram mais significativas quanto ao aumento da razão x_2/x_3. Comparando os espectros, observa-se que nas amostras com $x_2/x_3 = 1$ as bandas do grupo $(B_3O_6)^{3-}$ encontram-se mais definidas do que nas amostras com $x_2/x_3 = 8/9$.

A partir dos espectros apresentados na Figura 77 não foi possível identificar a presença da fase $BaTi(BO_3)_2$.

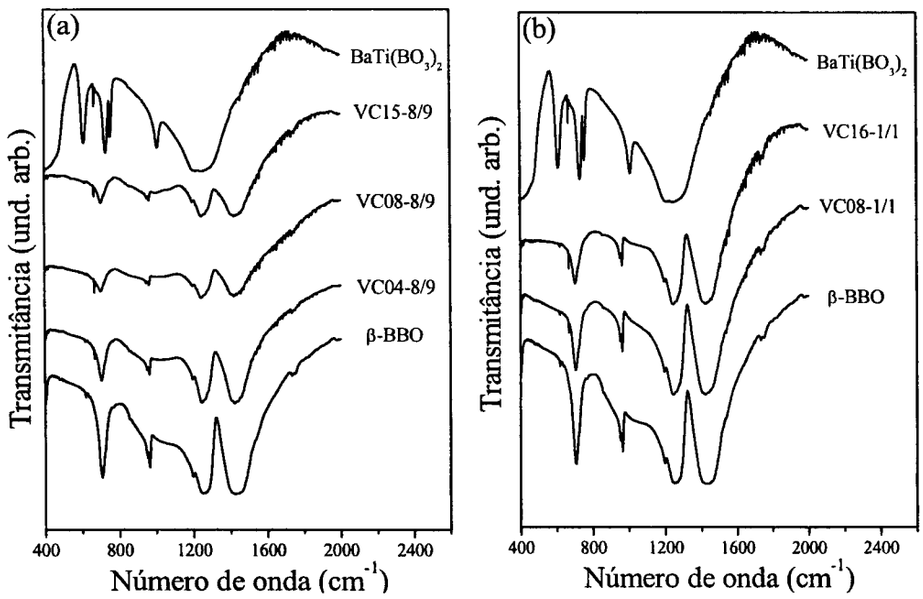


Figura 77 – Espectros de transmitância na região do infravermelho das amostras cristalizadas, (a) $x_2/x_3 = 8/9$ e (b) $x_2/x_3 = 1$.

A Figura 78 apresenta os espectros Raman das amostras cristalizadas juntamente com o espectro Raman da fase β-BBO. Os espectros Raman apresentam as bandas características do espectro da fase β-BBO. Entretanto, é possível observar uma banda característica de outra fase em aproximadamente 900 cm^{-1}. Este resultado pode indicar que as amostras monolíticas com 100 h de tratamento térmico ainda não estavam totalmente cristalizadas. No espectro Raman da amostra VC15-8/9 foi

possível identificar uma contribuição situada em aproximadamente 1200 cm^{-1} pouco intensa atribuída a fase $BaTi(BO_3)_2$.

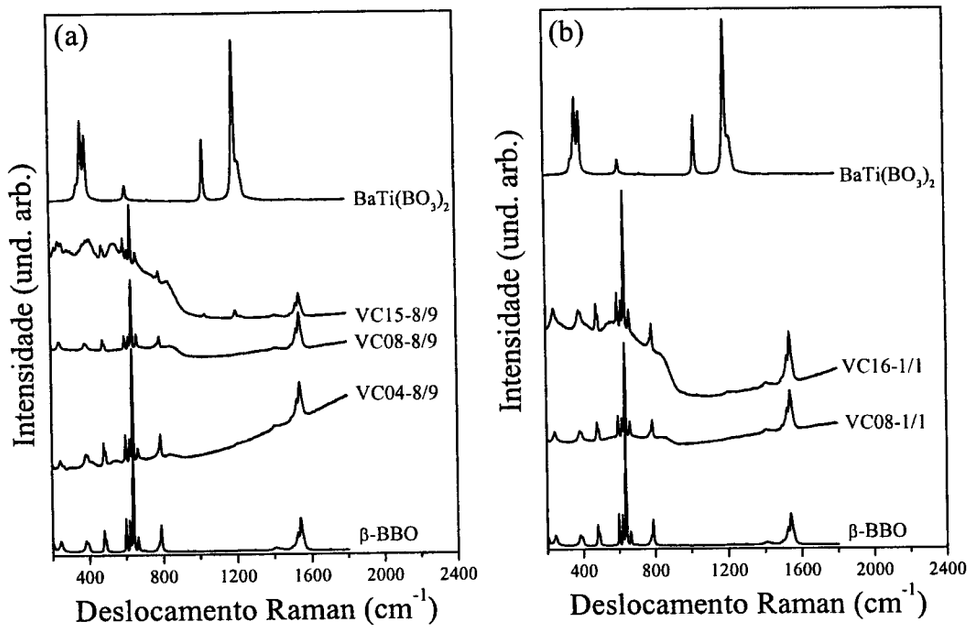


Figura 78 – Espectros Raman das amostras cristalizadas (a) x_2/x_3 = 8/9 e (b) x_2/x_3 = 1

Os resultados obtidos pela espectroscopia vibracional estão em bom acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de XAS e RMN, no que diz respeito a observação das espécies $^{[4]}Ti$, $^{[6]}Ti$, $^{[3]}B$ e $^{[4]}B$ nas amostras vítreas.

3.8 – Caracterização óptica das amostras monolíticas e amostras na forma de pó

A caracterização óptica das amostras constou da medida do índice de refração das amostras vítreas; medida da absorção óptica das amostras vítreas e cristalizadas com ênfase na estimativa da energia da borda de absorção óptica e do comprimento de onda de corte na região do ultravioleta e a medida da eficiência de geração de segundo harmônico em amostras monolíticas cristalizadas. O objetivo foi identificar

a influência da composição nas propriedades ópticas das amostras vítreas e cristalizadas.

3.8.1 – Medida do índice de refração das amostras vítreas monolíticas

O índice de refração das amostras vítreas monolíticas VM04-8/9, VM08-8/9 e VM08-1/1 foram medidos por refratometria. Os índices de refração das amostras vítreas monolíticas VM15-8/9 e VM16-1/1 apresentaram valores de índices de refração acima do valor máximo que o refratômetro utilizado é capaz de medir e portanto não foram medidos. A Tabela XX apresenta os valores dos índices de refração das amostras VM04-8/9, VM08-8/9 e VM08-1/1 para os comprimentos de onda igual a 435,8, 546,1 e 587,6 nm.

Tabela XX – Índices de refração das amostras vítreas monolíticas para os comprimentos de onda 435,8, 546,1 e 587,6 nm. (VM = vidro monolítico)

Amostra	435,8 nm	546,1 nm	587,6 nm
VM04-8/9	1,692	1,678	1,675
VM08-8/9	1,714	1,699	1,695
VM08-1/1	1,760	1,741	1,728

A partir dos dados apresentados na Tabela XX, observa-se que os valores do índice de refração das amostras aumentam com o aumento da fração molar de TiO_2 (x_1) para os três valores de comprimento de onda. Comparando o índice de refração das amostras VM08-8/9 e VM08-1/1, observa-se um aumento com o aumento da razão entre as frações de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3). Observa-se também que o valor do índice de refração das amostras VM04-8/9, VM08-8/9 e VM08-1/1 diminuem com o aumento do valor do comprimento de onda. A amostra VM04-8/9 apresentou um

valor de índice de refração mais próximo do valor do índice de refração da fase β-BBO, cujo valor para o comprimento de onda de 532 nm é igual a 1,675 [23].

3.8.2 – Medida da absorção óptica das amostras vítreas monolíticas

O espectro de transmitância das amostras vítreas monolíticas foi medido em duas amostras para cada uma das composições estudadas. O objetivo de medir o espectro de transmitância em duas amostras é o de determinar o coeficiente de absorção óptico, de acordo com o procedimento descrito na Seção 2.3.7.2. A Tabela XXI apresenta a espessura das amostras vítreas monolíticas que foram definidas como "espessas" e "finas".

Tabela XXI – Espessura das amostras vítreas monolíticas utilizadas na medida da transmitância.

Amostra	"fina" (mm)	"espessa" (mm)
VM04-8/9	2,25	4,20
VM08-8/9	2,23	4,19
VM08-1/1	1,75	3,04
VM15-8/9	1,73	4,10
VM16-1/1	2,05	4,14

Os espectros de transmitância das amostras vítreas monolíticas "espessas" são apresentados na Figura 79 e os coeficientes de absorção (α) em função do comprimento de onda (λ) na Figura 80, respectivamente.

De acordo com os espectros de transmitância apresentados na Figura 79, a transmitância na região de 450 a 800 nm para todas as amostras fica em torno de 85%, ou seja, as amostras apresentam perda na intensidade transmitida da ordem de

15%. Estas perdas são devidas principalmente a reflexões nas faces da amostra e ao processo de absorção óptica.

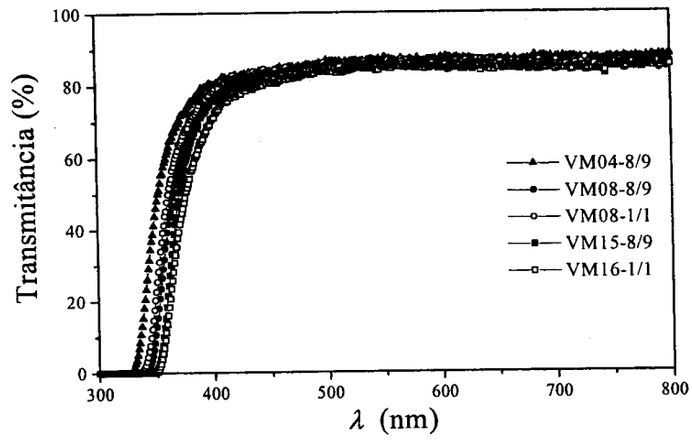


Figura 79 – Espectros de transmitância das amostras vítreas monolíticas "espessas".

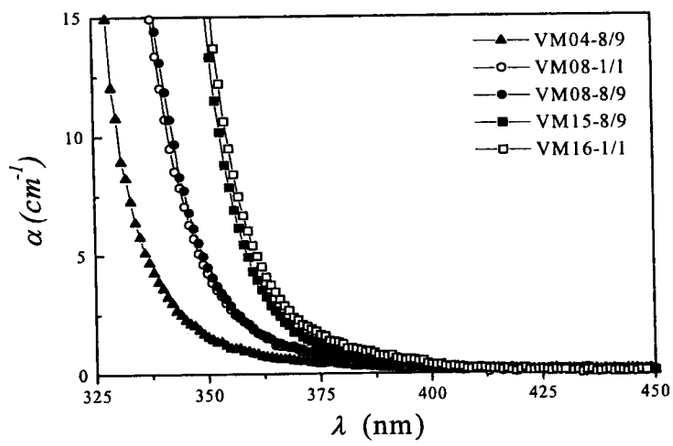


Figura 80 – Coeficiente de absorção das amostras vítreas monolíticas.

O valor do coeficiente de absorção apresentado na Figura 80 diminui significativamente a partir de 400 nm. Na região entre 450 e 800 nm, o valor de α atinge valores da ordem de 10^{-2} cm^{-1} para todas amostras. De acordo com a equação 6 descrita na Seção 2.3.7.2, a intensidade absorvida nesta região para as amostras "espessas" é aproximadamente 1% da intensidade transmitida na face de incidência. Os baixos valores do coeficiente de absorção na região entre 450 e 800 nm mostram

que o fator mais importante na perda por transmitância é devido a reflexão nas duas superfícies da amostra.

A transmitância pode ser também calculada utilizando as equações 5 e 6 descritas na Seção 2.3.7.2. Para os valores de índice de refração próximos de 1,7 a transmitância na região entre 450 e 800 nm foi estimada em 87%. Este resultado está em bom acordo com as curvas de transmitância apresentadas na Figura 79.

