UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Modificação e Cristalização do Sistema Vítreo $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-RO}_2$ (R=Ti, Si)
Utilizando a Radiação de um Laser de CO_2

SÃO CARLOS - SÃO PAULO

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Modificação e Cristalização do Sistema Vítreo BaO-B₂O₃-RO₂ (R=Ti, Si)
Utilizando a Radiação de um Laser de CO₂

Waldir Avansi Junior

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Física, área de concentração Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

SÃO CARLOS
2006

Avansi, Waldir Junior

“Modificação e Cristalização do Sistema Vítreo $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-RO}_2$ ($\text{R}=\text{Ti, Si}$)
Utilizando a Radiação de um Laser de CO_2 ” / Waldir Avansi Junior – São Carlos,
2006

Dissertação (mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo, 2006 – 96 pág.

Área: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

1. Cristalização. 2. Sistema Vítreo $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$. 3. Radiação Laser CO_2 .

I. Título

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos
pelo apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela orientação, ajuda, discussão e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta pelo inestimável auxílio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta pelas medidas de espectroscopia Raman e micro-fotoluminescência.

Ao Dr. Gael Poirier pelas medidas de perfilometria.

Ao Prof. Dr. Paulo Miranda e seu orientado Heurison de Sousa e Silva pelo auxílio nas medidas de geração de segundo harmônico.

Aos técnicos do grupo de crescimento de cristais: Geraldo, Manuel, Cássio e Luis.

Aos amigos e companheiros: Bruno, Francisco, Higor e Maxime.

A toda minha família, especialmente aos meus pais, Waldir Avansi e Lourdes Silva Avansi, e irmãos, Guilherme e Gisele, pelo apoio em todos os momentos.

Agradeço à minha namorada Mariana Devito Castro, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos professores, as bibliotecárias e demais funcionários do IFSC.

Agradeço ao corpo técnico do GCCMC e secretárias pela disponibilidade e amizade em todo momento.

Aos meus colegas do GCCMC com quem convivi durante esses anos pela troca de conhecimento, experiências e pela amizade.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Enfim a todos aqueles que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS.....	I
SUMÁRIO	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Materiais vítreos e cristalinos.....	3
1.2 - O Sistema BaO-B ₂ O ₃	8
1.3 - A radiação laser como ferramenta de modificação de materiais	10
1.4 – Objetivos do trabalho	13
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	15
2.1 - Preparação das amostras	15
2.1.1 – Preparação das micropartículas da fase cristalina β-BBO	18
2.2 - Modificação das amostras utilizando a radiação de um laser de CO ₂	19
2.3 – Técnicas de Caracterização utilizadas.....	21
2.3.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado	
Indutivamente.....	21
2.3.2 – Análise Térmica Diferencial	23

2.3.3 – Difractometria de raios X.....	23
2.3.4 – Espectroscopia Micro - Raman	24
2.3.5 – Observação do efeito de Geração de Segundo Harmônico	25
2.3.6 – Medidas de microfotoluminescência.....	26
2.3.7 – Medidas de Perfilometria	27
3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
3.1 Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 40.0BaO- 45.0B ₂ O ₃ -15.0TiO ₂ (BBT).....	28
3.2 – Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 40.0BaO- 45.0B ₂ O ₃ -14.0TiO ₂ -1.0Sm ₂ O ₃ (BBT-Sm)	49
3.3 – Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 42.0BaO- 42.0B ₂ O ₃ -16.0SiO ₂ (BBS)	63
3.4 – Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 42.0BaO- 42.0B ₂ O ₃ -15.0SiO ₂ -1.0Sm ₂ O ₃ (BBS – Sm).....	72
4 - CONCLUSÕES.....	85
TRABALHOS FUTUROS	87
5 - REFERÊNCIA	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura entre um vidro e um material cristalino da mesma composição.	4
Figura 2 - Fluxograma do procedimento experimental adotado na síntese das amostras vítreas.	17
Figura 3 - Esquema para irradiação das amostras contendo uma mesa variável (x/y), forno para pré-aquecimento e um laser modulado de CO ₂	20
Figura 4 - Montagem experimental utilizada na observação do efeito de geração de segundo harmônico. O sistema é constituído por um laser pulsado de Nd:YAG operando em $\lambda = 1064$ nm; filtro (1) de 532nm; filtro (2) de 1064nm; e uma câmera digital da marca Sony que é utilizada como detector	26
Figura 5 - Imagem topográfica de uma das regiões expostas à radiação da amostra BBT01.	31
Figura 6 - Imagem topográfica de uma das regiões expostas a radiação da amostra BBT03.	32
Figura 7 - (a) Imagem topográfica e (b) micrografia óptica de uma das regiões expostas à radiação da amostra BBT04. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por microespectroscopia Raman.	33
Figura 8 - Espectros micro-Raman das regiões A, B e C identificadas na micrografia apresentada na Figura 7b.	34
Figura 9 - Micrografia óptica da amostra BBT05 mostrando as seis regiões, expostas a radiação, nas mesmas condições.	35

Figura 10 - Micrografia óptica mostrando um corte transversal no centro de uma das regiões cristalizadas da amostra BBT05.	36
Figura 11- (a) Imagem topográfica e (b) micrografia óptica da região cristalizada da amostra BBT05. As letras D e E especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.....	37
Figura 12 - (a) Espectro micro-Raman das regiões D e E identificadas na micrografia apresentada na Figura 11b, e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBT05.	39
Figura 13 - Micrografia óptica da região exposta a radiação (a) amostra BBT06 e (b) amostra BBT07.	41
Figura 14 - Espectros micro-Raman da região cristalizada das amostras BBT06 e BBT07.....	42
Figura 15 - Micrografia óptica polarizada mostrando a superfície da região tratada na forma de uma linha na amostra BBT08, utilizando uma potência de 0,72W e uma velocidade de deslocamento de 0,026mm/s. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.	43
Figura 16 - (a) Espectros micro-Raman das regiões A, B e C indicadas na Figura 15b e (b) difratograma de raios X da amostra BBT08.....	44
Figura 17 - Imagem topográfica de uma região da linha da amostra BBT08 exposta à radiação.	45
Figura 18 - Diagrama mostrando a dependência da cristalização com a potência do laser e com o tempo de exposição a radiação em uma amostra de composição BBT com a superfície polida.	47
Figura 19 - Imagem fotográfica das regiões cristalizadas das amostras BBT05 (a) e BBT08 (b) quando expostas a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064 \text{ nm}$	49

Figura 20 – Curva de DTA para a amostra BBT-Sm.....	51
Figura 21 - Perfil topográfico de uma das regiões da amostra BBT-Sm01 exposta a radiação.	53
Figura 22 - (a) Perfil topográfico e (b) micrografia óptica polarizada da região cristalizada da amostra BBT-Sm02. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.	54
Figura 23 - (a) Espectros micro-Raman das regiões indicadas na micrografia da Figura 22b e (b) difratograma de raios-X da amostra BBT-Sm02.....	56
Figura 24 - Imagem fotográfica da amostra BBT-Sm02 cristalizada quando exposta a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.....	57
Figura 25 - (a) Espectro de micro-Raman, e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBT-Sm03.....	58
Figura 26 - Espectro de microfotoluminescência das regiões A, B e C indicadas na Figura 22b.	61
Figura 27 - Espectro de microfotoluminescência da região vítrea e da região cristalizada na amostra BBT-Sm03.....	62
Figura 28 - Micrografia óptica polarizada da região transversal da amostra BBT-Sm03.	63
Figura 29 - Imagem topográfica (a) e micrografia óptica polarizada (b) de uma das regiões expostas a radiação da amostra BBS01. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.....	66
Figura 30 - Espectros micro-Raman da fase cristalina β – BBO e das diferentes regiões indicadas na micrografia óptica da Figura 29b para a amostra BBS01.....	67

Figura 31 – Perfil da deformação (a) e micrografia ótica polarizada (b) de uma das regiões expostas a radiação da amostra BBS02. As letras A e B especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.	68
Figura 32 - (a) Espectros micro-Raman das diferentes regiões da amostra cristalizada BBS02, e (b) padrão de raios X das amostras BBS02 e BBS03.	70
Figura 33 – Imagem fotográfica da amostra BBS02 cristalizada quando exposta a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.	71
Figura 34 – Curva de DTA para a amostra BBS-Sm.	73
Figura 35 - (a) Perfil da deformação e (b) micrografia ótica polarizada de uma das regiões expostas à radiação da amostra BBS-Sm01.	75
Figura 36 - (a) Espectro micro-Raman de uma das regiões expostas a radiação e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm01.	76
Figura 37 - Perfil da deformação (a) e micrografia ótica polarizada (b) de uma das regiões da amostra BBS-Sm02 expostas a radiação. As letras A e B especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.	78
Figura 38 - (a) Espectros micro-Raman das regiões A e B indicadas na Figura 33b e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm02.	79
Figura 39 - Imagem fotográfica da amostra BBS-Sm02 quando exposta a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.	80
Figura 40 – (a) Espectro micro-Raman e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm03.	81
Figura 41 - Espectro de microfotoluminescência para as regiões A e B da amostra BBS-Sm02 indicadas na Figura 33b e da região vítrea da mesma amostra.	83
Figura 42 - Espectro de microfotoluminescência da amostra BBS-Sm03 cristalizada em forno resistivo e da região vítrea da mesma amostra.	84.

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Informações sobre os precursores utilizados na preparação das amostras.	15
Tabela II - Quantidade em mol % dos precursores utilizados em cada composição vítrea estudada.....	18
Tabela III - Fração molar nominal comparada com a obtida através da técnica de ICP para cada elemento da composição vítrea.....	29
Tabela IV - Condições experimentais de exposição a radiação da amostra BBT.....	30
Tabela V - Descrição das modificações observadas nas superfícies das amostras de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela IV para a amostra BBT.....	46
Tabela VI - Fração molar nominal e obtida através da técnica de ICP de cada elemento da amostra BBT-Sm.	50
Tabela VII - Condições experimentais para a radiação e tratamento térmico utilizando forno elétrico, das amostras BBT-Sm.	52
Tabela VIII - Resumo dos resultados obtidos na modificação superficial e na cristalização das amostras BBT e BBT-Sm expostas a radiação nas mesmas condições (P=0,72W, t=300s).....	59
Tabela IX - Fração molar nominal dos elementos constituintes da amostra BBS comparada com os valores obtidos através da técnica de ICP.....	64
Tabela X - Condições experimentais da amostra BBS.	65
Tabela XI - Fração molar nominal e medida através da técnica de ICP para cada um dos elementos da composição BBS-Sm.....	72
Tabela XII - Condições experimentais da amostra BBS-Sm.	74

Tabela XIII - Resumo dos resultados obtidos da modificação e da cristalização superficial das amostras BBS e BBS-Sm tratadas nas mesmas condições ($P=0,98W$, $t=300s$).	82
---	----

Este trabalho apresenta um estudo sobre a modificação e cristalização superficial dos sistemas vítreos 40BaO-45B₂O₃-15TiO₂ (BBT) e 42BaO-42B₂O₃-16SiO₂ (BBS) utilizando a radiação proveniente de um laser modulado de CO₂. Três diferentes parâmetros experimentais foram avaliados: a potência do laser, o tempo de exposição à radiação e a presença de micropartículas da fase β -BaB₂O₄ (β -BBO) na superfície da amostra. As modificações causadas pela exposição das amostras à radiação laser foram caracterizadas através das técnicas de perfilometria, microscopia óptica, espectroscopia micro-Raman e difração de raios X. De uma maneira geral, os resultados mostram que a escolha adequada da potência do laser e do tempo de exposição à radiação leva a uma modificação superficial ou a uma modificação seguida da cristalização superficial da região exposta a radiação. A presença de micropartículas da fase β -BBO na superfície das amostras influi de maneira significativa no processo de modificação e cristalização superficial. A presença dessas micropartículas induziu a cristalização da fase β -BBO com um relativo alto grau de orientação preferencial na direção (006), permitindo a observação visual do efeito de geração de segundo harmônico em algumas amostras. Estudos de micro-fotoluminescência mostraram que o íon Sm³⁺ quando adicionado a matriz vítrea BBT apresenta um alto grau de desordem mesmo em amostras cristalizadas. No entanto, para a matriz BBS, este estudo mostra uma possível incorporação do íon terra-rara na região cristalizada.

This work describes a study regarding the permanent modification and/or crystallization of 40BaO-45B₂O₃-15TiO₂ (BBT) and 40BaO-45B₂O₃-16SiO₂ (BBS) glass compositions when exposed to a continuous CO₂ laser beam radiation. The effect of three experimental parameters was evaluated: the laser power, the radiation time exposure and the presence of micro-particles of the β -BaB₂O₄ crystalline phase on the glass sample surface prior to radiation. The geometry of permanent modification and the crystallization process were characterized by using the profilometry, optical microscopy, Micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results show that the surface modification and crystallization can be controlled by a suitable choice of the laser power and radiation time exposure. In all samples, it was observed that the presence of β -BaB₂O₄ micro-particles on the sample surface affects significantly equally the permanent modification and the crystallization process. The preferential orientation of the β -BaB₂O₄ on the (006) plane direction allowed the observation of a relative high intense second harmonic generation effect. The micro-photoluminescence study shows that the Sm³⁺ ion in BBT glass sample present a high degree of disorder, even in the crystallized samples. On the other hand, when added to the BBS glass sample, it seems that the Sm³⁺ ions are incorporated onto the crystallized region.