O valor do índice de refração pode ser também estimado a partir das medidas de transmitância de acordo com o procedimento descrito na Seção 2.3.7.2. A Figura 81 apresenta uma estimativa para os valores de índice de refração das amostras vítreas monolíticas. O valor do índice de refração das amostras VM04-8/9, VM08-8/9 e VM08-1/1, apresentados na Tabela XX, também estão incluídos na Figura 81 para efeito de comparação. Observa-se boa concordância entre os valores obtidos através da medida de refratometria e aqueles obtidos a partir das curvas de transmitância para as amostras com 4 e 8% de TiO_2. De acordo com os dados apresentados na Figura 81, o valor estimado para o índice de refração das amostras com 15 e 16% de TiO_2 é igual a 1,74. De acordo com os dados apresentados na Figura 81, observa-se também um aumento do valor do índice de refração com o aumento de x_1 e uma variação menor em relação a razão x_2/x_3.

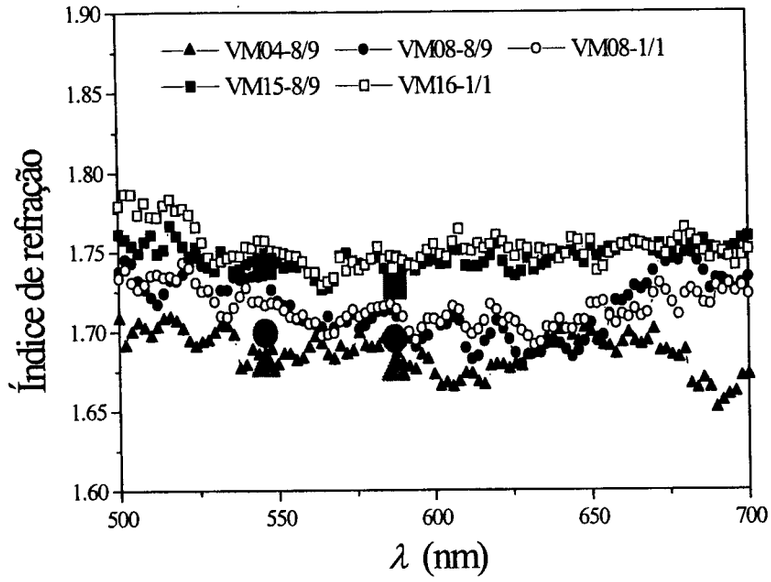


Figura 81 – Estimativa dos valores dos índices de refração das amostras vítreas a partir das medidas de transmitância, comparadas com os valores obtidos por refratometria (▲ VM04-8/9, ■ VM08-8/9 e ● VM08-1/1).

Os espectros de transmitância na região entre 900 e 1800 nm das amostras vítreas monolíticas são apresentados na Figura 82. O objetivo de medir a transmitância das amostras nesta região, foi avaliar o comportamento das amostras no comprimento de onda de 1064 nm, que corresponde ao comprimento de onda de emissão do *laser* de Nd:YAG, utilizado nas medidas de geração de segundo harmônico. Dos espectros apresentados na Figura 82 observa-se que o aumento da quantidade de TiO_2 diminui a transmitância.

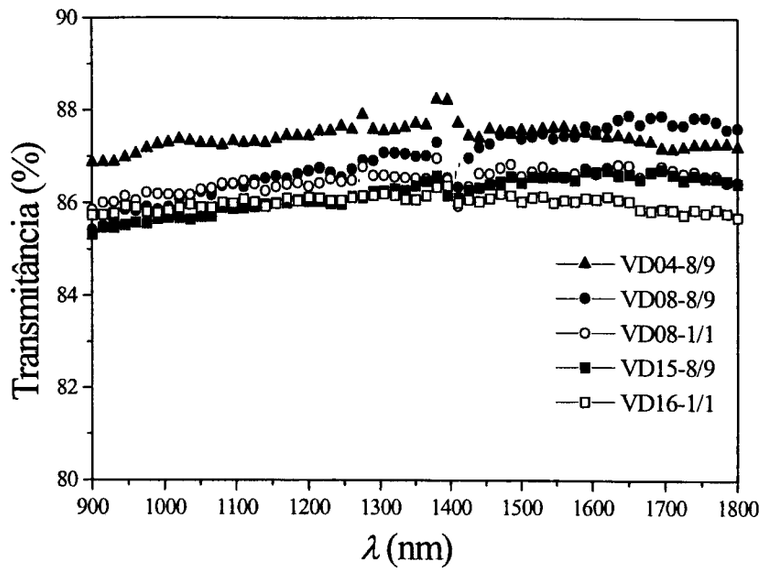


Figura 82 - Espectros de transmitância das amostras vítreas "espessas".

A energia da borda de absorção no ultravioleta (E_b) para as diferentes amostras foi estimada a partir do procedimento descrito na Seção 2.3.7.2. O comprimento de onda de corte no ultravioleta (λ_c) foi obtido através da relação $\lambda_c = 1239{,}9 / E_b$. A Figura 83 apresenta o comportamento de $(\alpha E)^2 \times E$, onde $E = hc/\lambda$. O valor de E_b foi obtido por extrapolação linear das curvas $(\alpha E)^2 \times E$ para valores de E próximos do valor de E_b. A Tabela XXII apresenta os valores de E_b e os valores de λ_c. Os dados apresentados na Tabela XXII indicam que o aumento da fração de TiO_2 (x_1) causa a diminuição dos valores de E_b, enquanto os valores de λ_c aumentam.

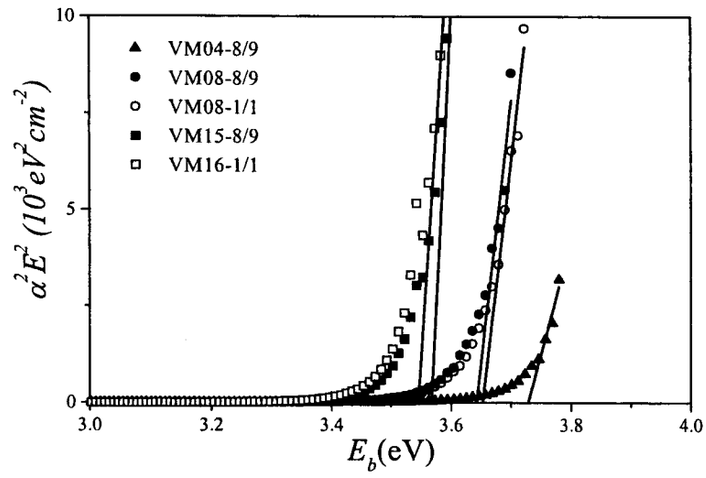


Figura 83 – Curvas $(\alpha E)^2$ x E para as amostras vítreas monolíticas. As retas são extrapolações lineares usadas para estimar a energia da borda de absorção óptica.

Tabela XXII – Estimativas das energias da borda de absorção óptica (E_b) e dos comprimentos de onda de corte no ultravioleta (λ_c) das amostras vítreas monolíticas.

Amostra	E_b (eV)	λ_c (nm)
VM04-8/9	3,73	332
VM08-8/9	3,64	340
VM08-1/1	3,65	339
VM15-8/9	3,57	347
VM16-1/1	3,54	350

3.8.3 – Medidas de Reflectância Difusa

Amostras vítreas na forma de pó e amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente a 620°C por 100 h e posteriormente moídas foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia por reflectância difusa. O objetivo foi o de obter o valor da energia da borda de absorção óptica (E_b) e do comprimento de onda de corte (λ_c) na região do ultravioleta das amostras cristalizadas, bem como comparar com os valores obtidos para as amostras vítreas pela técnica de transmissão óptica.

O valor de λ_c foi estimado pelo ponto de inflexão da curva de reflectância e o valor de E_b foi estimado através da relação $E_b = 1239,9/\lambda_c$.

Os espectros de reflectância das amostras vítreas e das amostras cristalizadas são apresentados na Figura 84. Foram também incluídos na Figura 84(b) os espectros de reflectância das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$.

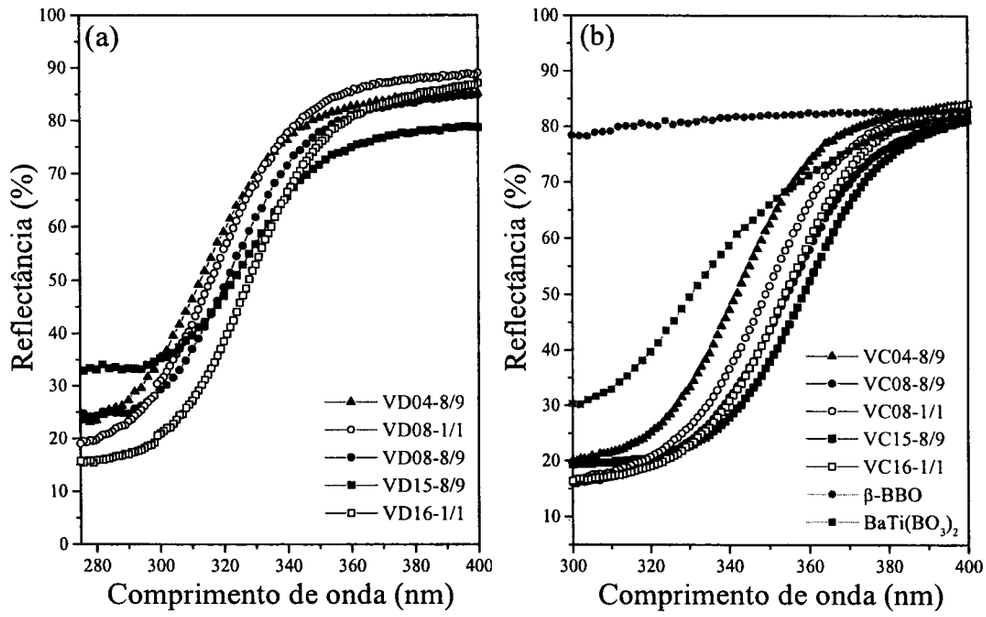


Figura 84 – Espectros de reflectância difusa das amostras (a) vítreas e (b) cristalizadas, comparados com os espectros das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$. (VP = vidro na forma de pó e VC = vidro monolítico cristalizado e posteriormente moído).

A partir do espectro de reflectância para a fase β-BBO o valor de λ_c, determinado para esta fase, é igual a 218 nm superior ao valor encontrado na literatura para uma amostra monocristalina igual a 189 nm [23] e de 220 nm para filmes finos [65] . Com relação a fase $BaTi(BO_3)_2$, o valor de λ_c é igual a 330 nm. De acordo com os espectros apresentados na Figura 84(b), observa-se que a borda de absorção óptica das amostras cristalizadas são deslocadas em relação a borda de absorção óptica das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$.

A Tabela XXIII apresenta os valores de λ_c e E_b das amostras vítreas e das amostras cristalizadas obtidas pela técnica de reflectância difusa, na qual foram também incluídos os valores de λ_c e E_b para as amostras vítreas monolíticas obtidas pela técnica de espectroscopia de transmissão óptica.

Tabela XXIII – Estimativa dos valores do comprimento de onda de corte das amostras vítreas e cristalizadas ($\lambda_{c,R}$ e $E_{b,R}$ foram obtidos a partir das medidas de reflectância, $\lambda_{c,T}$ e $E_{b,T}$ foram obtidos a partir das medidas de transmitância).

Amostra	$\lambda_{c,R}$ (nm)	$E_{b,R}$ (eV)	$\lambda_{c,T}$ (nm)	$E_{b,T}$ (eV)
VP04-8/9	314	3,95	332	3,73
VP08-8/9	322	3,85	340	3,64
VP08-1/1	318	3,90	339	3,65
VP15-8/9	328	3,78	347	3,57
VP16-1/1	328	3,78	350	3,54
VC04-8/9	341	3,64		
VC08-8/9	355	3,49		
VC08-1/1	350	3,54		
VC15-8/9	360	3,44		
VC16-1/1	354	3,50		
β-BBO	218	5,69		
$BaTi(BO_3)_2$	330	3,76		

De acordo com os dados apresentados na Tabela XXIII, observa-se que as amostras cristalizadas apresentam valores de λ_c maiores do que os valores das amostras vítreas. Nas amostras vítreas assim como nas amostras cristalizadas, o valor de λ_c aumenta com o aumento de x_1, enquanto que este valor permanece praticamente constante para as amostras com mesma quantidade de TiO_2 e diferentes razões x_2/x_3. Em relação as amostras vítreas na forma de pó, os resultados estão em bom acordo com os resultados obtidos por transmissão óptica.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

De acordo com estudo da cristalização isotérmica, a percentagem da fase $BaTi(BO_3)_2$ presente na superfície das amostras cristalizadas pode ser considerada pequena comparada com a da fase β-BBO. O fato das amostras cristalizadas apresentarem um valor de λ_c maior do que os valores das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$, pode indicar que o átomo de titânio esteja entrando na rede cristalina da fase β-BBO em forma de solução sólida. Os resultados de DRX dão suporte a hipótese.