1 – INTRODUÇÃO

O uso da radiação proveniente de um laser no processamento de materiais vítreos tem aumentado de maneira significativa nos últimos anos [1-19]. A maioria destes trabalhos refere-se a estudos da modificação superficial e da cristalização de matrizes vítreas dopadas com íons de terra-rara utilizando um laser contínuo de Nd:YAG [1-8].

O processamento de materiais vítreos tem sido também realizado através da radiação proveniente de um laser de CO₂ [10-20]. No entanto, somente dois trabalhos apresentam um estudo sobre a cristalização superficial de matrizes vítreas utilizando este tipo de laser [19,20].

Em um trabalho anterior realizado em nosso grupo de pesquisa, foi observado que quando exposta à radiação proveniente de um laser de CO₂, a cristalização na superfície da amostra vítrea BaO-B₂O₃-TiO₂ ocorre em regiões bem determinadas [19]. Além disso, foi também observado que esse processo de cristalização levava a formação da fase cristalina de composição BaTi(BO₃)₂ apresentando um alto grau de textura.

Este trabalho tem por finalidade aprofundar os conhecimentos adquiridos anteriormente e determinar com mais precisão as condições que levam à modificação da superfície e/ou a cristalização de vidros pertencentes aos sistemas BaO-B₂O₃-TiO₂

e $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, quando expostos à radiação na região do infravermelho proveniente de um laser de CO_2 . Além disso, será analisado o efeito na modificação e/ou na cristalização quando a matriz vítrea for dopada com o íon terra-rara Sm^{3+} . Quanto ao processo de cristalização, os resultados serão também comparados com aqueles obtidos através do tratamento térmico da amostra em um forno resistivo.

O Capítulo 1 apresenta uma breve discussão sobre os materiais vítreos e cristalinos, sobre os sistemas vítreos que serão caracterizados e sobre o processamento de materiais vítreos através de radiação proveniente de um laser.

No Capítulo 2, apresentamos os métodos utilizados na preparação e no processamento das amostras bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

O Capítulo 3 apresenta os resultados obtidos e as discussões.

Finalmente, o Capítulo 4, traz as conclusões obtidas com a realização desse trabalho e as perspectivas de trabalhos futuros.

1.1 – Materiais vítreos e cristalinos

Os materiais podem ser classificados como 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 operações 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 Bragg estreitos em medições de um padrão de difração de raios X. Devido à existência de operações de simetria, a identificação completa da estrutura cristalina pode 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 como ferramenta 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 em certos casos, ordem de médio alcance [21].

Dentro da classe dos materiais amorfos estão, os materiais vítreos, cuja característica peculiar é a apresentação do fenômeno de transição vítrea. Este fenômeno 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 da mesma composição.

Partindo do material na forma de um líquido, podem ocorrer duas transições, líquido/cristal ou líquido/vidro. À medida que a temperatura diminui, o volume decresce. Se a taxa de resfriamento for baixa, a cristalização ocorre a partir de T_f , a temperatura de fusão. Neste ponto, o volume passa por uma variação abrupta e à 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 . Neste caso, o material é classificado como um líquido super-resfriado. À medida que a temperatura diminui, observa-se um aumento contínuo da viscosidade, e em uma determinada temperatura, denominada temperatura de transição vítrea (T_g) ou de

transformação vítrea. Nesta temperatura, o líquido apresenta uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} poise. Neste ponto, ocorre uma mudança de fase representada na Figura 1 por uma alteração significativa da inclinação da reta, o comportamento passa a ser quase que paralelo à 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. Um resfriamento rápido do material, desloca T_g para maiores valores de temperatura enquanto que um resfriamento mais lento, desloca T_g para valores menores de temperatura. A linha pontilhada, mostrada na Figura 1, ilustra a formação de um vidro onde foi utilizada uma 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. Essa metaestabilidade é ilustrada quando se observa que para uma mesma temperatura T_I , Figura 1, observa-se que o volume do material cristalino é menor que do vidro [22].

O fenômeno da devitrificação ou cristalização é uma transformação 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 na superfície como 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 [23].

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** [24]. Quando a cristalização ocorre apenas na superfície, formando uma camada cristalizada, o material é denominado **vidro com a superfície cristalizada** [25].

A distribuição espacial e 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 à 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 padrão 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 à alta densidade atômica em planos cristalográficos particulares [26].

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 no seu estado amorfo. Propriedades térmicas, elétricas e ópticas podem então ser exploradas fazendo com que estes materiais apresentem uma diversidade de aplicações de importância tecnológica [27].

Em aplicações na área de óptica, uma das propriedades mais importantes que o material deve apresentar é a transparência uma vez que muitos dispositivos ópticos funcionam por transmissão de 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 pelos grãos cristalinos seja mínimo. A redução do espalhamento de luz é obtida quando o índice de refração da fase cristalina é muito próximo ao 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 visível. O espalhamento da luz depende da composição e da microestrutura da amostra sendo mais difícil de ser controlado 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 suscetibilidades dielétricas [26-30].

1.2 - O Sistema BaO-B₂O₃

Em 1949, *Levin e McMurdie* estudaram a cinética de cristalização do sistema BaO-B₂O₃ e observaram que o composto BaO.B₂O₃ possuía três fases polimórficas de composição BaB₂O₄ que foi denominada de BBO [31,32]. Em temperaturas inferiores à 570°C, foi observada a formação da fase γ -BBO e entre 570°C e 925°C, da fase β -BBO. Acima de 925°C, foi observada somente a fase α -BBO. Observaram também que a fusão da fase α -BBO ocorria em aproximadamente 1095°C.

De acordo com a literatura, o sistema BaO-B₂O₃ 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 [31].

A obtenção do primeiro monocristal de β -BBO e o estudo do efeito óptico não-linear de segunda ordem neste cristal foi realizado em 1979 por *Chen e colaboradores* [33-37]. Desde então, vários métodos foram utilizados com o objetivo de crescer cristais de β -BBO [33,38-40]. Na sua forma monocristalina, esta fase tem sido utilizada principalmente na geração de harmônicos e como osciladores paramétricos em sistemas laser [41].

A fase β -BBO é considerada importante em aplicações de óptica não-linear nas regiões do visível e ultravioleta [33-36]. Ela exibe um alto coeficiente de geração de segundo harmônico ($d_{\text{eff}} = 6 \times d_{\text{eff}}$ do KDP à 1,06 μm), é transparente numa ampla faixa de comprimentos de onda (190 à 3500nm), apresenta uma baixa dispersão, larga birrefringência, alta resistência ao dano óptico ($(13,5 \pm 2)$ GW/cm² por pulsos de 1ns a 1064 nm e $(7,0 \pm 1)$ GW/cm² para pulsos de 250 ps a 532 nm), e alta homogeneidade óptica ($\Delta \approx 10^{-6}$ / cm) [42].

Recentemente, materiais vitrocerâmicos contendo a fase β -BBO foram obtidos a partir da cristalização dos sistemas vítreos BaO-B₂O₃-TiO₂ e BaO-B₂O₃-SiO₂ [43-45]. Segundo estes trabalhos, a dificuldade em se obter a fase β -BBO a partir da composição estequiométrica BaO-B₂O₃ foi superada pela introdução do composto TiO₂ [46] ou SiO₂ [46].

Os metais de transição apresentam diferentes estados de valência e para uma mesma valência diferentes números de coordenação. Em função disso, estes elementos podem se comportar como agentes nucleantes na cristalização de vidros. Em particular, o composto TiO₂ é muito utilizado como agente nucleante. No entanto, dependendo do sistema vítreo, este óxido pode se comportar como um formador de rede [47,48].

Feitosa e colaboradores realizaram um estudo sistemático da obtenção de fase β -BBO a partir de uma fase vítrea do sistema BaO-B₂O₃-TiO₂ com concentrações de TiO₂ variando entre 4 e 16% [49]. Este estudo revelou que para todas as concentrações, prevaleceu o mecanismo de cristalização superficial. Nas amostras contendo 15 e 16% de TiO₂, foi observado que o processo de cristalização se inicia pela fase BaTi(BO₃)₂ e que somente após longos tempos de tratamento, a fase β -BBO se torna a fase predominante [49]. *Aronne e colaboradores* estudaram os efeitos da adição de SiO₂ no sistema BaO-B₂O₃, para três concentrações diferentes (4, 8 e 16 mol%). Mostraram que o processo de devitrificação ocorre essencialmente na superfície da amostra contendo apenas microcristais da fase β -BBO e que o aumento da quantidade de SiO₂, levava a um aumento da estabilidade com relação ao processo de devitrificação [46].

1.3 - A radiação laser como ferramenta de modificação de materiais

A radiação proveniente de lasers tem sido utilizada como ferramenta de modificação de materiais por um grande número de pesquisadores pelo fato desta técnica possibilitar a modificação permanente e/ou a cristalização em regiões e formas bem definidas do material [1, 5, 50, 51].

O princípio básico desta técnica consiste na exposição da superfície de uma amostra com um feixe laser cujo comprimento de onda possa ser absorvido pelo material. Devido à absorção local da radiação incidente, a temperatura da zona exposta à radiação aumenta até atingir o ponto de fusão do material deformando então sua superfície. A forma final da superfície exposta à radiação depende de alguns fatores como a potência do laser, tempo de radiação, composição da amostra e estado da superfície. O uso deste método tem proporcionado o processamento de novos materiais como por exemplo, fabricação de microlentes para aplicação em dispositivos optoeletrônicos [15,16], vidros apresentando texturização que são utilizados na identificação de produtos na indústria farmacêutica [52] e uso na superfície de discos rígidos de computadores [12].

Quando a temperatura local for alta o suficiente para atingir valores acima da transição vítrea, T_g , podemos observar também o fenômeno de devitrificação.

É possível encontrar na literatura uma série de trabalhos onde a radiação proveniente de um laser contínuo de Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) foi utilizada na modificação superficial em uma grande variedade de materiais vítreos [1-8].

Por exemplo, *Kawasaki e colaboradores* [7] estudaram o processo de formação da fase $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ no sistema vítreo $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (Ln: La,

Er). De acordo com seus resultados, o tamanho e a profundidade dos pontos cristalizados dependem do tempo de exposição à radiação, da potência do laser e da quantidade de Sm_2O_3 .

Sato e colaboradores [1] publicaram um estudo sobre a cristalização na forma de linhas na matriz vítrea de composição $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Estes autores observaram a formação da fase cristalina BiSmBO_3 .

Entre as dificuldades encontradas na utilização deste processo na obtenção de uma deformação permanente ou da cristalização em uma amostra vítrea, está o aparecimento de trincas na obtenção de uma completa cristalização da região tratada. *Honma e colaboradores* realizaram diferentes estudos com a finalidade de resolver este problema [8]. Estes pesquisadores, estudando o processo de cristalização de vidros do sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--BaO--B}_2\text{O}_3$ (Ln: Sm e Dy) exposto à radiação de um laser de Nd: YAG, mostraram que o aparecimento de trincas pode ser evitado se a amostra for mantida durante o processo de tratamento a uma temperatura acima da temperatura ambiente, e abaixo de T_g . Mostraram também que a taxa de resfriamento da amostra é crucial para se evitar o aparecimento de trincas.

Quanto à dificuldade de se obter uma completa cristalização da região exposta a radiação, *Honma e colaboradores* propuseram o uso de um “agente catalisador” com a finalidade de aumentar a eficiência do processo de cristalização [8]. Para atingir esse objetivo, partículas de uma amostra cristalina (fase cristalina que seria cristalizada) da ordem de alguns micrometros foram distribuídas sobre a superfície do vidro antes de se iniciar o processo de radiação. De acordo com os autores, ao ser exposta à radiação, essas partículas foram inicialmente dissolvidas ou incorporadas no volume próximo à superfície do vidro. Quando esta região, onde ocorreu a incorporação das partículas, é novamente exposta à radiação, ocorre a

cristalização da fase desejada podendo inclusive ocorrer a formação de uma fase monocristalina.

Poucos trabalhos são encontrados na literatura onde a radiação proveniente de um laser de CO₂ foi utilizada na modificação de materiais vítreos [19,20]. *Mai* [19] publicou um primeiro trabalho, onde um laser pulsado de CO₂ foi utilizado no processo de cristalização do sistema vítreo SiO₂-Al₂O₃-Li₂O. Em seu trabalho, *Mai* mostrou que a dimensão da região cristalizada depende do número de vezes que a amostra é exposta à radiação e do tempo de exposição à radiação.

A utilização da radiação proveniente de um laser de CO₂ no estudo do processo de modificação e cristalização superficial do sistema vítreo 40BaO-45B₂O₃-15TiO₂ (mol %) foi pioneiramente realizada em nosso grupo de pesquisa no IFSC-USP, em São Carlos [20]. Neste trabalho, foi observado que a superfície da fase vítrea poderia ser cristalizada em regiões bem localizadas cuja dimensão seria igual à dimensão do feixe do laser utilizado. Foi também observado que o processo de cristalização nestas condições levava à formação da fase cristalina BaTi(BO₃)₂. Além disso, estes cristais presentes na superfície da amostra apresentavam um alto grau de textura.

Diferentes trabalhos foram desenvolvidos com a finalidade de melhor compreender o mecanismo da modificação na superfície causada pela exposição à radiação de um laser de CO₂ [14,16-18]. *Shiu e colaboradores* [14] estudaram o processo de exposição à radiação de um laser de CO₂ em vidros comerciais à base de sílica, bário e alumina. Estes autores observaram a formação de deformações na forma de uma elevação (“bump”) cujo diâmetro e altura dependem do tempo e da potência da radiação utilizada. Além disso, verificaram que para um determinado valor de potência ocorria uma deformação permanente na forma de uma lente

denominada “dome-shaped bumps”. Para valores elevados de potência, observaram a formação de um vale ou depressão denominada de “dimple” no interior da deformação.

Apesar de que em ambos os casos, utilizando um laser de CO₂ ou um laser de Nd:YAG seja possível modificar a superfície de materiais vítreos, diferenças fundamentais são observadas nos processos físicos envolvidos. Quando se usa um laser de Nd:YAG, é necessário que o vidro contenha certos elementos em sua composição para que ocorra um processo de absorção da radiação. Por exemplo, em vidros contendo íons Sm³⁺, a absorção da radiação por esse íon causa uma transição contínua do tipo f-f (${}^6F_{9/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$) e, conseqüentemente, acoplamentos contínuos elétron-fônon que induzem um efeito térmico [1,2]. Assim, a absorção pelo íon Sm³⁺ leva a um aquecimento da região em torno deste íon. Por outro lado, no processo de modificação causado pela radiação proveniente de um laser de CO₂, devido à natureza de seu comprimento de onda na região do infravermelho ($\lambda = 10600$ nm), ocorre um efeito térmico pelo fato dos vidros óxidos absorverem a radiação nesta faixa de comprimento de onda. A radiação neste comprimento de onda leva a um acoplamento fóton-fônon aquecendo simultaneamente todos os átomos do material na região exposta à radiação.

1.4 – Objetivos do trabalho

Em vista dos interessantes resultados já apresentados na literatura, sobre o processamento de materiais vítreos utilizando a radiação proveniente de uma fonte laser e buscando melhor compreender os resultados preliminares obtidos em nosso

grupo de pesquisa, os objetivos deste trabalho são o de caracterizar o processo de modificação e cristalização em amostras vítreas do sistema BaO-B₂O₃-TiO₂-R₂O₃ e BaO-B₂O₃-SiO₂-R₂O₃ (R=Sm) utilizando a radiação proveniente de um laser de CO₂

A substituição do TiO₂ pelo SiO₂ na matriz vítrea BaO-B₂O₃ foi realizada pelo fato de que trabalhos anteriores envolvendo o estudo da cristalização neste sistema em um forno elétrico, mostrarem uma menor tendência a devitrificação quando comparado ao sistema contendo TiO₂ [46]. Outra característica interessante deste sistema é a de ocorrer somente a cristalização da fase β-BBO. Nosso objetivo é então o de comparar o processo de cristalização nestes dois sistemas quando utilizamos a radiação de um laser de CO₂.

Além de estudar a influência dos diferentes parâmetros experimentais como a potência do laser e tempo de exposição à radiação, estaremos analisando o efeito do estado da superfície e da adição de um íon de terra rara na formação das fases cristalinas. Escolhemos o íon de terra-rara samário (Sm³⁺), por este ter sido utilizado por outros autores no estudo do processo de cristalização, através da radiação proveniente de um laser de Nd:YAG. O processo de incorporação do Sm³⁺ será monitorado através da técnica de microfotoluminescência.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Preparação das amostras

As composições vítreas caracterizadas foram preparadas a partir de precursores de alto grau de pureza conforme apresentado na Tabela I .

Tabela I - Informações sobre os precursores utilizados na preparação das amostras.

Precursor	Fornecedor	Pureza (%)
BaCO ₃	F. O Optipur Merk	99,8
B ₂ O ₃	Suprapur Merck	99,8
TiO ₂	Puratronic Alfa Aesar	99,9
SiO ₂	Norton Thiocol Inc. Alfa Aesar	99,9
Sm ₂ O ₃	Reacton Alfa Aesar	99,9

Trabalhos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa mostraram que o composto B_2O_3 apresenta aproximadamente 40% em massa de água [53]. Desse modo, antes de ser utilizado na preparação dos vidros, o óxido de boro (B_2O_3) foi fundido em um forno resistivo à temperatura de 1100°C por 3 h. Em seguida, foi vertido em uma placa de aço inoxidável para a obtenção de um vidro de B_2O_3 . Posteriormente, o material obtido foi armazenado em dissecador a fim de mantê-lo livre de umidade. O objetivo deste procedimento foi remover a maior parte da água presente no reagente comercial B_2O_3 possibilitando a obtenção das composições vítreas mais próximas das composições nominais.

Uma vez misturados, os precursores foram levados a um moinho durante 3 horas para uma melhor homogeneização. Após esta etapa, a fim de garantir a decomposição do composto $BaCO_3$, a mistura foi colocada em um cadinho de platina e aquecida até 800°C a uma taxa de 10°C/minuto, sendo mantida nesta temperatura durante 30 minutos. A fusão das amostras foi realizada em um forno resistivo de atmosfera aberta com o aquecimento de 800 para 1100°C, a uma taxa de 20°C/min para a amostra $BaO-B_2O_3-TiO_2$ (denominada BBT), e 1200°C para a composição $BaO-B_2O_3-SiO_2$ (denominada BBS). Uma vez fundida, a amostra foi homogeneizada vertendo o material em uma placa de aço inoxidável. Este procedimento foi realizado a cada 20 minutos por 5 vezes [54]. A temperatura de fusão foi elevada em 50°C para realizar um refino da amostra fazendo com que ocorra a eliminação de possíveis bolhas que pudessem interferir na qualidade do vidro obtido. Em seguida, o material foi vertido em molde de aço inox de modo a obter amostras adequadas as nossas necessidades. A amostra foi então levada para recozimento a uma temperatura de aproximadamente 500°C, próxima à temperatura de transição vítrea

do vidro BBT ($T_g=560^\circ$) e BBS ($T_g=580^\circ\text{C}$) [19,46]. A Figura 2 apresenta o fluxograma esquematizando a preparação das amostras.

Figura 2 - Fluxograma do procedimento experimental adotado na síntese das amostras vítreas.

Em uma segunda etapa, as matrizes vítreas foram dopadas com 1 % de óxido de terra-rara Sm_2O_3 . As amostras dopadas com íons terra-rara (denominadas de BBT-Sm e BBS-Sm) foram preparadas nas mesmas condições descritas anteriormente. As composições nominais em mol % das amostras vítreas estudadas são apresentadas na Tabela II.

Tabela II - Quantidade em mol % dos precursores utilizados em cada composição vítrea estudada.

Amostra	BaO (mol %)	B₂O₃ (mol %)	TiO₂ (mol %)	SiO₂ (mol %)	Sm₂O₃ (mol %)
BBT	40	45	15	0	0
BBS	42	42	0	16	0
BBT - Sm	40	45	14	0	1
BBS - Sm	42	42	0	15	1

As amostras foram cortadas em placas de aproximadamente 1,0 mm de espessura. Estas amostras foram então polidas mecanicamente utilizando alumina (Al₂O₃), 0,95µm para a homogeneização da superfície e de 0,3 µm de forma a tornar a superfície mais regular e plana possível.

2.1.1 – Preparação das micropartículas da fase cristalina β-BBO

Neste trabalho foi analisada a influência no processo de modificação da superfície quando exposta a radiação laser na presença ou não de micropartículas da fase cristalina β-BBO distribuídas na superfície da amostra..

As micropartículas da fase cristalina β-BBO foram obtidas a partir da total cristalização da matriz vítrea 48BaO-48B₂O₃-4TiO₂ (mol %) utilizando-se um forno resistivo. Uma vez totalmente cristalizado, a placa de vidro foi triturada num almofariz de Ágata. O pó do material foi peneirado de modo a obter-se micropartículas de granulometria ≤ 5µm.

As placas de vidro, uma vez cortadas e polidas, foram passadas sobre as micropartículas distribuídas em papel filtro. O excesso dessas micropartículas foi retirado da superfície da amostra.

2.2 - Modificação das amostras utilizando a radiação de um laser de CO₂

O estudo da modificação das composições vítreas através da radiação laser foi realizado através de um arranjo experimental existente em nosso laboratório, como mostra a Figura 3. Através dos componentes ópticos convencionais e da mesa móvel, foi possível otimizar as condições experimentais com relação à área a ser exposta à radiação. O principal componente deste sistema é um laser de CO₂ ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$, CW; Synrad: Evolution-125 W). Este arranjo também é composto por uma lente de ZnSe (distância focal de 24,5 cm) utilizada para focalizar o feixe sobre a amostra. Para obter uma maior estabilidade do feixe laser foram utilizados filtros espaciais construídos em grafite. Neste sistema utilizamos um forno resistivo cuja função é pré-aquecer a amostra e mantê-la aquecida durante o tratamento. Esse pré-aquecimento tem a finalidade de evitar o aparecimento de trincas durante a incidência da radiação sobre a superfície. Durante o processo de exposição à radiação, a amostra é mantida aquecida à 400°C para evitar o choque térmico. Após a exposição à radiação, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de 0,2°C/min. Toda a montagem é controlada por um software desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Através desse software, é possível controlar a potência do laser, o

tempo de exposição da amostra assim como a geometria da região exposta à radiação, pontual ou na forma de linha

Figura 3 - Esquema para irradiação das amostras contendo uma mesa variável (x/y), forno para pré-aquecimento e um laser modulado de CO₂.

Algumas amostras tiveram sua superfície, após polimento, modificada pela distribuição da forma mais homogênea possível de partículas na forma de pó da fase β -BBO sobre sua superfície. Como discutimos anteriormente, a dispersão de partículas sobre a superfície a ser modificada pode alterar de maneira significativa o processo de cristalização.

Os parâmetros experimentais avaliados foram a potência do laser, o tempo de exposição à radiação e a presença ou não de micropartículas da fase β -BBO sobre a superfície da amostra. Com a finalidade de permitir uma melhor interpretação dos resultados, as amostras tiveram seis diferentes regiões expostas à radiação nas mesmas condições. Apresentaremos também resultados preliminares quanto à cristalização no formato de linhas.

Assim como para a amostra BBT, o processo de cristalização das amostras BBS, BBT-Sm e BBS-Sm foi avaliado com e sem a presença de micropartículas da fase β -BBO sobre a superfície das amostras. No entanto, neste caso, o estudo prévio com a amostra BBT permitiu a eliminação de algumas etapas do estudo.

As amostras BBS, BBT-Sm e BBS-Sm foram também cristalizadas em um forno resistivo. Este procedimento foi adotado com a finalidade de se comparar com os resultados obtidos através da cristalização quando expostos à radiação laser.

2.3 – Técnicas de Caracterização utilizadas

Apresentaremos a seguir as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

2.3.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente

O processo de preparação de um vidro pode levar à obtenção de uma composição diferente da 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 princípio físico desta técnica consiste no fato de que a emissão de luz por átomos ou íons tem comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão são utilizadas para identificar a presença de um elemento químico através da espectroscopia de emissão atômica. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos em uma tocha. Essa tocha pode ser obtida pela aspersão de uma solução analítica contendo esses íons em um plasma mantido por uma bobina de radio frequência denominado de *Inductively Coupled Plasma* (ICP). A concentração de um íon em uma 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 de luz emitida por uma solução padrão 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. Esta técnica é capaz de determinar concentrações entre 10^{-1} até 10^{-4} mg/l.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o ICP-OES-Simultâneo CCD-Vista-MPX (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial. As amostras analisadas foram preparadas a partir da digestão de $200\ \mu\text{g}$ de pó das amostras em uma solução ácida contendo 5ml de HF (48%) e 3 ml de HNO₃ (68%). O tempo de digestão do vidro na solução ácida foi de 12 horas à temperatura ambiente. As amostras foram acondicionadas em um balão volumétrico sendo adicionado 92 ml de água *Mili-Q* a fim de se obter uma solução de concentração de 1000ppm.

2.3.2 – Análise Térmica Diferencial

Os eventos térmicos de transição vítrea, cristalização e fusão nos vidros podem ser caracterizados através da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*). Esta medida foi realizada nas matrizes vítreas contendo Sm^{3+} . O objetivo desta medida foi o de analisar os efeitos da presença do íon terra-rara Sm^{3+} nos eventos térmicos das matrizes vítreas estudadas. 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 de 400°C até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas 30mg dos pós-vítreos em um cadinho de platina. A temperatura de transição vítrea, **T_g**, foi obtida a partir do ponto de inflexão da transição vítrea.