3.8.4 – Medida da Geração de Segundo Harmônico (GSH)

3.8.4.1 – Medida de GSH nas amostras monolíticas cristalizadas e posteriormente moídas

A eficiência de GSH foi medida inicialmente em amostras monolíticas cristalizadas isotermicamente a 620°C e posteriormente moídas. O procedimento de preparação das amostras para estas medidas está descrito na Seção 2.2.74. Como referência, foi utilizada uma amostra de pó de α-quartzo e para cada amostra foi medida a intensidade de GSH em 5 regiões. As medidas foram feitas irradiando uma área circular com diâmetro de aproximadamente 2 mm. Para avaliar a distribuição da quantidade de pó na amostra, foram medidos os espectros de transmitância das amostras e da referência. Nesta medida, as amostras foram irradiadas numa área circular de 5 mm de diâmetro. A Figura 85 apresenta os espectros de transmitância na região de 250 a 750 nm. Entretanto, o intervalo das medidas estendeu-se até 1200 nm com a finalidade de avaliar a transmitância no comprimento de onda de 1064 nm que corresponde ao comprimento de onda do feixe fundamental do *laser* de Nd:YAG utilizado nas medidas.

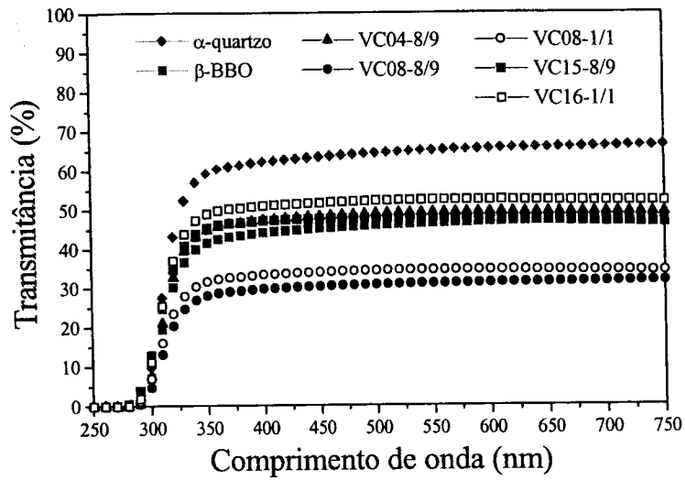


Figura 85 - Curvas de transmitância das amostras cristalizadas na forma de pó utilizadas na medida da eficiência de GSH em relação a amostra de α-quartzo.

A Figura 86 apresenta os valores da eficiência de GSH das amostras cristalizadas na forma de pó em relação a amostra de α-quartzo para as diferentes composições preparadas. Para efeito de comparação entre as eficiências das diferentes amostras, as intensidades de GSH foram multiplicadas pelos valores das transmitâncias em 1064 e 532 nm.

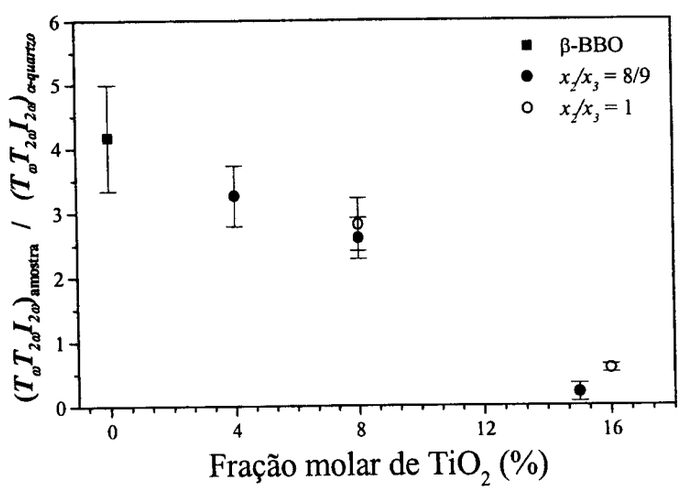


Figura 86 – Eficiência de GSH das amostras cristalizadas em relação ao α-quartzo, em função de x_1 para as amostras com x_2/x_3 = 8/9 e x_2/x_3 = 1.

As medidas indicam que a medida que a fração molar de TiO_2 (x_1) aumenta a eficiência de GSH diminui. A Figura 86 apresenta também a eficiência medida para a fase β-BBO pura, a qual é superior a eficiência observada nas amostras contendo titânio. A dependência da eficiência de GSH, com a razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 (x_2/x_3), não é tão significativa quanto a dependência com o valor de x_1. A diminuição da eficiência a medida que a quantidade de TiO_2 aumenta pode ser devida ao aumento do índice de refração da amostra com o aumento de x_1 ou pode ser devida as distorções da rede cristalina da fase β-BBO provocadas pela presença do elemento titânio.

3.8.4.2 – Medida de GSH nas amostras monolíticas com a superfície cristalizada

A atividade de GSH foi caracterizada nas amostras monolíticas com a superfície cristalizada de composição VSC04-8/9, VSC08-1/1, VSC15-8/9 e VSC16-1/1. A amostra VSC08-8/9 não pode ser caracterizada por apresentar-se totalmente opaca. Para a realização da medida de GSH, a face das amostras oposta as faces tratadas foram polidas mecanicamente para que apenas a GSH das camadas tratadas fossem caracterizadas. A espessura total das amostras incluindo a camada vítrea foi de aproximadamente 3 mm. Pelo fato das medidas de GSH serem feitas por transmissão, o tempo de tratamento térmico para cada amostra caracterizada foi escolhido de acordo com necessidade de se obter amostras apresentado uma relativa transmissão óptica. A Tabela XXIV apresenta o tempo de tratamento térmico utilizado na preparação de cada amostra.

Tabela XXIV – Tempos de tratamento térmico das amostras monolíticas com a superfície cristalizada, caracterizada por GSH.

Amostra	Tempo de tratamento térmico (h)
VSC04-8/9	2
VSC08-1/1	1
VSC15-8/9	16
VSC16-1/1	16

Como amostra de referência utilizou-se uma lâmina de α-quartzo monocristalino com o eixo cristalográfico ***c*** perpendicular a superfície da lâmina (z-quartzo) e espessura de 0,55 mm. A intensidade da GSH da amostra z-quatzo foi utilizada para calcular a eficiência relativa de GSH (η) das amostras vítreas monolíticas com a superfície cristalizada, conforme descrito na Seção 2.3.7.4.

A primeira fase da caracterização da GSH das amostras monolíticas com a superfície cristalizada foi a caracterização da amostra de referência que serviu também para testar a montagem experimental. A intensidade de GSH da amostra z-quartzo ($I_{2\omega,z\text{-}quatzo}$) foi medida em função do ângulo de rotação da amostra em torno da sua direção normal (θ), mantendo-se fixa a incidência normal do feixe fundamental (feixe com comprimento de onda igual a 1064 nm). A Figura 87 apresenta a curva polar $I_{2\omega,z\text{-}quatzo}$ x θ, denominada *loci* de casamento de fase [53], para a amostra z-quartzo. A intensidade de GSH foi medida numa polarização horizontal paralela a polarização do feixe fundamental (configuração de polarização ***PP*** de acordo com o apêndice E). Na Figura 87 também foi incluída a curva teórica $cos^6(\theta)$ que descreve o *loci* de casamento de fase para a amostra z-quatzo [53].

O *loci* de casamento de fase para a amostra z-quatzo, apresentado na Figura 87, apresenta 6 máximos e 6 mínimos que estão associados com a simetria C_3 do eixo cristalográfico ***c*** da amostra z-quatzo. O *loci* de casamento de fase medido

apresenta boa concordância com a curva teórica indicando um bom funcionamento do arranjo experimental desenvolvido neste trabalho. A partir da determinação do *loci* de casamento de fase, é possível orientar a amostra para medir $I_{2\omega,z\text{-}quatzo}$ apenas na posição de máxima intensidade. Este valor foi utilizado para calcular a eficiência relativa das amostras monolíticas com a superfície cristalizada.

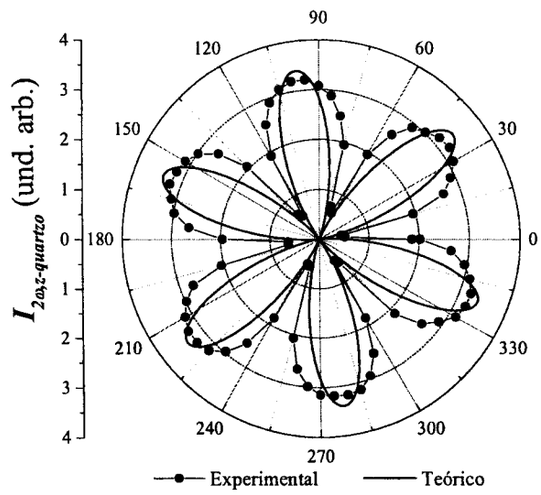


Figura 87 – *Loci* de casamento de fase da amostra de referência z-quartzo comparado com a curva teórica $\cos^6(\theta)$.

Para avaliar a GSH das amostras é necessário medir seu espectro de transmitância. As curvas de transmitância das amostras monolíticas com a superfície cristalizada e da amostra de referência foram medidas para avaliar a transmitância das amostras na região de comprimentos de onda de 532 nm e 1064 nm. A Figura 88 apresenta as curvas de transmitância para as amostras.

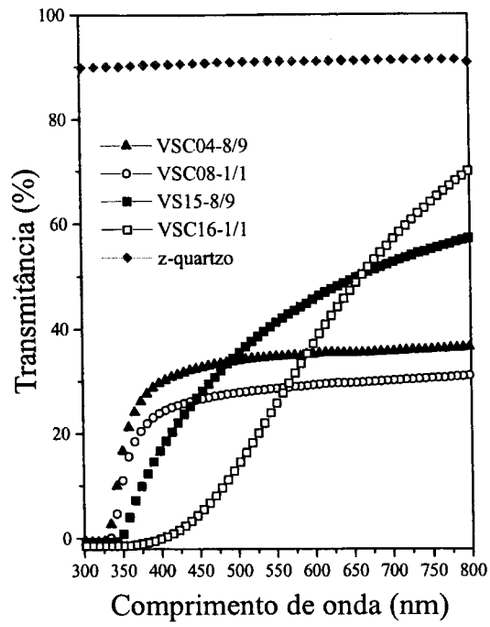


Figura 88 – Curvas de transmitância das amostras monolíticas com a superfície cristalizada e da amostra de referência z-quartzo.

A transmitância das amostras monolíticas com a superfície cristalizada apresenta valores abaixo de 40%. Este fato se deve principalmente ao espalhamento de luz aos cristais presentes na superfície das amostras. Esta afirmação pode ser feita pois as medidas de reflectância difusa e transmissão óptica das amostras cristalizadas, apresentam perdas por absorção e reflexão óptica de aproximadamente 15%. Apenas os mecanismos de absorção óptica e reflexão na face vítrea não justificam a perda de mais de 60% que as amostras cristalizadas apresentam.

A intensidade de GSH das amostras monolíticas com a superfície cristalizada ($I_{2\omega,amostra}$) foi medida em função do ângulo de rotação (θ) da amostra em torno da sua direção normal mantendo-se fixa a incidência normal do feixe fundamental. Para cada amostra, a curva polar $I_{2\omega,amostra}$ x θ foi construída fixando a polarização do feixe fundamental na direção horizontal. O valor de $I_{2\omega,amostra}$ foi medido com a polarização do feixe do segundo harmônico na direção horizontal (configuração de

polarização ***PP***) e com a polarização do feixe do segundo harmônico na direção vertical (configuração de polarização ***PS***).

A curva polar $I_{2\omega,amostra}$ x θ das amostras são apresentadas na Figura 89 para as duas configurações de polarização. Os valores de $I_{2\omega,amostra}$ foram divididos pelo valor $I_{2\omega,z\text{-}quatizo}$ que foi medido na posição de máximo na configuração de polarização ***PP***.

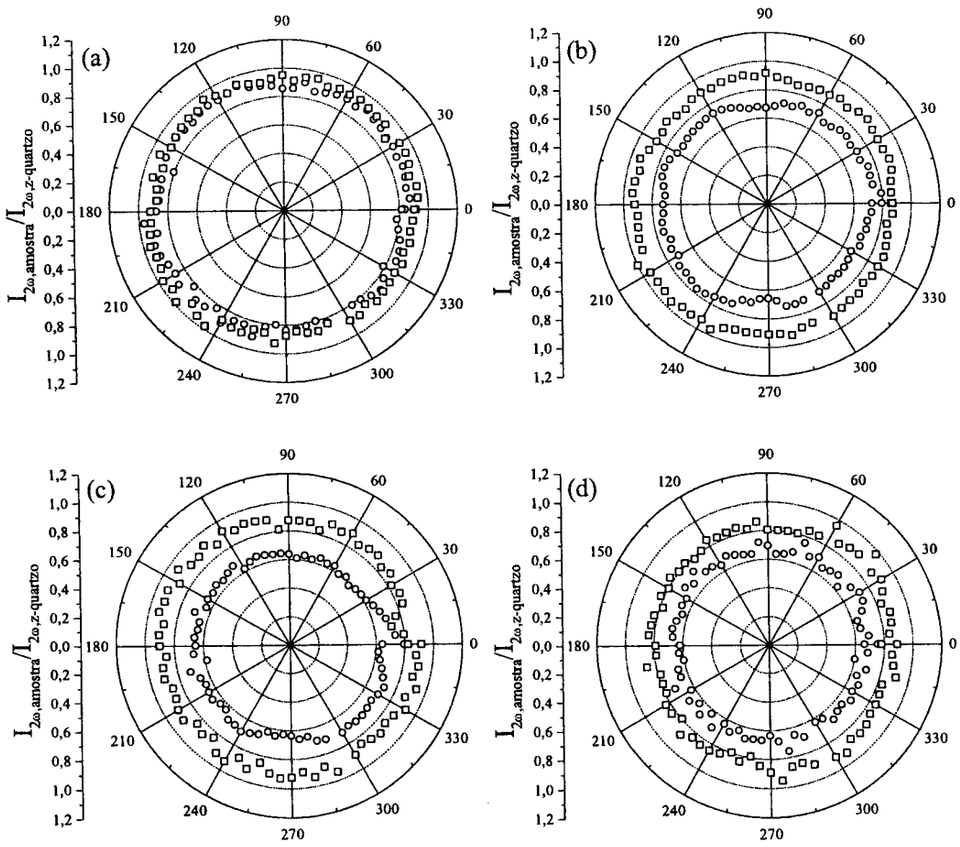


Figura 89 – Curvas polares $I_{2\omega,amostra}$ x θ das amostras monolíticas com a superfície cristalizada. (a) VSC04-8/9; (b) VSC08-1/1; (c) VSC15-8/9 e(d) VSC16-1/1. (□ ***PP*** e ○ ***PS***).

As curvas polares $I_{2\omega,amostra}$ x θ apresentadas na Figura 89 são aproximadamente circulares para as duas configurações de polarização para todas as

amostras indicando que os cristais presentes na camada cristalizada apresentam-se distribuídos aleatoriamente. As curvas também mostram que a eficiência de GSH das amostras é praticamente igual. Entretanto, deve-se levar em consideração que as amostras apresentam valores de espessura e transmitância diferentes, não sendo possível comparar apenas através das curvas $I_{2\omega,amostra} \times \theta$.

Um outro fator importante na caracterização da propriedade de GSH das amostras é o coeficiente de GSH efetivo (d_{ef}) [53]. Para obter o valor de d_{ef} foram utilizados os valores da $\eta = I_{2\omega,amostra} / I_{2\omega,z\text{-}quartzo}$ apresentados na Figura 88.

Lu *et al.* [83] propôs um modelo para estimar o valor do coeficiente de GSH efetivo. Segundo este modelo, o valor de d_{ef} é expresso pela equação:

$$d_{ef} = \left(\frac{L_{c,Q}}{L} \sqrt{\eta \frac{A}{T}} \right) d_{11,Q}, \tag{21}$$

onde L é a espessura da amostra, $L_{c,Q}$ = 20 μm é o comprimento de coerência do quartzo, $d_{11,Q}$ = 0,34 pm/V é o coeficiente de GSH do α-quartzo, T é a transmitância da amostra para um comprimento de onda igual 532 nm, η é eficiência de GSH da amostra em relação ao quartzo, $A = (n_{2\omega})^2 n_{\omega} / (n_{2\omega,Q})^2 n_{\omega,Q}$, n_{ω} ($n_{\omega,Q}$) é o índice de refração da amostra (quartzo) para o feixe fundamental e $n_{2\omega}$ ($n_{2\omega,Q}$) é o índice de refração da amostra (quartzo) para o feixe do segundo harmônico.

O modelo de Lu *et al.* [83] é aplicado quando o parâmetro L_c, denominado comprimento de coerência, é muito maior do que a espessura da amostra. L_c é definido por:

$$L_c = \frac{\lambda}{2(n_{2\omega} - n_{\omega})}. \tag{22}$$

Para avaliar o valor de L_c em relação a espessura da amostra é necessário medir a intensidade de GSH em função do ângulo de rotação (φ) da amostra em

torno do eixo vertical. Mantendo a direção normal da superfície da amostra no plano horizontal. A curva $I_{2\omega,z\text{-}quatzo}x\varphi$ é denominada franja de *Maker* [53] (Apêndice E). A largura da Franja de *Maker* depende da relação entre a espessura da amostra e o comprimento de coerência. Amostras, com espessura muito menor do que o comprimento de coerência, apresentam franjas largas [53]. As franjas de *Maker* para as amostras monolíticas com a superfície cristalizada foram medidas para avaliar L_c. A Figura 90 apresenta as franjas de *Maker* das amostras medidas utilizando as duas configurações de polarização (***PP*** e ***PS***). As franjas de *Maker* das amostras apresentam larguras que indicam um valor de L_c que é muito maior do que a espessura da amostra. Logo a Equação (21) pode ser utilizada para estimar o valor de d_{ef} das amostras.

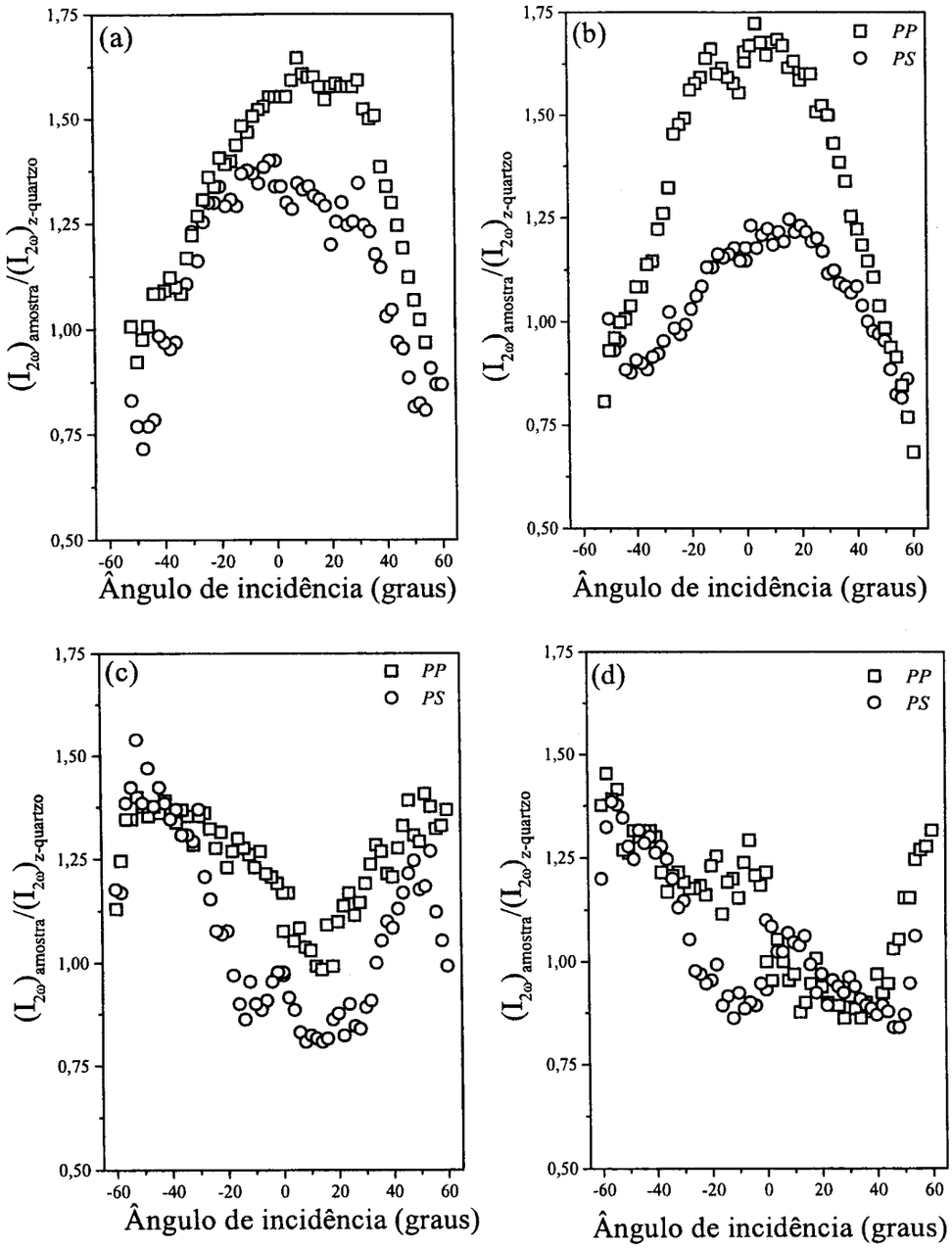


Figura 90 – Franjas de *Maker* das amostras monolíticas com a superfície cristalizada: (a) VSC04-8/9; (a) VSC08-1/1; (a) VSC15-8/9(a) e VSC16-1/1. (□ ***PP*** e ○ ***PS***).

A Tabela XXV resume os resultados da caracterização da propriedade de GSH das amostras monolíticas com a superfície cristalizada. Foram também incluídos os dados sobre a espessura das amostras obtidas por microscopia óptica, os

valores da transmitância para os comprimentos de onda iguais a 532 e 1064 nm e o grau de orientação dos planos mais importantes para a textura, apresentados na Seção 3.4.2. Na estimativa de d_{ef} foram utilizados os valores de índice de refração $n_{\omega} = 1{,}655$, $n_{2\omega} = 1{,}675$ [53], $n_{\omega,Q} = 1{,}534$ e $n_{2\omega,Q} = 1{,}547$ [53].

Tabela XXV - Valores da transmitância das amostras monolíticas com a superfície cristalizada para os comprimentos de onda de 532 e 1064 nm. (*L* espessura, *T* transmitância, η eficiência, *f* grau de orientação do plano e d_{ef} coeficiente efetivo de GSH).

Amostra	*L* (*μm*)	*T* (%)		η		*f* (%)			d_{ef} (pm/V)
		532 nm	1064 nm	*PP*	*PS*	(113)	(104)	(006)	
VSC04-8/9	34	34,5	36,8	0,91±0,03	0,86±0,04	1	79	10	0,4
VSC08-1/1	75	28,4	31,7	0,89±0,03	0,72±0,03	46	21	4	0,2
VSC15-8/9	10	39,2	65,3	0,88±0,04	0,66±0,04	10	22	28	1,1
VSC16-1/1	28	21,6	77,0	0,85±0,04	0,67±0,03	6	29	47	1,6

Na fase β-BBO monocristalina, o coeficiente não linear mais importante é o d_{22} (2,3 pm/V [29]). A direção cristalográfica correspondente a d_{22} é a família de planos (0,k,0). Isto significa que a GSH ocorre com maior eficiência para um feixe fundamental com polarização paralela a direção ***b*** do cristal e incidência normal ao plano (0,k,0), ou de forma equivalente, com incidência paralela a direção ***c*** do cristal.