2.3.3 – Difratometria de raios X

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras assim como a existência de uma possível orientação preferencial, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Dmax 2500PC, configuração $\theta-2\theta$, monocromador de grafite, ânodo rotatório e tubo de cobre, linha k_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O intervalo de varredura 2θ foi de 20 a 60 graus, passo de 0,02°, tempo de varredura de 2 graus por minuto.

2.3.4 – Espectroscopia Micro - 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 mostra é iluminada com uma luz monocromática gerada por um laser. Os fótons incidentes induzem transições no material, e conseqüentemente, eles ganham ou perdem energia. O fenômeno envolvido nesse processo é a absorção de um fóton tal que a molécula é excitada a 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. Esse espectro contém linhas com frequências diferentes daquelas da radiação incidente. As linhas possuindo menores frequências que a da radiação incidente são chamadas linhas Stokes e àquelas com frequências 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 espectro Raman é, portanto, a polarizabilidade e a vibração na polarizabilidade da molécula. O espectro Raman contém informações sobre os modos vibracionais do material. As principais aplicações da espectroscopia Raman incluem, por exemplo, o estado físico (amorfo ou cristalino) e a identificação da fase cristalina.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada na identificação das fases cristalinas presentes na superfície das amostras vítreas. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um microespectrômetro Raman R2000 da Renishaw operando com um laser de Argônio ($\lambda = 488\text{nm}$). O espectro Raman foi coletado entre 200 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} apresentando uma resolução espectral em torno de 1 cm^{-1} .

2.3.5 – Observação do efeito de Geração de Segundo Harmônico

Como foi citado anteriormente, a fase β -BBO tem sido extensivamente estudada por possuir um alto índice de geração de segundo harmônico, principalmente quando apresenta uma orientação preferencial na direção do plano cristalográfico (006). Portanto, através da observação do efeito de geração de segundo harmônico, é possível verificar a presença da fase β -BBO assim como a qualidade da cristalização com relação à orientação preferencial.

No processo de geração de segundo harmônico (GSH), um único harmônico (frequência dobrada, triplicada, etc.) de uma dada frequência fundamental, é gerado pela resposta não linear do material.

Com o intuito de verificar o efeito de GSH, as amostras foram expostas à radiação de um laser pulsado de Nd:YAG operando em $\lambda = 1064$ nm. Caso a amostra apresente a geração de segundo harmônico, ela responderá emitindo luz com a frequência dobrada, ou seja, $\lambda = 532$ nm, que corresponde ao comprimento específico da cor verde no espectro eletromagnético. [4].

A Figura 4, apresenta a montagem experimental utilizada na observação qualitativa do efeito de geração de segundo harmônico. O sistema é constituído por um laser pulsado de Nd:YAG operando em $\lambda = 1064$ nm; um filtro, denominado filtro (1) que não permite a passagem de luz com $\lambda=532$ nm proveniente do laser; um filtro, denominado filtro (2) que não permite a passagem de luz com $\lambda=1064$ nm garantindo assim a observação de comprimentos de onda de $\lambda=532$ nm. Foi utilizado como detector uma câmera digital Cyber-shot modelo DSC-F707 da marca Sony.

Figura 4 - Montagem experimental utilizada na observação do efeito de geração de segundo harmônico. O sistema é constituído por um laser pulsado de Nd:YAG operando em $\lambda = 1064 \text{ nm}$; filtro (1) de 532nm; filtro (2) de 1064nm; e uma câmera digital da marca Sony que é utilizada como detector .

2.3.6 – Medidas de microfotoluminescência

Medidas de micro-fotoluminescência foram realizadas com o intuito de estudar o efeito da adição do íon terra rara Sm^{3+} nas matrizes vítreas. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um microespectrômetro R2000 da Renishaw operando com um laser de Argônio em $\lambda = 488\text{nm}$. O espectro de microfotoluminescência foi coletado entre 550 nm e 750 nm.

2.3.7 – Medidas de Perfilometria

O estudo da geometria das modificações superficiais nas regiões expostas à radiação foi realizado através um perfilômetro industrial Talysurf series 2 e de um perfilômetro Talystep da Taylor Hobson Precision. A principal característica dos equipamentos é a existência de uma ponta de diamante que varre a superfície da amostra detectando variações de altura na superfície da amostra. O equipamento da Taylor Hobson Precision possui uma resolução de 16nm no eixo z (vertical) e de 1 μ m no eixo xy (horizontal). O perfilômetro da Talystep possui uma resolução mínima de 0,9 μ m. A análise dos resultados é realizada através de um software disponível no próprio equipamento. A principal característica do equipamento Talysurf é a possibilidade de se construir uma imagem em três dimensões da modificação causada na superfície da amostra. O equipamento da Talystep somente permite a construção de um perfil da modificação da superfície.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresentamos a seguir os principais resultados obtidos no processo de modificação da superfície das composições vítreas 40.0BaO-45.0B₂O₃-15.0TiO₂ (BBT), 40.0BaO-45.0B₂O₃-14.0TiO₂-1.0Sm₂O₃ (BBT-Sm), 42.0BaO-42.0B₂O₃-16.0SiO₂ (BBS) e 42.0BaO-42.0B₂O₃-15.0SiO₂-1.0Sm₂O₃ (BBS-Sm) quando expostas à radiação emitida por um laser de CO₂.

3.1 Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 40.0BaO- 45.0B₂O₃-15.0TiO₂ (BBT)

A amostra de composição BBT teve inicialmente sua composição determinada através de análise química utilizando o equipamento de ICP. A Tabela III apresenta a fração molar nominal de cada elemento comparada com a fração determinada a partir da técnica de ICP.

Através dos resultados apresentados na Tabela III e levando em consideração as incertezas da medição, podemos notar que os valores da fração molar medidos estão muito próximos dos valores nominais. Acreditamos que essa pequena diferença não causará efeitos significativos nos resultados que serão analisados neste trabalho.

Tabela III - Fração molar nominal comparada com a obtida através da técnica de ICP para cada elemento da composição vítrea.

Elemento	Valor nominal (mol)	Valor experimental (mol)
B	0,45	$0,43 \pm 0,01$
Ba	0,40	$0,41 \pm 0,01$
Ti	0,15	$0,17 \pm 0,01$

Em todos os estudos apresentados neste trabalho analisamos amostras obtidas em uma mesma fusão. Para esta composição vítrea, apresentaremos os resultados analisando três variáveis:

- (a) potência do laser;
- (b) tempo de exposição à radiação;
- (c) utilização de uma amostra polida ou uma amostra polida contendo micropartículas da fase cristalina β -BBO distribuídas sobre sua superfície.

A Tabela IV apresenta um resumo dos experimentos realizados com a amostra BBT.

Tabela IV - Condições experimentais de exposição a radiação da amostra BBT.

Amostra	Potência do laser (W)	Tempo de exposição à radiação (s)	Micropartículas de fase β-BBO presentes na superfície da amostra	Forma geométrica da região exposta à radiação
BBT01	0,40	300	Não	Pontual
BBT02	0,40	300	Sim	Pontual
BBT03	0,47	300	Não	Pontual
BBT04	0,72	300	Não	Pontual
BBT05	0,72	300	Sim	Pontual
BBT06	0,98	180	Não	Pontual
BBT07	0,98	540	Não	Pontual
BBT08	0,72	-	Sim	Linha

A forma pontual foi obtida com o feixe do laser fixo sobre a região que estava sendo exposta à radiação. A modificação na forma de uma linha foi obtida com a amostra sendo movimentada durante a exposição à radiação. Iremos analisar em seguida cada uma das situações descritas na Tabela IV. A análise da amostra com a superfície polida exposta à radiação, utilizando uma potência do laser abaixo de 0,40W durante um período de 300s, mostra que não ocorreu nenhuma modificação na superfície da amostra. Esta condição foi repetida em seis diferentes posições da amostra.

A Figura 5 mostra a imagem topográfica de uma das regiões da amostra BBT01 ($P=0,40W$, $t=300s$) obtida através de um perfilômetro.

Figura 5 - Imagem topográfica de uma das regiões expostas à radiação da amostra BBT01.

Um perfil similar a este foi observado em outras cinco regiões tratadas nestas mesmas condições. Em todos os casos, não foi observado nenhum indício de cristalização. Este mesmo tipo de geometria foi também observado quando uma amostra vítrea de composição 72.15SiO₂, 14.25Na₂O, 6.25CaO e 4.1MgO (mol%) foi exposta à radiação gerada por um laser de CO₂ [14]. De acordo com a literatura, a formação desta geometria, denominada na literatura especializada de “dome-shaped”, ocorre devido a um aumento de temperatura na zona tratada até alcançar o ponto de fusão do material [15]. Vamos nos referir a esta forma geométrica como sendo a de uma lente. No centro da zona tratada, a tensão superficial atua no material aquecido deformando a superfície. A medida do perfil dessa região mostra um diâmetro de 0,70mm e uma altura de 0,85 μm. O diâmetro da lente está relacionado ao diâmetro do feixe da radiação emitida pelo laser.

Analisando a amostra exposta à radiação nas mesmas condições experimentais, mas contendo micropartículas da fase β-BBO distribuídas sobre sua superfície, amostra BBT02 (P=0,40W, t=300s), não foi possível observar nenhuma mudança significativa na topografia da região tratada bem como um indício de uma

cristalização superficial. Este fato pode ter ocorrido devido à absorção da radiação pelas micropartículas presentes na superfície, e pelo fato de estar no limiar das condições de modificação, não foi possível observar nenhuma modificação superficial para esta amostra.

A exposição da amostra com a superfície polida a uma radiação com uma potência do laser igual a 0,47W durante o mesmo intervalo de tempo (amostra BBT03), levou a formação de uma depressão ou cavidade no centro da zona tratada, como mostra a Figura 6. Essa depressão ou cavidade é denominada na literatura especializada de “dimple”.

Figura 6 - Imagem topográfica de uma das regiões expostas a radiação da amostra BBT03.

O mecanismo físico responsável pela formação dessa depressão não é muito bem entendido. De acordo com a literatura, a formação desta depressão pode ocorrer devido a dois fatores: (i) fluxo lateral do material criado por um efeito denominado de efeito Marangoni [55], e (ii) ablação, ou seja, remoção do material por evaporação [15].

Nas amostras onde foi utilizada uma potência maior que 0,60W com o mesmo tempo de exposição à radiação, verificou-se que a geometria da região tratada e o grau de cristalização dependem da presença ou não das micropartículas da fase β -BBO na superfície da amostra. As Figuras 7a e 7b apresentam respectivamente uma imagem topográfica e uma micrografia óptica da região exposta à radiação na amostra BBT04 ($P=0,72W$, $t=300s$).

(a)

(b)

Figura 7 - (a) Imagem topográfica e (b) micrografia óptica de uma das regiões expostas à radiação da amostra BBT04. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por microespectroscopia Raman.

A Figura 7a mostra a formação de uma depressão muito significativa no centro da região de incidência do laser, com 9,2 μ m de profundidade e diâmetro de 0,8mm. Esta mesma geometria foi observada nas seis diferentes regiões da amostra expostas à radiação nas mesmas condições.

Com relação ao processo de cristalização, podemos observar através da Figura 7b que ocorreu uma cristalização parcial na área tratada. É possível observar a presença de microcristais com diferentes geometrias e tamanhos. Em um trabalho realizado anteriormente em nosso grupo de pesquisa, constatamos que as fases cristalinas presentes na superfície desta composição vítrea são mais facilmente identificadas com o uso da técnica de espectroscopia micro-Raman [49].

A Figura 8 apresenta os espectros micro-Raman das regiões A, B e C identificadas na micrografia óptica da Figura 7b.

Figura 8 - Espectros micro-Raman das regiões A, B e C identificadas na micrografia apresentada na Figura 7b.

Como esperado, o espectro micro-Raman da região A é característico de uma fase vítrea. Os espectros micro-Raman das regiões B e C apresentam as mesmas bandas sendo a única diferença entre eles, a presença no espectro da região C da banda em torno de 800cm^{-1} atribuída à fase vítrea. Comparando esses espectros com os espectros Raman das fases cristalinas obtidas através da cristalização em um forno resistivo [48], constatamos que todas as bandas presentes nos espectros B e C são características da fase cristalina $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. Assim, através da análise dos espectro Raman, observamos que os microcristais (regiões B e C), apesar de apresentarem diferentes geometrias, correspondem à mesma fase cristalina. A forma geométrica dos cristais é também semelhante à fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, observada durante o tratamento desta amostra em um forno resistivo [49].

A Figura 9 apresenta uma micrografia óptica das seis regiões expostas a radiação laser da amostra BBT05 ($P=0,72\text{W}$, $t=300\text{s}$) contendo micropartículas da fase β -BBO distribuídas em sua superfície. Conforme pode ser observado, ocorreu à cristalização nas seis regiões mostrando uma boa reprodutibilidade do processo.

Figura 9 - Micrografia óptica da amostra BBT05 mostrando as seis regiões, expostas a radiação, nas mesmas condições.