No caso das amostras monolíticas com a superfície cristalizada, a eficiência está relacionada com a textura da camada cristalizada. Os dados apresentados na Tabela XXV mostram que o aumento do grau de orientação do plano (006) aumenta o valor de d_{ef}, chegando a ser aproximadamente 70% do valor do monocristal para a amostra VSC16-1/1. Comparando as amostras VSC04-8/9 com a amostra VSC08-1/1, observa-se um aumento do valor de d_{ef} com o aumento do grau de orientação do

plano (104), indicando que a orientação deste plano também é importante na propriedade de GSH. Como pode ser observado na amostra VSC08-1/1 que apresenta um valor de d_{ef} aproximadamente 8% do valor da amostra monocristalina a orientação do plano (113) correspondente ao pico de difração de máxima intensidade não proporciona valores de d_{ef} importantes. Como pode ser observado, nas amostras VSC15-8/9 e VSC16-1/1, um outro fator importante na GSH é a transmitância do feixe fundamental, de acordo com os dados apresentados na Tabela XXV.

Na literatura existem trabalhos sobre a GSH em vidros com a superfície cristalizada contendo, por exemplo, $LiNbO_3$ [82], $Ba_2TiGe_2O_8$ [83], $LaBGeO_5$ [84], $Sr_2TiSi_2O_8$ [85]. A caracterização de vidros com a superfície cristalizada contendo a fase β-BBO foi reportada por Kao *et al.* [85], obtidos a partir de vidros do sistema BaO-B_2O_3, por Ding *et al.* a partir de um vidro do sistema BaO-Al_2O_3-B_2O_3 [87] e a partir de uma amostra com composição nominal equivalente a da amostra VSC15-8/9 [38].

4 – Conclusões

No estudo do processo de cristalização das amostras vítreas do sistema TiO_2-BaO-B_2O_3 observou-se que a tendência a devitrificação diminuiu com o aumento da fração molar de TiO_2 e que o processo de devitrificação ocorre preferencialmente por cristalização superficial.

No processo de cristalização não isotérmica observou-se a formação das fases β-BBO, $BaTi(BO_3)_2$ e BaB_4O_7. O aumento da fração molar de TiO_2 teve como efeito uma diminuição da fração da fase β-BBO enquanto que a mudança da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3 não influenciou de forma significativa a formação desta fase.

No processo de cristalização isotérmica a 620°C das amostras vítreas na forma de pó observou-se a formação das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ para todas as composições.

No processo de cristalização isotérmica das amostras monolíticas tratadas termicamente a 620°C foi observada a formação da fase β-BBO nas amostras contendo 4 e 8% em mol de TiO_2. Por outro lado, nas amostras contendo 15% e 16% em mol de TiO_2, observou-se inicialmente a formação da fase $BaTi(BO_3)_2$ seguida pela formação da fase β-BBO. Os resultados também indicaram que na amostra contendo 15 % mol de TiO_2 a fase β-BBO surge preferencialmente a partir dos cristais da fase $BaTi(BO_3)_2$, enquanto que para a amostra contendo 16 % mol os cristais das duas fases surgem simultaneamente. Pelo fato de que os difratogramas de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

raios-X das fases β-BBO e $BaTi(BO_3)_2$ serem muito semelhantes a identificação dos cristais que surgem no estágio inicial de cristalização foi somente possível graças a utilização da técnica de espectroscopia Raman.

O fato de ser observado um comportamento diferente no processo de cristalização das amostras na forma de pó e nas amostras monolíticas indicou que a formação da fase $BaTi(BO_3)_2$ depende da relação área/volume da amostra.

Os resultados do estudo do processo de cristalização da fase contendo 15% em mol de TiO_2 apresentados neste trabalho mostram que Ding e colaboradores [38] indexaram em seu trabalho os cristais hexagonais que aparecem no inicio do processo de cristalização da amostra contendo 15% em mol de TiO_2 como sendo da fase β-BBO pelo fato dos difratogramas de raios-X destas duas fases serem muito semelhantes.

O estudo da cinética de cristalização da fase $BaTi(BO_3)_2$ na amostra contendo 15% em mol de TiO_2 mostrou que esta fase chega a ocupar aproximadamente 2% da superfície cristalizada e em seguida, estes cristais atuam como sítios para a formação da fase β-BBO. Não foi possível estender este estudo a outras amostras devido a alta velocidade de nucleação e/ou ao surgimento simultâneo das duas fases (amostra contendo 16% em mol de TiO_2).

A camada cristalizada das amostras tratadas isotermicamente a 620°C apresentaram orientação preferencial nos planos (006) e (104). O grau de orientação preferencial depende da concentração de TiO_2 e do tempo de tratamento térmico. Um grau maior de orientação preferencial foi obtido nos estágios iniciais de cristalização, ou seja, antes que a superfície fosse totalmente cristalizada. Estes resultados mostram que é possível obter um certo grau de orientação preferencial, semelhante ao obtido

por Ding e colaboradores [32] sem ter que fazer uso de modificações na superfície da amostra.

A estrutura local ao redor do átomo de titânio nas amostras vítreas não apresentou modificações significativas à medida que a quantidade de titânio aumenta, bem como com a variação da razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3. As amostras apresentaram espécies de titânio com coordenação 4, 5 e 6 sendo uma maior quantidade em coordenação 5. Após a cristalização das amostras, foi identificado que as espécies predominantes são a de coordenação 4 e 6. Através das medidas de XAS na borda K do átomo de titânio, não foi possível inferir qual seria a estrutura cristalina na qual o átomo de titânio estaria inserido uma vez que, mesmo para a amostra contendo 15 ou 16% em mol de TiO_2, não encontrou nenhuma semelhança entre os espectros XANES das amostras e da fase $BaTi(BO_3)_2$ ou de outras fases conhecidas da literatura.

De acordo com os dados obtidos a partir da técnica de XAS, a estrutura local do átomo de bário também não foi influenciada pelo aumento da fração de titânio ou pela mudança na razão entre as frações molares de BaO e B_2O_3.

O estudo da estrutura local do átomo de boro, através das técnicas de XAS e RMN nas amostras vítreas, mostrou a presença das espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$ e $^{[4]}\boldsymbol{B}$ distribuídas igualmente nas amostras e independente da fração molar de TiO_2. Entretanto, através das medidas de RMN foi possível identificar a presença de duas espécies de $^{[3]}\boldsymbol{B}$. Os resultados obtidos pelas duas técnicas são diferentes dos publicados na literatura por Clayden e colaboradores [42] em amostras de mesma composição onde a estrutura seria formada por 70% de espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$ e 30% de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$.

A observação da presença de espécies $^{[4]}\boldsymbol{B}$ nas amostras cristalinas através da técnica de XAS não era esperada uma vez que, de acordo com sua estrutura

cristalina, deveríamos observar somente espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$. Através das medidas de NMR não foi possível quantificar as espécies $^{[3]}\boldsymbol{B}$ e $^{[4]}\boldsymbol{B}$ nestas amostras. A simulação dos espectros XANES mostrou que, considerando a barra de erro, a estrutura local ao redor dos átomos de boro não é influenciada pelo aumento da concentração de TiO_2 nas amostras.

No estudo das propriedades ópticas das amostras vítreas observou-se que os valores de índice de refração e o comprimento de onda de corte aumentam com o aumento da fração de TiO_2.

As medidas de geração de segundo harmônico nas amostras cristalinas na forma de pó indicaram que à medida que a fração molar de TiO_2 aumenta, a eficiência de GSH diminui. No caso das amostras monolíticas com a superfície cristalizada, a eficiência está principalmente relacionada com a textura da camada cristalizada. O aumento do grau de orientação do plano (006) levou ao aumento do valor do coeficiente de geração de segundo harmônico efetivo, chegando a ser para a amostra com 16% de TiO_2, aproximadamente 70% do valor da amostra de β-BBO em sua forma monocristalina.

Cabe também ressaltar que ao início deste trabalho, não havia em nosso grupo, uma infraestrutura montada para a medida da propriedade de geração de segundo harmônico. Hoje, graças à realização deste trabalho, existe um dispositivo montado para a realização deste tipo de medida em amostras na forma de pó, amostras monolíticas e em filmes finos.

De uma maneira geral, os resultados aqui resumidos mostram que a adição de TiO_2 nas frações utilizadas neste trabalho é benéfica não causando grandes modificações nas propriedades estruturais e físicas das amostras. Estes resultados mostram também que o fator que mais teve influência na propriedade de geração de

segundo harmônico das amostras foi o grau de orientação preferencial das fases cristalinas presentes na superfície das amostras.

Perspectivas para a continuação do trabalho

Como foi citado em nossa conclusão final, o fator mais importante ao nosso ver na obtenção de um coeficiente de geração de segundo harmônico mais próximo ao da amostra de β-BBO em sua forma monocristalina, foi o grau de orientação preferencial dos cristais na superfície da amostra.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, acredita-se que o melhor caminho para a obtenção de um maior grau de orientação preferencial é induzir a nucleação e o crescimento dos cristais da fase β-BBO. Em um primeiro teste ainda muito preliminar, foi possível obter uma orientação de aproximadamente 80% na direção (006) e uma transmitância óptica de aproximadamente 70%, em uma amostra cuja superfície foi colocada em contato com grafite na forma de pó.

5 – Referências Bibliográficas

1. GALEENER, F. L. The structure and vibrational excitations of simple glasses. *J. Non-Cryst. Solid*, v. 123, p. 182-196, 1990.
2. GASKELL, P.H. Structure and properties of glasses – how far do we need to go? *J. Non-Cryst. Solid*, v. 222, p. 1-12, 1997.
3. ELLIOTT, S. R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*, v. 354, p. 445-452.1991.
4. ELLIOT, S.R. Physics of amorphous materials. 2ª ed. 1990. Longman Scientific & Technical. New York.
5. MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 274, p. 208-231, 2000.
6. PARTRIDGE, G. An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. *Glass Technol.*, v. 34, n. 3, p. 116-127, 1994.
7. DING, Y. et al. Second order optical nonlinearity of surface crystallized glass with lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, v. 77, n. 5, p. 2208-2210, 1995.
8. MIYAKE, S.; YAMAMOTO, K.; FUJIHARA, S; KIMURA, T. (100)-Orientation of pseudocubic perovskite-tipe $LaNiO_3$ thin films on glass substrate via Sol-Gel process. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, n. 4, p. 992-994, 2002.
9. RÜSSEL, C. Oriented crystallization of glass. A review. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 219, p. 212-218, 1997.

10. BEALL, G. H.; DUKE, D. A. Transparent glass-ceramics, *J. Mat. Science*, v. 4, p. 340-352, 1969.

11. TICK, P.A.; BORRELLI, N. F.; REANEY, I. M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. *Optical Mat.*, v. 15, p. 81-91, 2000.

12. PARTRIGDE, G.; PHILLIPS, S.V. A review of transparency in glass ceramics. *Glass Technol.*, v. 32, n.3, p. 82-89, 1991.

13. WRIGHT, A. C. et al. Borate glasses, superstructural units and the random network theory. *Glass Phys. and Chem.*, v. 22, n. 4, p. 268-278, 1996.

14. http://www.kuehnle-online.de/mineral/lex/klassen/5.htm

15. FELLER S. A. A summary of the second international conference on borate glasses, crystals and melts. *Phys. Chem. Glasses*, v. 41 (5), p. 211-215, 2000.

16. XUE, D.; BETZLER, K.; HESSE, H.; LAMMERS, D. Nonlinear optical properties of borate crystals. *Solid State Communication*, v. 114, p. 21-25, 2000.

17. BUTLER, I. S.; HARROD, J. F. Inorganic Chemistry Principles and Applications. 1989. Benjamin/Cummings. Publishing Company. California.

18. WU, K.; LEE, S-Y. Ab initio calculations on normal mode vibrations and the Raman and IR spectra of the $[B_3O_6]^{3-}$ metaborate ring. *J. Phys. Chem. A,* v. 101, p. 937-940, 1997.

19. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.,* v. 54, p. 3841-3851, 1932.

20. KROGH-MOE, J. The structure of vitreous and liquid boron oxide. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 1 p. 269-284, 1969.

21. LEVIN, E. M.; MCMURDIE, H. F. The system $BaO-B_2O_3$. *J. Research of the national Bureau of standarts*, v. 42, p. 131-138, 1949.

22. Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995): BaB_2O_4 ficha n.15-0862, 24-0086, 06-0220 e 80-1489; $Ba_2B_2O_5$ ficha n. 24-0087; $Ba_3B_2O_6$ ficha n. 44-0584 e 06-0447; $Ba_4B_2O_7$ ficha n. 24-0084; BaB_4O_7 ficha n. 73-1333 e 15-0860; BaB_8O_{13} ficha n. 23-0042 e 20-0097; $Ba_2B_{10}O_{17}$ ficha n. 28-0126 e $BaTi(BO_3)_2$ ficha n. 35-0825.
23. MIGHELL, A. D.; PERLOFF, A.; BLOCK, S. The crystal structure of the hight temperature form of barium borate, $BaO.B_2O_3$. *Acta Cryst.*, v. 20, p. 819-823, 1966.
24. CHUANGTIAN, C. A new-type ultraviolet SHG crystal-β-BBO. *Scientia Sinica*, v. 28, n. 8, p. 235-243, 1985.
25. EIMERL, D. et al. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *J. Appl. Phys.*, v. 62, n. 5, p. 1968-1983, 1987.
26. NIKOGOSYAN, D. N. Beta barium borate (BBO). A review of its properties and applications. *Appl. Phys. A*, v. 52, p. 359-368, 1991.
27. XUE, D. F.; ZHANG, S.Y. Structure and non-linear optical properties of β-barium borate. *Acta Cryst.*, v. B54, p. 652-656, 1998.
28. DOLZHENKOVA, E. F. Anisotropy of microhardness of β-BaB_2O_4 single crystals. *Crystallog. Reports*, v. 48, n. 4, p. 682-685, 2003.
29. BECKER, P. Borate Materials in nonlinear optical. *Advanced Mat.*, v. 10, n. 13, p. 979-992, 1998.
30. SASAKI, T. et al. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light. *Mat. Sci. and Eng.*, v. R30, n. 1-2, 2000.

31. SAKKA, S.; MIYAJI, F.; FUKUMI, K. Structure of binary K_2O-TiO_2 and Cs_2O-TiO_2 glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 112, p. 64-68, 1989.

32. GOLUBKOV, V. V. Phase separation in and structure of TiO_2-B_2O_3 glasses. *Glass Phys. and Chem.*, v. 19, n. 2, p. 100-106, 1993.

33. BHARGAVA, A.; SNYDER, R. L.; CONDRATE, R. A. The Raman and infrared spectra of the glasses in the system BaO-TiO_2-B_2O_3. *Mat. Res. Bull.*, v. 22, p. 1603-1611, 1987.

34. FAHMY, M. F.; SUBRAMANIAN, K. N. Crystallisation of glasses in the system $(BaO.4B_2O_3)_{1-x}(TiO_2)_x$. *Phys. and Chem. Glasses*, v. 28, n. 2, p. 49-54, 1987.

35. BHARGAVA, A.; SHELBY, J. E.; SNYDER, R. L. Crystallization of glasses in the system BaO-TiO_2-B_2O_3. *J. Non-Cryst. Solid*, v. 102, p. 136-142, 1988.

36. KASHIF, I. et al. Differential scanning calorimetry and infrared study of barium borate glass containing transition elements. *Phys. and Chem. Glasses*, v. 32, n. 2, p. 77-78, 1990.

37. KUSUMOTO, K.; SEKIYA, T.; MURASE, Y.; Preparation of barium titanate particles by crystallization of glass. *Mat. Res. Bull.*, v. 28, p. 461-467, 1993.

38. DING, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y. Enhanced surface crystallization of β-barium borate on glass due to ultrasonic treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 3, p. 749-752, 1994.

39. TERASHIMA, K. et al. Structure and nolinear optical properties of BaO-TiO_2-B_2O_3 glasses. *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 105, p. 309-315, 1997.

40. PERNICE, P.; ESPOSITO, S.; ARONNE, A. Structure and nonisothermal crystallisation of glasses in the BaO-TiO_2-B_2O_3 system. *Phys. and Chem. Glasses*, v. 39, n. 4, p. 222-227, 1998.

41. ARONNE, A.; ESPOSITO, S.; PERNICE, P. FTIR and DTA study of structural transformations and crystallisation in $BaO-TiO_2-B_2O_3$ glasses. *Phys. and Chem. Glasses*, v. 40, n. 2, p. 63-68, 1990.

42. CLAYDEN, N. J. et al. Solid State ^{11}B NMR study of glasses near the barium metaborate stoichiometry. *Non-Cryst. Solids*, v. 249, p. 99-105, 1999.

43. CERCHEZ, M.; BORAICA, L.; HÜLSENBERG, D. Glasses and crystallised glasses in the $BaO-TiO_2-B_2O_3$ system. *Phys. and Chem. Glasses*, v. 41, n. 5, p. 233-235, 2000.

44. ZHANG, S.Y. et al. Phase relations in the $BaO-TiO_2-B_2O_3$ system and the crystal structure of $BaTi(BO_3)_2$. *Mat. Res. Bull.*, v. 38, p. 783-788, 2003.

45. VICAT, J.; ALÉONARD, S. Etude de borates $MeMe'(BO_3)_2$ de structure dolomite. *Mat. Res. Bull.*, v. 3, p. 611-620, 1968.

46. MAIA, L.J.Q.; BERNARDI, M.I.B.; FEITOSA, C.A.C.; ZANATTA, A.R.; HERNANDES, A.C.; MASTELARO, V.R. Synthesis and characterization of β-BaB_2O_4 thin films obtained from the $BaO-B_2O_3-TiO_2$ ternary system. Submetido e aceito para publicação na *Thin Solid Films*, 2004.

47. KAO, Y-H et al. Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 167, p. 247-254, 1994.

48. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, USA, p.410. 1954.

49. SUN S.; LU, P.; FUIERER, A. Oriented bismuth titanate thin films by single-solid-source metal-organic chemical vapour deposition. J. of Crystal Growth, v. 205, p. 177-18, 1999.

50. DUMAZY, Y; AMOUREUX, J-P; FERNADEZ, C. Theoretical and experimental study of quadrupolar echoes in solid state NMR. *Mol. Phys.*, v. 90, n. 6, p. 959- 970, 1997

51. BACH, H.; NEUROTH, N. The properties of optical glass. Springer Verlag. Berlin. Heidelberg. 1995. Germany

52. FUXI, G. Optical and Spectroscopic Properties of Glass. 1ª ed. 1992. Springer – Verlag. Berlin.

53. SURTHERLAND, R. L. Handbook of Nonlinear Optics. 1996. Marcel Dekker. New York.

54. KURTZ, S. K.; PERRY, T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.*, v. 39, n. 8, p. 3798-3813, 1968.

55. JERPHAGNON, J.; KURTZ, S. K. Maker Fringes: A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. *J. App. Phys.*, v. 41, n. 4, p. 1667-1681, 1970.

56. BERTIN, B. P. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis. 2ª ed. 1975. Plenum Press. New York.

57. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science. 2 ed. John Wiley & Sons, USA, p.810. 1999.

58. RAY, C. S.; YANG, Q.; HUANG, W-H; DAY, D. E. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 121, p. 3155-3160, 1996.

59. RAY, C.S.; DAY, D.E.; Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochim. Acta*, v. 208/281, p. 163-174, 1996.

60. ZANOTTO, D.E.; FOKIN, V.M. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 361, p. 591-613, 2003.

61. DIAZ-MORA, N.; ZANOTTO, E.D.; HERGT, R.; MÜLLER, R. Surface crystallization and texture in cordierite glasses. *J. of Non-Crystalline Solids*, v. 273, p. 81-93, 2000.

62. FALEIROS, A.C.; RABELO, T.N.; THIM, G.P.; OLIVEIRA, M.A.S. Kinetics of phase change. *Materials Research*, v. 3, n. 3, p. 51-60, 2000.

63. MACIENTE, A.F; MASTELARO, V.R.; MARTINEZ, A.L.; HERNANDES, A.C.; FEITOSA, C.A.C. Surface crystallization of β-BaB_2O_4 phase using a CO_2 laser source. *J. of Non-Crystalline Solids*, v. 306, p. 309-312, 2002.

64. CHIANG, Y-M; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. 1ª ed. 1997. John Wiley & Sons, Inc. New York.

65. MAIA. L. J. Q. **Síntese e caracterização de filmes finos da fase β-BaB_2O_4 a partir do sistema ternário BaO-B_2O_3-TiO_2.** 2003. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física da USP, São Carlos.

66. TEO, B.K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Inorganic Chemistry Concepts. 1ª ed. 1986. Springer Verlay. New York.

67. FARGES, F.; BROWN, G.E.JR.; REHR, J.J. Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Physical Review B*, v. 56, n. 4, p. 1809-1819, 1997.

68. FARGES, F. Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *J. Non-Cryst. Solids,* v. 204, n. 1 p. 53-64, 1996.

69. DELEON, JM; REHR, JJ; ZABINSKY, SI; ALBERS, RC. Abinitio curved-wave X-Ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, v. 44, n. 9, p. 4146-4156, 1991.

70. SHKROB, I.A; TARASOV, V.F. On the structure of trapped holes in borosilicates. *J. Chemical Physics*, v. 113, v. 23, p. 10723-10732, 2000.

71. FLEET, M. E.; MUTHUPARI, S. Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals. *Amer. Miner.*, v. 85, p. 1009-1021, 2000.

72. FLEET, M.E., MUTHUPARI, S. Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 255, p. 233-241, 1999.

73. KROEKER, S; STEBBINS, J.F. Three-coordinated boron-11 chemical shifts in borates. *Inorganic Chemistry*, v. 40, n. 24, p. 6239-6246, 2001.

74. MASSIOT, D; TOUZO, B; TRUMEAU, D; COUTURES, JP; VIRLET, J; FLORIAN, P; GRANDINETTI, PJ. Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 6, n. 1, p. 73-83, 1996.

75. AMOUREUX, JP; FERNANDEZ, C; STEUERNAGEL, S. Z filtering in MQMAS NMR. *J. Magnetic Resonance Series A*, v. 123, n. 1, p. 116-118, 1996.

76. EFIMOV, A. M. Vibrational spectroscopy of glass: A review of studies and prospects for their development. *Glass Phys. Chem.*, v. 22, n. 4, p. 255-267, 1996.

77. MORYC, U.; PTAK, W. S. Infrared spectra of β-BaB_2O_4 and LiB_3O_5: new nonlinear optical materials. *J. Molec. Struc.*, v. 511-512, p. 241-249, 1999.

78. LI, D.; PENG, M.; BANCROFT, G. M. The vibrational spectra and structure of nordenskiöldine. *The Canadian Miner.*, v. 32, p. 81-86, 1994.

79. NEY, P. *et al.* Assignment of the Raman lines in single crystal barium metaborate (β-BaB_2O_4). *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 10, p. 673-681, 1998.

80. ROUSSIGNÉ, Y. *et al.* A Raman study of both phases of barium metaborate (BBO). *Solid State Comm.*, v. 82, n. 4, p. 287-293, 1992.

81. MEERA, B. N.; RAMAKRISHNA, J. Raman spectra studies of borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 159, p. 1-21, 1993.

82. LASERNA, J. J. Modern techniques in Raman spectroscopy. 1996. Jonh Willey & Sons Ltd. Baffins Lane, Chichester, West Sussex. New York.

83. DING, Y; MIURA, Y.; NAKAOKA, S.; NANBA, T. Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 259, p. 132-138, 1999.

84. TAKAHASHI, Y; BENINO, Y; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. Optical second order nonlinearity of transparent $Ba_2TiGe_2O_8$ crystallized glasses. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 2, p. 223-225, 2002.

85. TAKAHASHI, Y; BENINO, Y; DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear LaBGeO5 crystals. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 260, p. 155-159, 1999.

86. DING, Y; MASUDA, N.; MIURA, Y.;OSAKA, A. Preparation of polar oriented Sr2TiSi2O8 films by surface crystallization of glass and second harmonic generation. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 203, p. 88-95, 1996.

87. KAO, Y-H; HU, Y.; ZHENG, H.; MACKENZIE, J.D.; PERRY, K.; BOURHILL, G.; PERRY, J. W. Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 167, p. 247-254, 1994.

88. DING, Y; MASUDA, N.; MIURA, Y.; OSAKA, A. Stimulated surface crystallization of β-barium borate on glass due to ultrasonic treatment and second harmonic generation. J. Mater. Res., v. 11, n. 2, p. 495-502, 1996.