A Figura 10 apresenta uma micrografia óptica de um corte transversal de uma das regiões cristalizadas da amostra BBT05. Através desta figura, é possível observar que no centro do ponto exposto à radiação houve uma cristalização de aproximadamente 50 μ m na direção do volume da amostra.

Figura 10 - Micrografia óptica mostrando um corte transversal no centro de uma das regiões cristalizadas da amostra BBT05.

As Figuras 11a e 11b apresentam respectivamente a imagem topográfica e a micrografia óptica de uma das regiões cristalizadas da amostra BBT05 apresentadas na Figura 9.

(a)

(b)

Figura 11- (a) Imagem topográfica e (b) micrografia óptica da região cristalizada da amostra BBT05. As letras D e E especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.

Ao contrário do observado com a amostra tratada nas mesmas condições sem micropartículas em sua superfície, observamos na região exposta à radiação a formação de uma elevação na forma de lente sem uma depressão em seu centro. De acordo com a literatura, quando a amostra contendo micropartículas da fase β -BBO é exposta à radiação, as micropartículas são incorporadas (ou dissolvidas) no interior do vidro. Esse processo faz com que ocorra mais facilmente a nucleação desta fase quando submetida à incidência do laser sobre essa região [8].

Enquanto na amostra com a superfície polida observamos a formação de uma depressão no centro da lente, nas amostras com a superfície coberta de microcristais da fase β -BBO observamos somente a formação de uma deformação na forma de lente. Acreditamos que essa diferença esteja relacionada à cristalização total da região que, apresentando uma mudança de densidade local, faz com que o processo de deformação ocorra de forma diferente nas duas amostras. Através da medida de perfilometria, a região modificada apresentou um diâmetro de aproximadamente 0,6mm e uma altura de 17 μ m.

Como podemos observar através da Figura 11b, a região está completamente cristalizada. Devido à geometria na forma de uma lente, foi muito difícil conseguir uma boa focalização no microscópio óptico que permitisse a obtenção de uma imagem apropriada.

As Figuras 12a e 12b apresentam respectivamente as medidas por espectroscopia micro-Raman da região apresentada na micrografia da Figura 11b e o padrão de difração de raios X das seis regiões cristalizadas da amostra BBT05.

(a)

(b)

Figura 12 - (a) Espectro micro-Raman das regiões D e E identificadas na micrografia apresentada na Figura 11b, e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBT05.

Duas fases cristalinas foram identificadas de acordo com a análise dos espectros Raman: as bandas situadas em 484, 600, 620, 640 e 789 cm^{-1} foram identificadas como pertencentes a fase cristalina β -BBO enquanto que as bandas situadas em 380, 403, 1041 e 1204 cm^{-1} , foram indexadas como pertencentes a fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. Os padrões de difração de raios X apresentados na Figura 12b confirmam os resultados das medidas Raman mostrando a presença de duas fases. No entanto, a intensidade dos picos de difração correspondentes a fase β -BBO é superior aos da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. No caso da amostra com a superfície somente polida, alguns cristais referentes a fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ foram observados dentro da região tratada. *Feitosa e colaboradores* [49] estudaram o processo de cristalização da amostra vítrea com a mesma composição utilizando um forno resistivo e observaram somente a formação da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ para períodos curtos de tratamento térmico. Para

tratamentos longos, acima de 8hs, ambas as fases β -BBO e $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ foram observadas. Feitosa observou também que o processo de devitrificação tem início com a nucleação e o crescimento da fase cristalina $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, e em um segundo estágio, microcristais da fase β -BBO começam a nuclear e a crescer a partir dos micro-cristais da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$.

Podemos também observar no padrão de raios X (Figura 12b) que a reflexão de Bragg mais intensa corresponde ao plano (006), que é o de maior intensidade da fase cristalina β -BBO na forma de pó [49]. Este fato mostra que a cristalização da fase β -BBO apresenta um certo grau de textura.

As micrografias das amostras BBT06 ($P=0,98\text{W}$, $t=180\text{s}$) e BBT07 ($P=0,98\text{W}$, $t=540\text{s}$) apresentadas nas Figuras 13a e 13b mostram o efeito do aumento do tempo de exposição à radiação para uma mesma potência do laser. Comparando essas micrografias, notamos que o número de cristais formados aumenta à medida que o tempo de exposição à radiação aumenta. Este fato é exatamente o oposto ao que foi observado por Feitosa em sua tese de doutorado, que observou que o número de cristais da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ presentes na superfície da amostra permanece praticamente constante à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta [53]. No caso da amostra tratada em um forno resistivo, a cristalização, que é do tipo heterogênea, depende somente dos possíveis sítios de nucleação presentes na superfície, parâmetro esse que não sofre variação durante o tratamento térmico. No caso da amostra exposta à radiação, o fato de ocorrer um processo de fusão local, pode fazer com que o número de defeitos varie com o tempo levando a uma maior nucleação de cristais.

(a)

(b)

Figura 13 - Micrografia óptica da região exposta a radiação (a) amostra BBT06 e (b) amostra BBT07.

A Figura 14 apresenta o espectro Raman para estas duas amostras BBT06 e BBT07. O espectro Raman foi obtido no ponto central da região tratada sob os cristais observados na Figura 13a e 13b. Para a amostra BBT06, observamos bandas referentes apenas a uma fase cristalina, a fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, enquanto que para a

amostra BBT07, observamos a formação de duas fases cristalinas, as fases $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e $\beta\text{-BBO}$.

Figura 14 - Espectros micro-Raman da região cristalizada das amostras BBT06 e BBT07.

Através do sistema experimental existente em nosso laboratório, foi também possível realizar a cristalização da matriz vítrea no formato de uma linha (amostra BBT08). Utilizando uma potência de 0,72W e uma velocidade de 0,026mm/s, foram produzidas duas linhas através da exposição à radiação. Neste caso, a região foi exposta por duas vezes à radiação. A Figura 15 apresenta uma micrografia óptica polarizada de uma parte da região central na forma linha exposta a radiação.. Os resultados mostram que nesta geometria a cristalização somente ocorre quando micropartículas da fase cristalina $\beta\text{-BBO}$ estão distribuídas sobre a superfície da amostra.

Figura 15 - Micrografia óptica polarizada mostrando a superfície da região tratada na forma de uma linha na amostra BBT08, utilizando uma potência de 0,72W e uma velocidade de deslocamento de 0,026mm/s. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes na região cristalizada da amostra BBT08, medidas do espectro micro-Raman e difração de raios X foram realizadas. As Figuras 16a e 16b apresentam respectivamente os espectros micro-Raman obtidos em diferentes regiões da linha, identificadas na Figura 15, e o difratograma de raios X da amostra como um todo.

(a)

(b)

Figura 16 - (a) Espectros micro-Raman das regiões A, B e C indicadas na Figura 15b e (b) difratograma de raios X da amostra BBT08.

De acordo com os espectros micro-Raman (Figura 16a), em uma das extremidades da linha (região C) ocorreu a formação das duas fases cristalinas, $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e $\beta\text{-BBO}$, enquanto que na região (B) e na extremidade oposta (região

A), observou-se bandas características da fase cristalina β -BBO. Os dados de difração de raios X, apresentados na Figura 16b, confirmam a existência de duas fases cristalinas na linha cristalizada. Estes resultados mostram que devido ao movimento da amostra em relação ao feixe do laser, ocorre uma cristalização não homogênea no sentido de termos regiões onde apenas uma fase é cristalizada enquanto em outra, duas fases são observadas. A não homogeneidade no processo de cristalização pode também estar relacionada a uma distribuição não homogênea das micropartículas da fase β -BBO na superfície do vidro.

A Figura 17 apresenta uma imagem topográfica de uma pequena região da área exposta a radiação.

Figura 17 - Imagem topográfica de uma região da linha da amostra BBT08 exposta à radiação.

Através desta imagem é possível observar a existência de uma deformação com uma altura média máxima de aproximadamente 5 µm e uma largura de

aproximadamente 1,0mm. É possível também notar uma certa irregularidade na superfície tratada.

A Tabela V apresenta um resumo dos resultados obtidos após a exposição da amostra BBT de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela IV.

Tabela V - Descrição das modificações observadas nas superfícies das amostras de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela IV para a amostra BBT.

Amostra	Cristalização superficial	Geometria observada na superfície após exposição à radiação
BBT01	Não	Lente
BBT02	Não	Sem modificação
BBT03	Não	Lente com depressão no centro
BBT04	Sim	Lente com depressão no centro
BBT05	Sim	Lente
BBT06	Sim	Lente com depressão no centro
BBT07	Sim	Lente com depressão no centro
BBT08	Sim	

Em resumo, no que diz respeito às fases cristalinas presentes e a geometria formada na região exposta à radiação, os resultados obtidos, tanto para a cristalização pontual como no caso da cristalização na forma de linha, foram similares quando ocorreu a cristalização total da superfície.

Com a realização de uma série de experimentos de modificação da superfície utilizando a radiação proveniente do laser de CO₂ sem a presença de micropartículas distribuídas na superfície da amostra, foi possível construir um diagrama descrevendo as condições necessárias para a observação do processo de cristalização

na amostra de composição 40.0BaO-45.0B₂O₃-15.0TiO₂ (BBT). Foram analisados os efeitos da variação da potência do laser e do tempo de exposição à radiação. Neste diagrama, apresentado na Figura 18, podemos observar claramente em quais condições de potência e tempo de exposição à radiação é possível obter uma região cristalizada.

Figura 18 - Diagrama mostrando a dependência da cristalização com a potência do laser e com o tempo de exposição a radiação em uma amostra de composição BBT com a superfície polida.

Através desse diagrama, podemos observar que para uma potência de até 0,70W e um tempo de exposição à radiação menor que 100s, não é possível obter uma região cristalizada. Por outro lado, quando foi utilizada uma potência menor que 0,60W e um tempo de exposição igual à 300s, é possível obter uma região cristalizada.

Uma vez que as amostras apresentaram uma reflexão de Bragg relativamente intensa na direção do plano (006), espera-se que essa amostra seja caracterizada por possuir uma relativa eficiência na geração de segundo harmônico (GSH) [49].

Utilizando o esquema experimental descrito na Figura 4, foi possível realizar uma análise qualitativa do efeito de geração de segundo harmônico nas amostras BBT. As Figuras 19a e 19b mostram respectivamente imagens fotográficas das amostras BBT05 e BBT08 quando expostas à radiação de um laser Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm. Através destas imagens, podemos observar que a exposição da região cristalizada a um comprimento de onda $\lambda = 1064$ nm faz com que seja emitida luz de intensidade relativamente alta em $\lambda = 532$ nm. Para a amostra BBT05 observamos intensidades maiores nas bordas dos pontos tratados. Este fato pode indicar uma maior presença da fase cristalina β -BBO na região da borda, ou pode estar relacionado ao efeito de lente, havendo uma dispersão da luz emitida uma vez que através da Figura 11a, é possível observar uma lente com elevação de aproximadamente $17\mu\text{m}$. No caso da amostra BBT08, observamos que a linha superior apresenta uma intensidade de GSH maior que a linha inferior. Isso pode estar ocorrendo devido a não homogeneidade na região contendo as fases cristalinas.

(a)

(b)

Figura 19 - Imagem fotográfica das regiões cristalizadas das amostras BBT05 (a) e BBT08 (b) quando expostas a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.

3.2 – Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 40.0BaO-45.0B₂O₃-14.0TiO₂-1.0Sm₂O₃ (BBT-Sm)

Apresentaremos, a seguir, os resultados obtidos com a amostra BBT dopada com o íon terra-rara Sm³⁺ (denominada de BBT-Sm).

A Tabela VI compara o valor da fração molar nominal de cada elemento com a fração molar obtida através da técnica de ICP. Através da análise dos dados apresentados na Tabela VI é possível observar que a composição experimental neste caso também é muito próxima da composição nominal.

Tabela VI - Fração molar nominal e obtida através da técnica de ICP de cada elemento da amostra BBT-Sm.

Elemento	Valor nominal (mol)	Valor experimental (mol)
B	0,45	0,46±0,01
Ba	0,40	0,38±0,01
Ti	0,14	0,14±0,01
Sm	0,01	0,011±0,001

A Figura 20 apresenta a curva de DTA para a amostra BBT-Sm. Esta medida foi utilizada para identificar as temperaturas de transição vítrea, T_g , e de cristalização, T_c . A diferença entre os valores de T_g e T_c pode ser utilizada como parâmetro para caracterizar a tendência a devitrificação de um vidro [56].

Figura 20 – Curva de DTA para a amostra BBT-Sm.

Através da Figura 20 podemos observar que a temperatura de T_g é 579°C enquanto que T_c é 716°C. A diferença entre essas temperaturas, $\Delta T = T_c - T_g = 137^\circ\text{C}$, mostrou ser maior que a diferença observada na mesma matriz vítrea sem a presença de íons Sm^{3+} , $\Delta T = 120^\circ\text{C}$ [53]. Assim, verificamos que a substituição de 1 mol% de TiO_2 por 1 mol% de íon terra-rara Sm_2O_3 fez com que diminuísse a tendência a devitrificação desta matriz vítrea.

Com a finalidade de avaliar o efeito da adição da terra-rara sobre o processo de cristalização superficial após exposição à radiação, as amostras BBT-Sm foram expostas à radiação e também a tratamento térmicos utilizando-se um forno resistivo. O tratamento utilizando radiação laser foi realizado nas mesmas condições utilizadas para a amostra BBT05, ou seja, uma potência de 0,72W e um tempo de exposição de 300s. Foram feitos experimentos com e sem presença de micropartículas da fase β -BBO distribuídas sobre a superfície da amostra.

A Tabela VII apresenta as condições experimentais para as amostras BBT-Sm no que diz respeito a exposição à radiação e ao tratamento térmico em forno resistivo.

Tabela VII - Condições experimentais para a radiação e tratamento térmico utilizando forno elétrico, das amostras BBT-Sm.

Tratamento com radiação laser				
Amostra	Potência laser (W)	Tempo de exposição à radiação(s)	Microcristais da fase β-BBO presentes na superfície da amostra	Geometria da região exposta a radiação
BBT-Sm01	0,72W	300	Não	Pontual
BBT-Sm02	0,72W	300	Sim	Pontual
Tratamento térmico em forno resistivo				
Amostra	Temperatura (°C)		Tempo (horas)	
BBT-Sm03	620		72	

No caso da amostra exposta à radiação sem a presença de micropartículas da fase β -BBO sobre a superfície (BBT-Sm01), dentro do limite de detecção das técnicas utilizadas, não observamos indícios de cristalização superficial.

A Figura 21 apresenta o perfil da modificação observada de um dos pontos da amostra BBT-Sm01 expostos à radiação.

Figura 21 - Perfil topográfico de uma das regiões da amostra BBT-Sm01 exposta a radiação.

A geometria observada na Figura 21 mostra que a exposição a radiação gerou uma modificação no formato de uma depressão com diâmetro de 0,5mm e uma profundidade de 13,1μm.

A Figura 22 apresenta o perfil da deformação e a micrografia óptica polarizada de uma das seis regiões expostas a radiação da amostra contendo micropartículas da fase β -BBO em sua superfície, amostra BBT-Sm02.

(a)

(b)

Figura 22 - (a) Perfil topográfico e (b) micrografia óptica polarizada da região cristalizada da amostra BBT-Sm02. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.

Através da Figura 22a é possível observar que ocorreu uma deformação na forma de uma lente com o início da formação de uma depressão no centro da região exposta a radiação. Observa-se uma deformação com diâmetro de 1,0mm e uma

altura de aproximadamente $2,35\mu\text{m}$. Conforme pode ser observado na Figura 22b, ocorreu à cristalização na região exposta à radiação como no caso da amostra BBT05. Mostrando uma boa reprodutibilidade do processo, este comportamento foi também observado em outras cinco regiões tratadas.

As Figuras 23a e 23b apresentam respectivamente os espectros micro-Raman das regiões identificadas na micrografia apresentada na Figura 22b e o difratograma de raios X da amostra BBT-Sm02.

(a)

(b)

Figura 23 - (a) Espectros micro-Raman das regiões indicadas na micrografia da Figura 22b e (b) difratograma de raios-X da amostra BBT-Sm02.

Como esperado, o espectro Raman referente à região C apresenta bandas características de uma amostra vítrea. A análise do espectro Raman da região B mostra a existência de duas fases cristalinas: as bandas situadas em 484, 600, 620, 640 e 789 cm^{-1} foram identificadas como pertencentes a fase cristalina β -BBO, enquanto que as bandas situadas em 380, 403, 1041 e 1204 cm^{-1} foram indexadas como pertencentes a fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. A análise do espectro Raman da região A mostra entretanto somente a presença da fase β -BBO no centro da região irradiada.

O difratograma de raios X apresentado na Figura 23b mostra uma reflexão de Bragg relativa ao plano (006) da fase β -BBO [48,52]. Comparando esses resultados com os obtidos para a amostra BBT sem Sm_2O_3 (amostra BBT05), podemos observar que ocorreu uma cristalização preferencial da fase β -BBO em relação a fase

BaTi(BO₃)₂. Esse fato pode estar correlacionado a presença do Sm³⁺ na amostra BBT-Sm02 que pode estar servindo como agente nucleante para a fase β -BBO.

Como observamos uma reflexão de Bragg muito intensa do plano (006), para esta amostra, foi também realizado um estudo qualitativo do efeito de geração de segundo harmônico. A Figura 24 apresenta a imagem fotográfica da amostra BBT-Sm02 quando exposta à radiação de um laser Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm. Através desta figura, podemos observar novamente a emissão de luz em $\lambda = 532$ nm com intensidade relativamente alta quando a região cristalizada é exposta a um comprimento de onda $\lambda = 1064$ nm. Esta observação de um sinal relativamente intenso do segundo harmônico da radiação do laser de Nd:YAG confirma o fato de que os cristais da fase β -BBO apresentam uma orientação preferencial na direção do plano (006).

Figura 24 - Imagem fotográfica da amostra BBT-Sm02 cristalizada quando exposta a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.

Com o intuito de avaliar os resultados obtidos com a cristalização da amostra BBT-Sm quando exposta à radiação laser, uma amostra foi cristalizada em forno

resistivo. A Figura 25 apresenta o espectro micro-Raman e o difratograma de raios X da amostra tratada termicamente à 620°C durante 72 horas, BBT-Sm03.

(a)

(b)

Figura 25 - (a) Espectro de micro-Raman, e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBT-Sm03.

O espectro micro-Raman mostra a existência apenas de bandas referentes à fase cristalina β -BBO superposta a bandas largas da fase vítrea [49,53]. A análise do difratograma de raios X da Figura 25b confirma a cristalização apenas da fase β -BBO. A não observação da fase $(\text{BaTiBO}_3)_2$ pode estar relacionada ao longo tempo de tratamento térmico que a amostra foi submetida (72 horas) fazendo com que a amostra apresente a fase β -BBO como fase cristalina majoritária [49].

A Tabela VIII apresenta um resumo dos resultados obtidos tanto na modificação superficial como na cristalização das amostras BBT e BBT-Sm expostas à radiação nas mesmas condições ($P=0,72\text{W}$, $t=300\text{s}$).

Tabela VIII - Resumo dos resultados obtidos na modificação superficial e na cristalização das amostras BBT e BBT-Sm expostas a radiação nas mesmas condições ($P=0,72\text{W}$, $t=300\text{s}$).

Amostra	Modificação superficial		Cristalização	
	Geometria da modificação	Altura ou profundidade	Microcristais da fase β -BBO presentes na superfície da amostra	Fase cristalina formada
BBT04	depressão	9,2 μm	não	$\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$
BBT05	lente	17,0 μm	sim	$\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e β -BBO
BBT-Sm01	depressão	13,1 μm	não	Não ocorreu cristalização
BBT-Sm02	lente	2,5 μm	sim	$\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e β -BBO

Através dos dados apresentados na Tabela VIII é possível notar algumas diferenças entre a amostra não dopada e aquela contendo 1% de Sm_2O_3 . No que diz respeito às amostras sem a presença de micropartículas em suas superfícies, a diferença mais significativa é a não observação de cristalização na amostra dopada com o íon Sm^{3+} . Este resultado pode ser explicado pela diminuição da tendência à devitrificação observada através da medida de DTA. Comparando as amostras contendo micropartículas da fase β -BBO em suas superfícies, a diferença mais significativa está na magnitude da modificação e na observação de uma cristalização mais significativa da fase β -BBO na amostra contendo Sm^{3+} . Devemos entretanto considerar que a diferença observada no processo de cristalização pode também estar relacionada à qualidade da superfície da amostra que tem um efeito muito importante sobre o processo de nucleação heterogênea.

Medidas de microfotoluminescência foram realizadas na amostra BBT-Sm02 com o objetivo de estudar o processo de incorporação do íon Sm^{3+} na fase cristalina obtida após exposição à radiação laser. A Figura 26 apresenta o espectro de microfotoluminescência obtido nas diferentes regiões indicadas na Figura 22b. Para facilitar a interpretação dos resultados, os espectros foram normalizados pela banda mais intensa.

Figura 26 - Espectro de microfotoluminescência das regiões A, B e C indicadas na Figura 22b.

Como podemos observar na Figura 26, quatro bandas são observadas em 565, 600, 645, 710 nm. Estas bandas são características do espectro de emissão do íon Sm^{3+} [8]. A semelhança entre os espectros das três regiões indica que nos três casos, o íon Sm^{3+} está inserido no mesmo tipo de estrutura e assim não está havendo uma incorporação do íon Sm^{3+} na fase cristalina, obtida pela exposição da amostra à radiação laser. Como a cristalização ocorre na superfície da amostra e como íons de Sm^{3+} não foram incorporados à fase cristalina, a luminescência deve ter origem na região vítrea da amostra situada abaixo da camada cristalizada. Este fato pode explicar a pequena diferença de intensidade entre os espectros de cada região analisada. Estudos sobre a cristalização de amostras vítreas de composição 40.0BaO-50.0B₂O₃-10.0Sm₂O₃ quando expostas à radiação de um laser de Nd:YAG mostraram que íon Sm^{3+} é incorporado à fase cristalina [8]. Nesse caso, a incorporação dos íons

Sm^{3+} na fase cristalina pode estar associada à grande quantidade de íons Sm^{3+} que a amostra continha [8].

O mesmo estudo foi realizado com a amostra cristalizada no forno resistivo (BBT-Sm03). A Figura 27 mostra o espectro de microfotoluminescência da fase vítrea e da região cristalizada através do tratamento térmico utilizando um forno resistivo. Através da Figura 27 é possível notar que os espectros possuem as mesmas características do espectro apresentado na Figura 26.

Figura 27 - Espectro de microfotoluminescência da região vítrea e da região cristalizada na amostra BBT-Sm03.

Observando a Figura 28, que apresenta uma micrografia óptica polarizada de um corte transversal da amostra BBT-Sm03, é possível notar que ocorreu a formação de uma camada cristalina de aproximadamente 50 μm de espessura.

Figura 28 - Micrografia óptica polarizada da região transversal da amostra BBT-Sm03.

Analizando a Figura 26 e a Figura 27, podemos afirmar que íons Sm^{3+} não estão sendo incorporados à fase cristalina mesmo quando esta fase foi obtida através de um tratamento forno resistivo. Esse fato pode estar relacionado a uma cristalização incompleta da amostra, Figura 28.

3.3 – Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição 42.0BaO- 42.0B₂O₃-16.0SiO₂ (BBS)

Apresentaremos a seguir os resultados referentes à amostra 42.0BaO-42.0B₂O₃-16.0SiO₂ (denominada de BBS).

A Tabela IX apresenta a fração molar nominal dos elementos que constituem a amostra em comparação com a fração molar obtida através da técnica de ICP.

Analisando a Tabela IX, observamos que os valores medidos podem ser considerados similares aos valores nominais considerando os erros na medida.

Tabela IX - Fração molar nominal dos elementos constituintes da amostra BBS comparada com os valores obtidos através da técnica de ICP.

Elemento	Valor nominal (mol)	Valor experimental (mol)
B	0,42	0,38±0,03
Ba	0,42	0,41±0,01
Si	0,16	0,14 ± 0,01

Através de estudos preliminares, quando foi utilizada uma potência inferior a 0,40W não foi observada nenhuma modificação na superfície da amostra. Somente para potências superiores a 0,90W foi possível observar indícios de cristalização. Verificamos então que, para ocorrer uma cristalização na superfície dessa amostra, é necessário utilizar uma potência do laser superior à utilizada na amostra BBT.

A Tabela X apresenta as condições experimentais de exposição à radiação proveniente do laser de CO₂ bem como do tratamento térmico em um forno resistivo.

Tabela X - Condições experimentais da amostra BBS.

Tratamento com radiação laser				
Amostra	Potência laser (W)	Tempo de exposição à radiação (s)	Microcristais da fase β -BBO presentes na superfície da amostra	Geometria da região exposta a radiação
BBS01	0,98W	300	não	pontual
BBS02	0,98W	300	sim	pontual
Tratamento térmico em forno resistivo				
amostra	Temperatura (°C)		Tempo (horas)	
BBS03	630		14	

Utilizando potências entre 0,45W e 0,80W e um tempo de exposição à radiação variando de 300s a 1200s, observou-se na superfície da área exposta à radiação uma modificação na forma de uma lente com uma depressão em seu centro. Nestas condições, não observamos nenhum indício da formação de cristais.

Seis diferentes pontos da amostra foram tratados utilizando uma potência de 0,98W e um tempo de exposição à radiação igual a 300s (amostra BBS01). As Figuras 29a e 29b apresentam respectivamente a imagem topográfica e a micrografia óptica de um dos pontos da amostra BBS01 expostos a radiação.

(a)

(b)

Figura 29 - Imagem topográfica (a) e micrografia óptica polarizada (b) de uma das regiões expostas a radiação da amostra BBS01. As letras A, B e C especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.