Apêndices

A – ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão podem ser usadas para identificar a presença de um elemento químico, através da espectroscopia de emissão atômica. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos numa tocha. Essa tocha pode ser obtida pela aspersão de uma solução analítica contendo esses íons, num plasma mantido por uma bobina de radio freqüência denominado de *Inductively Coupled Plasma* (ICP), sendo denominada de tocha ICP. A concentração de um íon numa solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha ICP. A relação entre a intensidade de luz emitida e a concentração da solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo o íon a ser analisado e cuja concentração é conhecida. Logo, a partir da análise espectroscópica da luz emitida por uma tocha ICP, é possível identificar e quantificar os íons presentes numa solução analítica. O nome dessa técnica é ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), sendo capaz de determinar concentrações de 10^{-1} até 10^{-4} mg/l. A composição química de uma amostra sólida também pode ser determinada por ICP-OES, para isso a amostra é digerida numa solução cuja concentração é proporcional a

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

da amostra. O arranjo experimental que compõe a ICP-OES consiste de um sistema de introdução da amostra, tocha ICP, sistema de fornecimento de gás, gerador de rádio freqüência, espectrômetro óptico, detectores, eletrônica e sistema de aquisição associados. Os principais passos para analisar a composição de uma amostra por ICP-OES são:

1. Seleção dos elementos a serem detectados;
2. Preparação da solução da amostra usando métodos de química quantitativa;
3. Preparação das soluções de calibração;
4. Medida das intensidades das linhas de emissão apropriadas para cada elemento, para as soluções de calibração e da amostra;
5. Construção das curvas de calibração, contendo a razão entre intensidade e concentração para cada elemento selecionado;
6. Determinação das concentrações da amostra para os elementos analisados, considerando a calibração e o fator de diluição da solução da amostra.

MULGRAVE (Victori-Austrália). Varian Austrália Pty Ltd. **Liberty II Analytical Methods book:** manual de equipamento. Mulgrave, Victoria-Austrália, 1996. Cap. 1.

B – ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é baseada na medida do deslocamento de energia do feixe de fótons incidente que é espalhado de um dado material. Nesta técnica, a amostra é iluminada com uma luz monocromática gerada por um *laser*. Os fótons incidentes induzem transições no material, conseqüentemente, eles ganham ou perdem energia. O fenômeno envolvido nesse processo é a absorção de um fóton tal

que a molécula é excitada à um estado "virtual" de energia, que possui um tempo de vida muito curto, promovendo a reemissão quase imediata do fóton. A conservação da energia requer uma variação da energia vibracional da molécula. O espectro resultante é chamado espectro Raman. Este contém linhas com freqüências diferentes daquelas da radiação incidente. As linhas possuindo menores freqüências que a da radiação incidente são chamadas linhas *Stokes* e àquelas com freqüências maiores são denominadas *Anti-Stokes*. O processo de espalhamento Raman é proveniente da polarização da nuvem eletrônica da molécula pela oscilação do vetor campo elétrico do quantum incidente. A propriedade molecular importante, ligada ao Raman é, portanto, a polarizabilidade e a vibração que dará origem a uma linha Raman somente se ela promover uma variação na polarizabilidade da molécula. O espectro Raman contém informações sobre os modos vibracionais no material. As principais aplicações da espectroscopia Raman incluem, por exemplo, análises da composição e fase cristalina.

YACOBI, B. G.; HOLT, D. B.; KAZMERSKI, L. L. Microanalysis of Solid, Plenum Press, 1994, New York, USA.

C – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR RAIOS-X

Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

Medida da absorção de raios-X

A medida do espectro XAS é obtida por transmissão. No experimento de transmissão de raios-X, a intensidade do feixe de raios-X é medida antes e depois da amostra e a absorbância é calculada utilizando a expressão:

$$\mu x = -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right), \tag{1}$$

onde x é a espessura da amostra, I_0 é a intensidade do feixe incidente e I_1 é a intensidade transmitida.

A intensidade do feixe de raios-X é medida utilizando câmaras de ionização como detetores. A Figura 1 ilustra um experimento simplificado de XAS, onde I_0 indica o detetor que mede a intensidade inicial do feixe, I_1 o detetor que mede a intensidade do feixe transmitido e I_2 indica o detetor que mede o espectro de um padrão que é utilizado para calibrar a escala de energia.

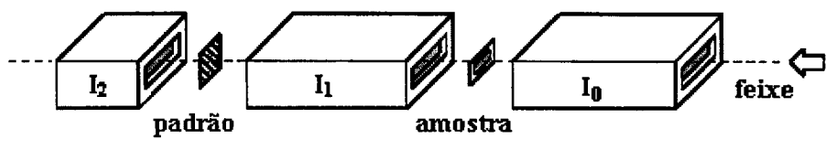


Figura 1 – Descrição simplificada de um aparato para a medida do espectro XAS. I_0 (detetor que mede a intensidade inicial do feixe), I_1 (detetor que mede a intensidade do feixe transmitido) e I_2 (detetor que mede o espectro de um padrão).

Tratamento das medidas de XAS

No tratamento dos dados de XAS, inicialmente é determinada a absorbância $\mu_0(E)$ da amostra, a partir da absorbância total $\mu(E)$, considerando a ausência da borda de absorção. $\mu_0(E)$ é determinada por extrapolação polinomial da região do espectro antes da pré-borda. A absorção normalizada é obtida a partir da divisão da absorbância total $\mu(E)$ por $\mu_0(E)$ ($\mu(E)/\mu_0(E)$).

A modulação EXAFS é calculada a partir da equação:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \tag{2}$$

Origem das oscilações de EXAFS

As oscilações de EXAFS se originam da interação de um átomo absorvedor com as ondas do fotoelétron retro-espalhado pelos átomos vizinhos. Para um elétron de energia de ligação E_i, a absorção de um fóton de energia $E > E_i$ gera um fotoelétron de energia $E - E_i$. De acordo com a relação de Broglie o comprimento de onda do fotoelétron é:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e}, \tag{3}$$

onde h é constante de Plank e p_e é o *momentum* do fotoelétron.

A energia do fotoelétron de massa m_e é relacionada ao *momentum* do fotoelétron pela equação:

$$E_e = \frac{P_e^2}{2m_e}. \tag{4}$$

Combinando as Equações (3) e (4), o comprimento de onda do fotoelétron é:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_e}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e(E - E_i)}}. \tag{5}$$

O vetor de onda do fotoelétron é definido por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} = \hbar^{-1}\sqrt{2m_e(E - E_i)}, \tag{6}$$

sendo que este depende das energias E e E_i.

A Figura 2 ilustra um átomo A após absorver um fóton de raios-X, emitindo a onda de um fotoelétron de comprimento de onda λ_e. A onda do fotoelétron é espalhada pelo átomo B e retorna ao átomo A depois de percorrer uma distância de $2R$ (R é a distância entre os dois átomos).

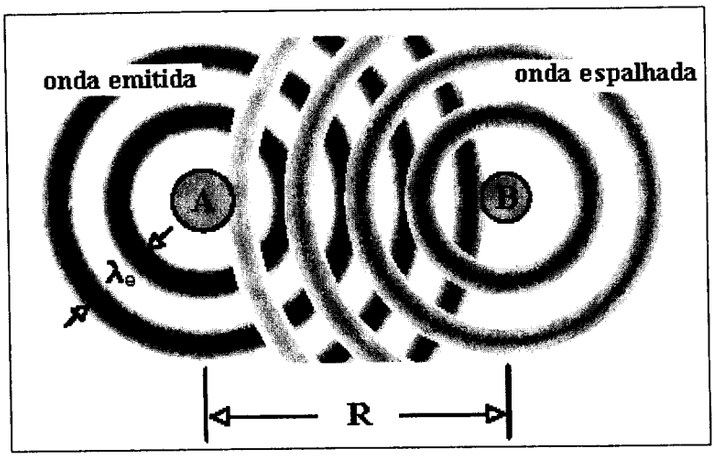


Figura 2 – Emissão e retro-espalhamento de um fotoelétron.

A diferença de fase entre a onda emitida e a onda espalhada na posição do átomo ***A*** é:

$$\Delta = 2\pi kR + \alpha(k), \tag{7}$$

onde ***α(k)*** representa as mudanças de fase da onda ao atravessar os átomos. ***Δ*** depende de ***k*** e conseqüentemente depende também das energias ***E*** e E_i.

Na aproximação de dipolo, a seção de choque de absorção do átomo emissor é definida por:

$$\sigma = 4\pi^2\alpha^2\hbar\omega\sum\left|\left\langle\Psi_f\left|\vec{\varepsilon}.\vec{p}\right|\Psi_i\right\rangle\right|^2\delta(E - E_f - E_i), \tag{8}$$

onde $\hbar\omega$ é a energia ***E*** do fóton com vetor de polarização $\vec{\varepsilon}$, $\vec{p}$ o operador do dipolo de transição, Ψ_i a função de onda do estado inicial do fotoelétron com energia E_i e Ψ_f a função de onda do estado final do fotoelétron com energia E_f. A somatória foi incluída para o caso geral em que existir mais de um átomo espalhando a função de onda do fotoelétron. A função de onda do estado inicial do fotoelétron é a função de onda do elétron ainda ligado ao átomo (função de onda atômica).

De acordo com a equação 8, a absorção aumenta quando a diferença de fase (Equação 7) entre Ψ_i e Ψ_f propicia uma superposição construtiva entre estas funções de onda. Quando a superposição entre Ψ_i e Ψ_f for destrutiva a absorção diminui.

Como a diferença de fase depende da energia do fóton, a medida que essa energia for sendo variada a absorção oscila dependendo da diferença de fase entre Ψ_i e Ψ_f que a energia propicia. Isto explica as oscilações presentes nos espectros de XAS.

Para relacionar $\chi(E)$ (Equação 2) com os parâmetros estruturais, é necessário converter a energia E para o vetor de onda k via Equação 6. Para o caso geral, essa transformação resulta em:

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_j F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}\right) \frac{\operatorname{sen}(2kr_j + \phi_{ij}(k))}{kr_j^2}, \qquad (9)$$

onde $F_j(k)$ é a amplitude da onda retro-espalhada por cada um dos N_j átomos vizinhos do tipo j com fator de Debye-Waller σ_j (para considerar vibração térmica ou desordem topológica), r_j é a distância entre os átomos, $\phi_{ij}(k)$ é o deslocamento total da fase do fotoelétron. O termo $exp(-2r_j/\lambda_j)$ representa as perdas no processo de espalhamento inelástico (devido aos átomos vizinhos e o meio entre eles), onde λ_j é o caminho livre médio do fotoelétron. $S_i(k)$ é o fator de redução da amplitude devido a efeitos de muitos corpos. Os dados das esferas de coordenação do átomo absorvedor são obtidos a partir da transformada de Fourier de $\chi(k)$.

TEO, B. K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. 1ª ed. 1986. Springer-Verlag. Berlin. Germany.

D – ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Conceitos Básicos

A ressonância magnética é um fenômeno que ocorre em sistemas que possuem, simultaneamente, momentos magnéticos e angulares, μ e J, respectivamente. Tanto os núcleos quanto os elétrons desemparelhados apresentam momentos magnéticos e angulares paralelos entre si, respeitando a expressão $\mu = \gamma J = g\beta J$, onde γ é o fator giromagnético, β é o magneton nuclear ou eletrônico e g é uma constante denominada ***fator – g*** eletrônico ou nuclear.

O momento angular J é definido por $j = (h/2\mu)J$, onde I é um operador adimensional, também denominado momento angular ou *spin*, cujos valores podem ser somente números inteiros ou semi-inteiros 0, ½, 1, 3/2, 2 ....

A aplicação de um campo magnético B sobre o núcleo atômico ou sobre o elétron desemparelhado produz uma energia de interação magnética $E_M = -\mu B$. Supondo que o campo magnético é aplicado na direção z, obtém-se que a hamiltoniana que governa esse fenômeno é dada por $H = -(h/2\mu)\gamma Bm$, onde $m = I, I-1, ..., -I+1, -I$. Tal desdobramento nos níveis de energia é denominado *Efeito Zeeman*.

A Figura 1 ilustra os níveis de energia para o caso de um spin $I = ½$. Nessa figura pode-se observar que a diferença de energia entre os dois níveis é dada por $\Delta E = (h/2\mu)\gamma = (h/2\mu)\omega_L$, onde ω_L é denominada Freqüência de Larmor. Tomando um valor típico de campo magnético B da ordem de 1 tesla, os núcleos atômicos apresentarão uma freqüência de Larmor na faixa de radiofreqüência e os elétrons desemparelhados na faixa de microondas. Para que ocorra uma transição entre os níveis de energia deve-se submeter o núcleo atômico ou o elétron desemparelhado a

uma perturbação dependente do tempo cuja freqüência seja exatamente $\omega = \gamma B$. A perturbação utilizada para produzir a transição é um campo magnético alterado B_1, perpendicular a B, cuja hamiltoniana de interação é dada por $Hp = -\gamma(h/2\mu)_1 I_x \cos\omega_t$, onde I_x é a componente x do vetor momento angular I. Através dessa irradiação ocorrerão transições entre níveis adjacentes com $\Delta m = \pm 1$. Dessa forma, surgirá, no caso do *spin* $I = ½$, uma linha espectral posicionada na freqüência de Larmor.

A existência de outras interações magnéticas do núcleo atômico, tais como a interação dipolar magnética com núcleos vizinhos, de deslocamento químico, decorrente da blindagem do campo magnético B pelas nuvens eletrônicas e a interação quadrupolar elétrica, proveniente da interação entre o momento de quadrupolo nuclerar e o gradiente de campo elétrico existente no interior da amostra, introduzirá pequenos desdobramentos adicionais na linha espectral ($\Delta\omega << \omega_L$), resultando nos conhecidos espectros de ressonância Magnética Nuclear (RMN). A forma na qual cada uma dessas interações se manifestará nos espectros de RMN, dependerá, principalmente, do valor do *spin* nuclear, da temperatura e do estado físico da amostra. As mesmas interações introduzidas, também, os processos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2).

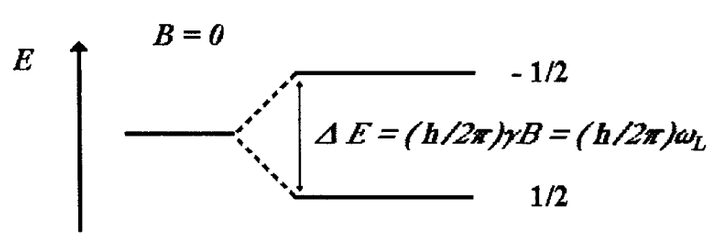


Figura 1. Efeito Zeeman para uma partícula de momento angular $I = ½$.

E – GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO

Descrição do efeito de GSH [53]

O efeito óptico de GSH consiste na geração de luz com freqüência óptica 2ω por um meio material quando irradiado com luz de freqüência óptica. A origem das propriedades ópticas não lineares é explicada pela influência de potenciais anarmônicos na resposta eletrônica do meio aos campos ópticos. Essas propriedades se manifestam na polarização elétrica induzida no meio e são caracterizadas por tensores de susceptibilidades ópticas não lineares, cujas componentes dependem das simetrias do meio. A relação constitutiva da polarização elétrica de um meio óptico não linear, com resposta instantânea e local, é uma expansão em série de potências do campo elétrico cujos coeficientes são os tensores de susceptibilidade,

$$P_i(\vec{r},t) = \varepsilon_0\left[\chi^{(1)}{}_{ij}E_j(\vec{r},t) + \chi^{(2)}{}_{ijk}E_j(\vec{r},t)E_k(\vec{r},t) + \ldots\right], \qquad (1)$$

onde os índices ***i, j*** e ***k*** referem-se ás componentes cartesianas da polarização, $\vec{P}$, do campo óptico, $\vec{E}$ e dos tensores de susceptibilidade de ordem ***n***, $\chi^{(n)}$. O referencial é o sistema de coordenadas do meio, sendo no caso de um cristal seus eixos cristalográficos. O primeiro termo da polarização descreve os efeitos lineares, enquanto que o termo quadrático, segundo termo, descreve a GSH e outros efeitos. Se o meio tiver simetria de inversão, o termo quadrático é nulo, pois nesse caso, a polarização é uma função ímpar do campo e a não linearidade mais importante é a de terceira ordem.

A formulação teórica do efeito de GSH é feita a partir da resolução das equações de Maxwell considerando a polarização óptica (Equação 1). Usando a aproximação de onda plana, supondo que as amplitudes dos campos ópticos variam lentamente durante a propagação no meio material e que o campo é polarizado na

direção z, a intensidade de GSH em um meio transparente, com índice de refração $n_{2\omega}$ em 2ω e espessura L, é dada por

$$I_{2\omega} = 8\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} \frac{\omega^2 L^2 I_\omega{}^2 d_{ef}{}^2}{n_{2\omega}{}^3} \frac{\mathrm{sen}^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2}, \tag{2}$$

onde I_ω é a intensidade do feixe incidente, ou fundamental, apenas com freqüência óptica ω, d_{ef} é o coeficiente não linear efetivo, que é dado por $d_{ef}{}^2 = \sum_i (d_{i3})^2$, com $d_{i3} = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)}{}_{i33}$ e $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} - n_\omega)$.

A eficiência de GSH é definida por $\eta = I_{2\omega}/I_\omega$, logo quanto maior for d_{ef} mais eficiente a conversão de luz. A condição de casamento de fase é definida por $\Delta k = 0$. Quando esta condição é satisfeita, $\mathrm{sen}^2(\Delta kL/2)/(\Delta kL/2)^2 = 1$ e a eficiência de conversão é máxima. Na condição de casamento de fase ocorre a superposição coerente de campos gerados em pontos distintos. Quando $\Delta k \neq 0$, a superposição perde coerência e o fator $\mathrm{sen}^2(\Delta kL/2)/(\Delta kL/2)^2$, que descreve a interferência entre os campos gerados em pontos distintos, se anula em $\Delta kL_c/2 = \pi$. Essa coerência parcial é caracterizada pelo comprimento de coerência L_c, que define o comprimento máximo do meio material para a conversão eficiente de luz.

Técnicas de medida de GSH

Método do pó [54]

O método de caracterização das propriedades ópticas não lineares de segunda ordem de um pó cristalino, sem simetria de inversão, consiste em irradiar uma camada do pó e medir a distribuição angular de intensidade de GSH, $I_{2\omega}(\theta,\varphi)$, onde

$\boldsymbol{\theta}$ é o ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe e $\boldsymbol{\varphi}$ o ângulo azimutal. A camada pode ser preparada por adesão do pó numa placa de vidro. Para a medida da eficiência de GSH, é usada uma amostra de referência, em relação a qual a eficiência da amostra é avaliada. Os parâmetros de controle nessa técnica são: a espessura da camada de pó (***L***); o tamanho médio dos grãos do pó (***r***) e o diâmetro do feixe do *laser* (***D***). A área irradiada deve conter um número grande de grãos para tornar a média estatística significativa, pois os grãos são desorientados e possuem tamanho e forma variados. $I_{2\omega}(\theta,\varphi)$ possui dois lóbulos, um emitido para trás e o outro para frente da amostra, em relação ao lado irradiado. Os lóbulos se originam das reflexões, múltiplas, do feixe fundamental e do segundo harmônico nas faces dos grãos. Em geral os dois lóbulos são diferentes, dependendo dos parâmetros do pó, por exemplo, o lóbulo traseiro aumenta se ***L*** aumentar ou se ***r*** diminuir. Quando $r << L << D$ e a área irradiada é plana, $I_{2\omega}(\theta,\varphi)$ segue a distribuição de *Lambert*, $I_L(\theta,\varphi) = I_0 \cos\theta$, facilitando a análise teórica. O lóbulo traseiro tem uma fração significativa da intensidade total do segundo harmônico gerado, logo a amostra deve ser colocada dentro de uma esfera integradora para uma medida fiel da eficiência de geração. As amostras também podem ser preparadas imergindo o pó aderido, num líquido com índice de refração n_l, próximo do índice de refração do material que constitui o pó, n_p. O líquido de imersão diminui a reflectância do grão, pois esta grandeza depende de $\Delta n = |n_p - n_l|$. Com isso, o lóbulo traseiro da distribuição angular de intensidade fica muito reduzido e diminui a dispersão angular do lóbulo emitido para frente, aumentando a eficiência na direção do feixe fundamental e permitindo a exclusão da esfera integradora no experimento.

Método das Franjas de Maker [55]

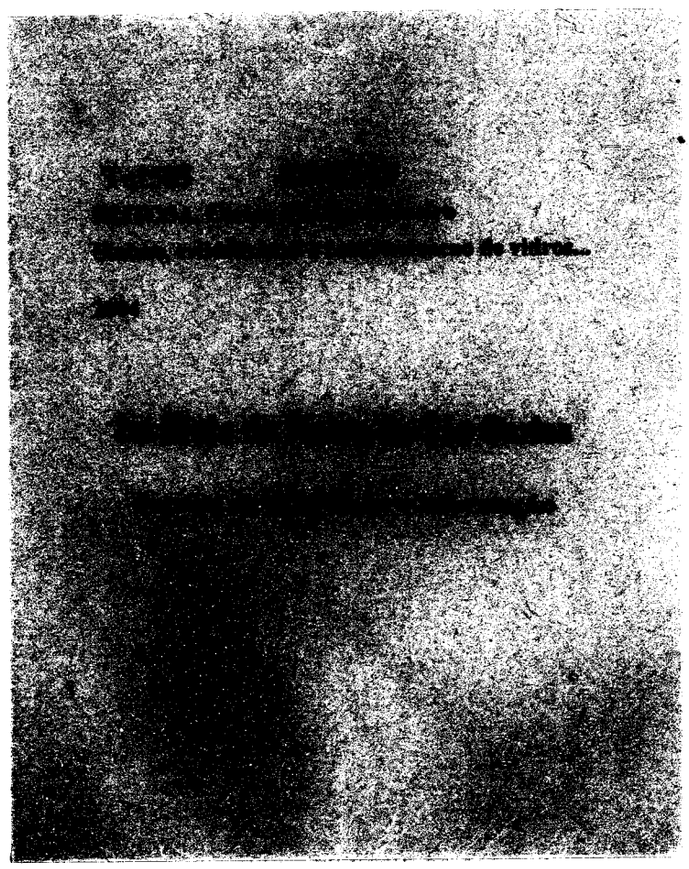
O método das franjas de *Maker* consiste em medir a intensidade de GSH de um cristal não linear, em função do ângulo de incidência. A rotação da amostra altera o caminho óptico do feixe fundamental e do harmônico dentro do cristal, conseqüentemente altera o valor de Δk muda, alterando a superposição entre os harmônicos gerados em pontos distintos, inclusive os harmônicos gerados na superfície da amostra. A medida que a amostra gira, a superposição proporciona máximos e mínimos de GSH gerando assim um padrão de interferência. Para o caso de incidência do feixe fundamental num ângulo θ qualquer, o padrão de franjas é descrito teoricamente generalizando a Equação 2. Neste caso, é necessário considerar as reflexões nas interfaces. Dependendo da espessura da amostra e do comprimento de correlação, o padrão pode apresentar estrutura fina, ou seja, cada franja do padrão é composta por franjas mais estreitas. As reflexões múltiplas também geram estrutura fina. A equação que descreve o padrão de Franjas de *Maker* é:

$$I_{2\omega} = Cd_{ef}{}^{2} t'_{\omega}{}^{4} T''_{2\omega} R(\theta) I_{\omega}{}^{2} \frac{\operatorname{sen}^{2}\psi}{\left(n_{\omega}{}^{2} - n_{2\omega}{}^{2}\right)^{2}}, \tag{3}$$

onde t'_{ω} e $T''_{2\omega}$, são os fatores de reflexão e θ'_{ω} e $\theta'_{2\omega}$, são os ângulos de reflexão do fundamental e do harmônico, respectivamente. $R(\theta)$ é o fator das reflexões múltiplas e C depende do feixe fundamental. A quantidade $\psi = \frac{2\pi L}{\lambda}\left(n_{\omega}\cos\theta'_{\omega} - n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega}\right)$, descreve a estrutura fina do padrão de franjas e a simetria do padrão de franjas.

A medida do padrão de franjas é feita variando a configuração de polarização incidente e polarização detectada. Quando a polarização incidente e a polarização detectada estão no plano de incidência, a configuração do experimento é denominada ***PP***. Quando a polarização incidência é paralela ao plano de incidência e a

polarização detectada é perpendicular a configuração é denominada ***PS***. A qualidade da medida depende do alinhamento do feixe fundamental em relação ao eixo de rotação da amostra, que devem se cruzar durante a rotação. O plano de incidência não pode variar durante a rotação e o feixe fundamental deve ter divergência pequena. Por fim, a qualidade da medida, pode ser influenciada por fatores como o polimento, a planicidade e o paralelismo das faces da amostra.



DATA 26 / 05 / 04
PROC
PED
LIV Dedal Sebrão
de fa