Analisando a imagem topográfica pode-se constatar a formação de uma forte depressão no centro da região exposta à radiação. Medidas de perfilometria indicaram um diâmetro de aproximadamente 0,8mm e uma profundidade de 26,4 μ m. A forma geométrica da região tratada é semelhante à encontrada na matriz contendo TiO₂ quando se utilizou a mesma potência do laser e tempo de exposição. A Figura 29b mostra que a cristalização ocorreu com a formação de poucos cristais de grande dimensão.

Os espectros micro-Raman das diferentes regiões indicadas na Figura 29b assim como o espectro característico da fase cristalina β -BBO [53] são apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Espectros micro-Raman da fase cristalina β -BBO e das diferentes regiões indicadas na micrografia óptica da Figura 29b para a amostra BBS01.

As bandas referentes à região C referem-se à fase vítrea. Comparando-se os espectros Raman das regiões (B) e (A) com o espectro da fase cristalina β -BBO, fica claro que as bandas presentes são características da fase β -BBO. A morfologia dos cristais é semelhante àquela observada na superfície da amostra cristalizada em um forno resistivo [53].

Na análise do efeito da presença de micropartículas de cristais da fase β -BBO na superfície da amostra, utilizamos a mesma potência e o tempo de exposição da amostra BBS01.

As Figuras 31a e 31b apresentam respectivamente o perfil da deformação e a micrografia óptica de um dos seis pontos da amostra BBS02 expostos à radiação..

(a)

(b)

Figura 31 – Perfil da deformação (a) e micrografia ótica polarizada (b) de uma das regiões expostas a radiação da amostra BBS02. As letras A e B especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.

Através da Figura 31a observamos uma deformação na forma de uma lente com o início da formação de uma depressão em seu centro. Essa deformação apresenta um diâmetro de aproximadamente 1,0mm e uma altura de 4,78μm. Este

mesmo tipo de deformação foi observado na amostra BBT03 sem a presença de cristais. A região exposta à radiação apresentou uma cristalização composta por uma grande quantidade de cristais menores que os observados na amostra BBS01. Este mesmo efeito foi observado nas amostras BBT05 e BBT-Sm02. Esse resultado confirma o fato de que a presença de micropartículas na superfície da amostra vítrea facilita a cristalização em ambos os tipos de matriz vítrea.

As Figuras 32a e 32b apresentam respectivamente os espectros micro-Raman das regiões indicadas na Figura 31b e os difratograma de raios X para as amostras BBS02 e da amostra tratada em forno resistivo (amostra BBS03).

(a)

(b)

Figura 32 - (a) Espectros micro-Raman das diferentes regiões da amostra cristalizada BBS02, e (b) padrão de raios X das amostras BBS02 e BBS03.

Assim como para a amostra BBS01, foram observadas somente as bandas Raman referentes à fase β -BBO [53]. Na Figura 32b são comparados os difratogramas de raios X da amostra exposta à radiação (BBS02) e da amostra tratada termicamente no forno resistivo (BBS03). Podemos observar nos padrões de difração de raios X três reflexões referentes aos planos (006), (104) e (113) [46,53]. A reflexão referente ao plano (006) na amostra BBS02 apresenta uma maior intensidade quando comparada ao mesmo plano na amostra BBS03, indicando que ocorreu uma cristalização preferencial nessa direção cristalográfica para a amostra cristalizada através da radiação laser. Como o plano (006) caracteriza-se por possuir um alto coeficiente de geração de segundo harmônico [53], também realizamos uma observação deste efeito de através da montagem experimental descrita na Figura 4.

A Figura 33 mostra a imagem fotográfica da amostra BBS02 quando exposta à radiação de um laser Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm. Nesta imagem observamos uma emissão muito intensa em $\lambda = 532$ nm. Nos seis pontos cristalizados observamos uma emissão superior quando comparado às amostras BBT e BBT-Sm. Em todos os pontos observamos também uma certa homogeneidade na intensidade de luz uma vez que só temos presente a fase cristalina β -BBO. Novamente a observação de um sinal relativamente intenso do segundo harmônico da radiação do laser de Nd:YAG confirma a afirmação anterior de que os cristais da fase β -BBO apresentam uma orientação preferencial na direção do plano (006), em acordo com os resultados de DRX.

Figura 33 – Imagem fotográfica da amostra BBS02 cristalizada quando exposta a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.

3.4 – Resultados obtidos com a amostra vítrea de composição

42.0BaO-42.0B₂O₃-15.0SiO₂-1.0Sm₂O₃ (BBS – Sm)

A Tabela XI apresenta a análise das frações molares dos elementos da amostra BBS-Sm através da técnica de ICP. Como nos casos anteriores, os valores nominais e medidos são muito próximos se for considerado o erro experimental.

Tabela XI - Fração molar nominal e medida através da técnica de ICP para cada um dos elementos da composição BBS-Sm.

Elemento	Valor nominal (mol)	Valor experimental (mol)
B	0,42	0,44±0,01
Ba	0,42	0,41±0,01
Si	0,15	0,12±0,01
Sm	0,01	0,012±0,001

A Figura 34 apresenta a medida de DTA da amostra BBS-Sm.

Figura 34 – Curva de DTA para a amostra BBS-Sm.

Através da Figura 34 é possível observar que a temperatura de transição vítrea, T_g , corresponde a 585°C, e a temperatura de cristalização, T_c , corresponde à 731°C. Fazendo a diferença entre estes valores, $\Delta T = T_g - T_c = 146^\circ\text{C}$, é possível observar que esta diferença é menor que a observada na amostra BBS, $\Delta T = 204^\circ\text{C}$. Assim, a substituição de 1% mol de SiO_2 por um 1%mol de Sm_2O_3 fez com que aumentasse a tendência a devitrificação desta matriz vítrea.

A Tabela XII apresenta as condições experimentais de tratamento da amostra BBS-Sm utilizando radiação laser e no forno resistivo.

Tabela XII - Condições experimentais da amostra BBS-Sm.

Exposição à radiação laser				
Amostra	Potência do laser (W)	Tempo de exposição à radiação (s)	Microcristais da fase β -BBO presentes na superfície da amostra	Geometria da região exposta a radiação
BBS-Sm01	0,98W	300	não	pontual
BBS-Sm02	0,98W	300	sim	pontual
Tratamento térmico em forno resistivo				
amostra	Temperatura (°C)		Tempo de tratamento (horas)	
BBS-Sm03	630		72	

As Figuras 35a e 35b apresentam respectivamente o perfil da deformação e a micrografia óptica de uma das regiões da amostra BBS-Sm01.

(a)

(b)

Figura 35 - (a) Perfil da deformação e (b) micrografia óptica polarizada de uma das regiões expostas à radiação da amostra BBS-Sm01.

Como foi anteriormente observado, nas amostras BBT04 e BBS01, a exposição à radiação neste caso também levou a formação de uma depressão no centro da região exposta a radiação. Medidas de perfilometria indicam um diâmetro de aproximadamente 0,8mm e uma profundidade de 20,2 μm .

Na Figura 35b é possível observar uma região cristalizada de aproximadamente 300 μm formada por diversos cristais. Observamos também a existência de uma trinca provavelmente causada pela grande dimensão dos cristais, ou então, pela tensão gerada ao redor do ponto tratado devido à grande modificação superficial, Figura 35b.

As Figuras 36a e 36b apresentam respectivamente o espectro micro-Raman de uma das regiões exposta à radiação e o padrão de raios X para a amostra BBS-Sm01.

(a)

(b)

Figura 36 - (a) Espectro micro-Raman de uma das regiões expostas a radiação e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm01.

Na Figuras 36a observamos bandas em torno de 1000 e 1400 cm^{-1} características da matriz vítrea e bandas referentes a fase β -BBO. No entanto, no

padrão de difração de raios X, Figura 36b, observamos somente uma reflexão referente ao plano (006) atribuída à fase β -BBO. Como foi observado na amostra BBT-Sm02, a presença dos íons Sm^{3+} parece ter afetado o processo de cristalização fazendo com que os cristais apresentem um alto grau de orientação preferencial.

As Figuras 37a e 37b apresentam respectivamente o perfil da deformação e a micrografia óptica polarizada de uma região da amostra BBS-Sm02.

(a)

(b)

Figura 37 - Perfil da deformação (a) e micrografia óptica polarizada (b) de uma das regiões da amostra BBS-Sm02 expostas a radiação. As letras A e B especificam as regiões analisadas por espectroscopia micro-Raman.

Assim como para a amostra BBS-Sm01, observamos a formação de uma depressão no centro da região tratada. Em ambos os casos, essa depressão é muito maior do que a observada na amostra BBS02. Medidas de perfilometria indicaram um diâmetro de aproximadamente 1,0mm e uma profundidade de 5,6 μ m. Como foi observado anteriormente, as amostras contendo micropartículas de β -BBO em sua superfície apresentam uma grande quantidade de pequenos cristais.

As Figuras 38a e 38b apresentam respectivamente os espectros micro-Raman e o padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm02.

(a)

(b)

Figura 38 - (a) Espectros micro-Raman das regiões A e B indicadas na Figura 33b e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm02.

Assim como foi observado para a amostra BBS02, o padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm02 apresenta somente reflexões referentes à fase β -BBO. Esse resultado é confirmado pela medida de difração de raios X apresentada na

Figura 38b. Mais uma vez, a reflexão referente ao plano (006) é muita bem definida e relativamente mais intensa quando comparada a de outros planos cristalográficos.

A Figura 39 apresenta a imagem fotográfica da amostra BBS-Sm02 quando exposta à radiação de um laser Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm. Assim como foi verificado para a amostra BBS02, é possível observar uma alta intensidade em $\lambda = 532$ nm em bom acordo com os resultados anteriores. Esta imagem é muito semelhante à observada para a amostra BBS02.

Figura 39 - Imagem fotográfica da amostra BBS-Sm02 quando exposta a radiação de um laser de Nd:YAG pulsado operando em $\lambda = 1064$ nm.

As Figuras 40a e 40b apresentam respectivamente o espectro micro-Raman e o padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm03, tratada em forno resistivo.

(a)

(b)

Figura 40 – (a) Espectro micro-Raman e (b) padrão de difração de raios X da amostra BBS-Sm03.

Na Figura 40a podemos observar um espectro Raman semelhante ao observado para a amostra BBS-Sm02, ou seja, ocorreu a formação da fase cristalina

β -BBO. No entanto, como mostra a Figura 40b, duas reflexões de Bragg em $2\theta=28$ e 40° não presentes em medidas posteriores são observadas. De acordo com a literatura, estas reflexões podem ser atribuídas à fase α -BBO [57]. Observa-se também que a reflexão de Bragg mais intensa corresponde ao plano (006).

A Tabela XIII apresenta um resumo dos resultados referentes a modificação superficial e ao processo de cristalização das amostras BBS e BBS-Sm.

Tabela XIII - Resumo dos resultados obtidos da modificação e da cristalização superficial das amostras BBS e BBS-Sm tratadas nas mesmas condições ($P=0,98W$, $t=300s$).

Amostra	Modificação superficial		Cristalização	
	Geometria da modificação	Altura ou profundidade	Microcristais da fase β -BBO presentes na superfície da amostra	Fase formada
BBS01	depressão	27 μm	não	β - BBO
BBS02	Lente com depressão	5 μm	sim	β - BBO
BBS-Sm01	depressão	20 μm	não	β - BBO
BBS-Sm02	depressão	5 μm	sim	β - BBO

Através da Tabela XIII é possível observar que não existem diferenças significativas quanto ao processo de cristalização. No que diz respeito à modificação superficial, observamos que ocorreu uma mudança na geometria no caso das amostras contendo micropartículas na superfície. Enquanto que na amostra BBS02 a exposição à radiação provoca a formação de uma modificação na forma de uma lente com um indício da formação de depressão no centro da zona tratada, assim como na

amostra BBT03. Na amostra BBS-Sm02 a geometria em forma de depressão, fica muito mais evidenciada.

A Figura 41 apresenta o espectro de microfotoluminescência de uma das regiões da amostra BBS-Sm02 quando expostas à radiação laser. Os espectros foram normalizados pela banda mais intensa. É possível observar a presença de quatro bandas em 565, 600, 645, 710 nm características do espectro de emissão do íon Sm^{3+} [8].. No entanto, na região B, a banda em 600 nm apresenta um estreitamento, e em 650 nm, temos um desdobramento do pico principal. Este fato pode estar indicando que o íon Sm^{3+} foi incorporado à fase cristalina nesta região estudada [8].

Figura 41 - Espectro de microfotoluminescência para as regiões A e B da amostra BBS-Sm02 indicadas na Figura 33b e da região vítrea da mesma amostra.

A Figura 42 apresenta o espectro de microfotoluminescência da amostra BBS-Sm03 cristalizada em forno resistivo.

Figura 42 - Espectro de microfotoluminescência da amostra BBS-Sm03 cristalizada em forno resistivo e da região vítrea da mesma amostra.

Como mostra a Figura 42 não houve nenhuma alteração significativa com relação ao espectro da amostra BBS-Sm03, ou seja, assim como para a amostra BBT-Sm, não ocorreu uma incorporação do íon Sm^{3+} na fase cristalina obtida através do tratamento em forno resistivo.

No que diz respeito à incorporação do íon Sm^{3+} , os resultados foram contraditórios para as amostras estudadas, sendo necessário um estudo mais aprofundado para que essa contradição seja esclarecida..

4 - CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos os resultados do estudo do processo de modificação e cristalização superficial dos sistemas vítreos 40.0BaO-45.0B₂O₃-15.0TiO₂ (BBT) e 42.0BaO-42.0B₂O₃-16.0SiO₂ (BBS) utilizando um laser modulado de CO₂.

Os resultados mostram que a observação desses processos depende principalmente da composição da amostra, da potência do laser utilizado e do tempo de exposição à radiação. A forma geométrica induzida pelo laser na superfície da amostra mostrou ser dependente da potência bem como da condição inicial da superfície da amostra. Entretanto, a exposição à radiação nas mesmas condições de diferentes regiões da amostra mostrou que os resultados são reproduzíveis dentro do limite de detecção das técnicas de caracterização que foram utilizadas.

O experimento onde a amostra foi movimentada durante a exposição à radiação (modificação na forma de uma linha) mostrou que tanto a geometria da região modificada quanto o processo de cristalização apresentam um certo grau de não homogeneidade.

Para a composição BBT verificamos que a fase β -BBO é mais facilmente induzida quando micropartículas da fase β -BBO estão presentes na superfície da

amostra. Além disso, observou-se que a nucleação da fase β -BBO apresenta uma dependência com tempo de exposição a radiação.

Com relação a amostra BBS, como esperado, observamos apenas a formação da fase β -BBO com uma orientação relativamente intensa na direção do plano (006). Nestas amostras, foi possível observar a existência do efeito de geração de segundo harmônico relativamente intenso comparado com a amostra de composição BBT.

Através das medidas de difração de raios X foi possível constatar que a cristalização através da exposição à radiação laser induz um alto grau de orientação preferencial em regiões muito bem definidas nas amostras.

A adição do íon Sm^{3+} na amostra BBT e BBS induziu um processo de orientação preferencial dos cristais da fase β -BBO. Para a amostra BBT, a presença de Sm^{3+} levou a diminuição da tendência a devitrificação enquanto que para a amostra BBS, o efeito foi contrário.

Medidas de microfotoluminescência mostraram que não ocorreu a incorporação de Sm^{3+} à fase cristalina na amostra BBT-Sm obtida através da exposição da amostra a radiação do laser ou na amostra tratada termicamente em um forno resistivo. Por outro lado, na amostra BBS-Sm cristalizada através da radiação laser, observamos indícios de incorporação de Sm^{3+} à fase cristalina.

TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, sugerimos:

- 1) Um estudo mais quantitativo sobre a deformação superficial destas amostras na forma de linhas.
- 2) Realizar uma análise quantitativa de eficiência de geração de segundo harmônico nestas amostras
- 3) Um estudo mais detalhado no que diz respeito à incorporação do íon Sm^{3+} à fase cristalina.

5 - REFERÊNCIA

1. SATO, R.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. "YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses. *J. Non-Cryst. Solid*, v. 289, p. 228-232, 2001.
2. HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA T.; SATO, R.; KOMATSU, T. New optical nonlinear crystallized glasses and YAG laser-induced crystalline dot formation in rare-earth bismuth borate system. *Opt. Mater.*, v. 20, p. 27-23, 2002.
3. YOUNG, S.L.; KANG, W.H.; Effect of Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet Laser Irradiation on Crystallization in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, p. 2433-2435, 2001.
4. HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. Technique for writing of nonlinear optical single-crystal line in glass. *Appl. Phys. Lett.*, v. 83, p. 2796-2798, 2003.
5. TANAKA, H.; HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. YAG laser-induced $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystalline dot formation in $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glasses. *J. of Phys. and Chem. of Solids*, v. 64, p.1179-1184, 2003.

6. HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, v.82, p. 892-894, 2003.
7. KAWASAKI, S. ; HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T. ; SATO, R.; KOMATSU, T. Writing of crystal-dot and lines by YAG laser irradiation and their morphologies in samarium tellurite glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 325, p. 61-69, 2003.
8. HONAMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; SATO, R.; KOMATSU. Spatially selected crystallization in glass by YAG laser irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 345&346, p.127-131, 2004.
9. SAITO, M.; HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; SATO, R.; KOMATSU, T. Formation of nonlinear optical $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ crystals in phosphate glasses by YAG laser irradiation. *Solid State Sciences*, v.6, p.1013-1018, 2004.
10. VEIKO, V.P.; KIEU, Q.K.; NIKONOROV, N.V.; SHUR, V., YA.; LUCHES, A.; RHO, S. Laser induced modification of glass-ceramics microstructure and applications. *Appl. Surface Science*, in press.
11. BENETT, T.D.; KRAJNOVICH, D.J.; LI, L. Thermophysical modeling formation during CO_2 laser texturing of silicate glasses. *J. of Appl. Phys.*, v. 85, p.153 – 159, 1999.

12. BENETT, D.J.; LI. Modeling laser texturing of silicate glass. *J. of Appl. Phys.*, v. 89, p.942 – 950, 2001.
13. TAM, A.C.; BRANNON, J.; BAUMGART, P.; POUR, K. Laser texturing of Glass Disk Substrates. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 33, p.3181-3183, 1999.
14. SHIU, T. R. ; GRIGOROPOULOS, C. P.; CAHILL, D. G.; GREIF, R. Mechanism of bump formation on glass substrates during laser texturing. *J. of Appl. Phys.*, v.86, p. 1311-1316, 1999.
15. WAKAKI, M.; KOMACHI, Y.; KANAI, G. Microlenses and microlens arrays formed on a glass plate by use of a CO₂ laser. *Appl. Optics*, v.37, p. 627-631, 1998.
16. JULIA, J.E.; SORIANO, J.C. On-line monitoring of one-step laser fabrication of micro-optical components. *Appl. Optics*, v. 40, p. 3220-3224, 2001.
17. ALLCOCK, G.; DYER, P.E.; ELLINER, G.; SNELLING, H.V.; Experimental observations and analysis of CO₂ laser-induced microcracking of glass. *J. Appl. Phys.*, v.78, p.7295-7303, 1995.
18. KUO, D.; VIERK, S.D.; RAUCH, G. Laser Zone Texturing on Glass-Ceramic Substrates. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 33, p.944-949, 1997.

19. MACIENTE, A.F.; MASTELARO, V.R.; MARTINEZ, A.L.; HERNANDES, A.C.; CARNEIRO, A.C. Surface crystallization of β -BaB₂O₄ phase using a CO₂ laser source. *J. Non-Cryst. Solids*, v.306, p. 309-312, 2002.
20. C. MAI Supplement Riv. Staz. Sper. Vetro XXIII, p. 435, 1993.
21. ELLIOTT, S. R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*, v.354, p.445-452, 1991.
22. ELLIOTT, S. R. Physics of amorphous materials. 2^a ed. 1990. *Longman Scientific & Technical*. New York.
23. MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *J.Non-Cryst. Solid*, v.274, p.208-231, 2000.
24. PARTRIDGE, F. An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. *Glass technol.*, v.34, n.3, p.116-127, 1994.
25. DING, Y. et al. Second order optical nonlinearity of surface crystallized glass with lithium niobate. *J. Sppl. Phyd.*, v.77, n.5, p.2208-2210, 1995.
26. MIYAKE, S.; YAMAMOTO, K.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T. (100)-Orientation of pseudocubic perovskite-type LaNiO₃ thin films on glass substrate via Sol-Gel process. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.85, n.4, p.992-994, 2002.

27. RÜSSEL, C. Oriented crystallization of glass. A review. *J. Non-Cryst. Solid*, v.219, p.212-218, 1997.
28. BEALL, G. H.; DUKE, D. A. Transparent glass-ceramics. *J. Mat. Science*, v. 4, p.340-352, 1969.
29. 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.
30. PARTRIDGE, G.; PHILIPS, S.V. A review of transparency in glass ceramics. *Glass Technol.*, v. 32, n.3, p.82-89,1991.
31. LEVIN, E.M.; MCMURDIE, H.F. The system BaO-B₂O₃. *J. Res. National Bureau of Standards.*, v. 42, p.131-138,1949.
32. LEVIN, E.M.; MCMURDIE, H.F. The system BaO-B₂O₃. *J. of Am. Ceram. Soc.*, v. 32, p.99-105,1949
33. CHEN, C.T.; WU, B.C.; JIANG, A.D.; YOU G.M. A new type ultraviolet SHG crystal-beta-BBO. *Scientia Sinica B.*, v. 28 (3), p.235-243, 1985.
34. KATO, K. 2nd-Harmonic generation to 2048 Å in beta-BaB₂O₄. *IEEE J. Quantum Electron*, v. 22 (7), p.1013-1014, 1986.

35. MIYAZAKI, K.; SAKAI, H.; SATO, T. Efficient deep-ultraviolet generation by frequency doubling in beta- BaB_2O_4 crystals. *Optics Letters*, v. 11, n.12, p.797-799, 1986.
36. FAN, Y.X.; ECKARDT, R.C.; BYER, R.L.; CHEN, C.T.; JIANG, A.D. Barium borate optical parametric oscillator. *IEEE J. Quantum Electron*, v. 25 (6), p.1196-1199, 1989.
37. HUANG, Q.; LIANG, J., *Acta Phys. Sinica*, v. 30, 559, 1981.
38. HUANG, Q.; WANG,G.; LIANG, J., *Acta Phys. Sinica*, v. 33, 76, 1984
39. HUANG, Q.; WANG,G. *Acta Phys. Sinica* , v.34, 562, 1985
40. JING, A.; CHENG, F.; LIN, Q.; ZENG, Y. Flux growth of large single-crystals of low-temperature phase barium metaborate. *J. of Crystal Growth*, v. 79, p. 963-969, 1986.
41. BBO: Basic Properties, Advantages and some major Applications, catálogo da *Fujian Castech Crystals*, Inc. 1987.
42. FEIGELSON, R.S.; RAYMAKERS, R.J.; ROUTE, R.K. Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding. *J. of crystal growth*, v. 97 (2), p.352-366, 1989.

43. PERNICE, P.; ESPOSITO, S.; ARONNE, A. Structure and nonisothermal crystallization of glasses in the BaO-TiO₂-B₂O₃ system. *Phys. and Chem. Glasses*, v. 39, p. 222-227, 1998.
44. TERASHIMA, K.; UCHINO, T.; HASHIMOTO, T.; YOKO, T. Structure and nonlinear optical properties of BaO-TiO₂-B₂O₃ glasses. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 105, p. 309-315, 1997.
45. BHARGAVA, A.; SHELBY, J.E.; SNYDER, R.L. Crystallization of glasses in the system BaO-TiO₂-B₂O₃. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 102, p. 136-142, 1988.
46. ARONNE, A.; ESPOSITO, S.; PERNICE, P. Structure and nonisothermal crystallization of glasses in the BaO-B₂O₃-SiO₂ system. *Phys. Chem. Glasses*, v. 39, p. 4-8, 1998.
47. SAKKA, S.; NIYAJI, F.; FUKUMI, K. Structure of binary K₂O-TiO₂ and Cs₂O-TiO₂ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 112, p.64-68, 1989.
48. GOLUBKOV, V. V. Phase separation in and structure of TiO₂-B₂O₃ glasses. *Glass Phys. and Chem.*, v.19, n.2, p.100-106, 1993.
49. FEITOSA, C.A.C.; MATELARO, V.R.; ZANATTA, A.R.; HERNANDES, A.C.; ZANOTTO, E.D. Crystallization, texture and second-harmonic generation in TiO₂-BaO-B₂O₃ glasses. *Opt. Mat.*, v. 28, 935-943, 2006.

50. K.O HILL, B. MALO, F. BILODEAU, D.C. JOHNSON; J., ALBERT. Bragg gratings fabricated in a monomode photosensitive optical fibre by UV exposure through a phase mask. *App. Phys. Lett.*, v.62, p.1035-1037, 1993.
51. J. QIU, K. MIURA e K. HIRAO. Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multi-phonon absorption process. *Jpn. Journal Appl. Phys.*, v. 37, p.2263-2266, 1998.
52. DUMONT, Th.; LIPPERT, T. ; WOKAUN, A. ; LEYVRAZ, P. Laser writing of 2D data matrices in glass. *Thin Solid Films*, v.453, p. 42-45, 2004.
53. FEITOSA, C.A.C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema $\text{TiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$** . 2004. Tese (doutorado em Física) – Instituto de Física da USP, São Carlos.
54. SOUZA, L.A. **Problemas correntes na cristalização de vidros boratos, silicatos e teluritos**. 2004. Tese (doutorado em Química) – Instituto de Química da Unesp, Araraquara.
55. V. P. CAREY, *Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena* (Hemisphere, Washington, DC, 1992).
56. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*. 2 ed. John Wiley & Sons, USA, p.810, 1999.

57. LIAO, H.B.; XIAO, R.F.; YU, P.; WONG, G.K.L. Growth of beta barium borate (β -BaB₂O₄) thin films for nonlinear optical applications. *J. of Crystal Growth*, v. 174, p. 434-439, 1997.