Preparação e caracterização de vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3

Fábio Ribeiro Dias

USP/IFSC/SBI

8-2-001658

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes

São Carlos – 2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Dias, Fábio Ribeiro

"Preparação e caracterização de vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3."
Fábio Ribeiro Dias – São Carlos, 2004

Dissertação (Mestrado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
2004 - Páginas: 75

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes
Vidros, NAB, alumínio – borato, neodímio.
I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FABIO RIBEIRO DIAS APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 07-12-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo – UNESP

Prof. Dr. Jean Claude M'Peko – IFSC/USP

USP - Educação para o Brasil

USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

À minha mãe, à minha família e aos meus amigos.

Em especial ao meu sobrinho, recém-nascido, João Miguel.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes pela orientação, pelas conversas construtivas e pelo apoio na minha vida profissional.

À Cristiane Nascimento Santos pela grande amizade, pelos bons momentos, pelo o apoio nos momentos difíceis e por sua contribuição direta neste trabalho.

À Universidade de São Paulo (*USP*).

Ao *CNPq* pelo financiamento da bolsa de mestrado.

À *União Brasileira de Vidros*®, empresa em que trabalho, pelo incentivo e por disponibilizar tempo para que eu pudesse concluir meu trabalho acadêmico.

Aos colegas de trabalho Drª. Cynthia Regina Ferrari, Prof. Dr. Carlos Alberto Carneiro Feitosa pela ajuda e discussões a respeito do meu trabalho.

Aos técnicos e funcionários do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (*GCCMC*): Geraldo, Cássio, Manoel, Luís, Inês, Marcelo, Érica, Mírian pelo suporte técnico e disposição.

A todos os alunos do *GCCMC* pelas discussões e bons momentos.

Aos amigos Miguel e Luciane pela família que acabamos formando durante este período em São Carlos.

Aos amigos Luciano Fonseca, Solemar e Sauli pela recepção e apoio no momento que cheguei em São Carlos.

Aos amigos do grupo de Fraternidade "irmão Batuíra" e em especial aos amigos Maurício, Moacir (Moca) e Luiz Júnior (Ziri).

À minha querida mãe pela compreensão da distância e apoio em todos os momentos.

A todos os funcionários do *IFSC*, em especial à excelente equipe da Biblioteca, a Wladerez e a Cristiane da Pós-Graduação.

Ao amigo Maurício Lopes pelas correções de gramática do texto deste trabalho.

Aos amigos Lauro, Eduardo, Renato, Seila, Jaque, Josi, Cléia, Pérson, Bruna, Luiz Jr., Luís Juracy, Édson, Alan, Mirela, Mari, Arturo, Gabriela, Leandro e vários outros amigos (com certeza devo ter esquecido o nome de muita gente).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Enfim, a todos que contribuíram com a minha grande história nesta cidade, que está deixando saudades e, neste período que será sempre muito bem lembrado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....i

AGRADECIMENTOS.....ii

SUMÁRIO.....iv

LISTA DE FIGURAS.....vii

LISTA DE TABELAS.....x

RESUMO.....xii

ABSTRACT.....xiii

CAPÍTULO 1: **INTRODUÇÃO** 1

1.1 - Considerações gerais 1

1.2 – Vidros e íons de terras raras.....3

1.3 – Objetivos do trabalho.....6

1.4 – Referências bibliográficas 7

CAPÍTULO 2: **VIDROS E O SISTEMA** Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.....9

2.1 – Vidros: definição.....9

2.2 – Vidros boratos.....11

2.3 – Vidros boratos com terra raras.....12

2.4 – Neodímio (Nd).....14

2.5 – *O sistema* Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.....15

2.6 – O cristal NAB: Aluminoborato de neodímio.....17

2.7 – Referências bibliográficas.....18

CAPÍTULO 3: **MATERIAIS E MÉTODOS**.....20

3.1 – Introdução....20

3.2 – Materiais....20

3.2.1 – Os precursores....20

3.2.2 – Preparação da amostra em pó do $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)....22

3.3 – Métodos de preparação....23

3.3.1 – Os Vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3....23

3.3.2 – Fusão a laser - LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)....24

3.4 – Técnicas utilizadas na caracterização....26

3.4.1 – Análise Térmica Diferencial (ATD)....26

3.4.2 – Termogravimetria (TG)....30

3.4.3 – Difratometria de raios X....31

3.4.4 – Análise de composição....32

3.4.4.1 – EDX (Energy Dispersive X-Ray)....32

3.4.4.2 – ICP....33

3.4.5 – Absorção óptica (AO)....35

3.4.6 – Densidade....37

3.9 – Referências bibliográficas....39

***CAPÍTULO 4:* RESULTADOS E DISCUSSÕES**....40

4.1 – Amostras em pó....40

4.1.1 – Pó da composição $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)....40

4.1.1.1 – Difratometria de raios X....41

4.1.1.2 – Análise térmica....42

4.1.2 – Pó da composição NAB136....45

4.2 – *Os vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3*....46

4.2.1 – Difratometria de raios X.....50

4.2.2 – Análise térmica.....53

4.2.3 – Análise de composição.....60

4.2.4 – Densidade.....62

4.2.5 – Absorção óptica.....65

4.3 – Fusão a laser (LHPG).....68

4.3.1 – Difratometria de raios X.....71

4.4 – Referências bibliográficas.....72

CAPÍTULO 5: **CONCLUSÕES**.....74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: (a) Variação do volume específico com a temperatura para as fases líquida, cristalina e vítrea. (b) Variação na T_g e no volume específico do vidro em função da taxa de resfriamento R (Chiang et. al. *[4]*).....10

Figura 2.2: Representação bidimensional da estrutura vítrea do B_2O_3. (a) modelo proposto por *Zachariasen [26]*. (b) modelo proposto por *Goubeau* e *Keller [8]*.....12

Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.....16

Figura 2.4: Região de formação vítrea no sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 *[12]*.....17

Figura 3.1: Curva de Termogravimetria do reagente comercial B_2O_3 (*Suprapur, 99,8%*) *[2]*.....21

Figura 3.2: Rampa de aquecimento utilizada na calcinação do pó dos óxidos da composição *NAB*.....22

Figura 3.3: Desenho esquemático do sistema *LHPG* para preparação de fibras [*3*]....25

Figura 3.4: Desenho esquemático da estrutura de um sistema de *ATD* clássico.....27

Figura 3.5: Curva típica de uma medida de Análise Térmica Diferencial (*ATD*). [3].....29

Figura 3.6: Desenho representativo de uma curva de medida de Termogravimetria [6].....30

Figura 3.7: Desenho esquemático para determinação da lei de Bragg.....31

Figura 4.1: Difratograma de *raios-X* para a matéria-prima de $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)* calcinada a *1000 °C/12 h*.....41

Figura 4.2: Curvas de *ATD* e *TG* para matérias-prima. (a) composição de *NAB*. (b) composição de *NAB* calcinada a *1000 °C/12h*.....42

Figura 4.3: Curva de *ATD* e *TG* para o pó de *NAB136*.....45

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

Figura 4.4: Ampliação na curva da medida de ATD para visualização dos dois primeiros picos endotérmicos.....46

Figura 4.5: Imagem do *NAB51580*.....47

Figura 4.6: Imagem do *NAB136*.....48

Figura 4.7: Diagrama de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 ilustrando os resultados de *Spess & Shelby* e os resultados do nosso trabalho.....49

Figura 4.8: Difratograma de raios-*X* para as amostras vítreas *NAB136*; *NAB152560* e *NAB226*.....50

Figura 4.9: Difratograma de raios X para amostra NAB51580. Incidência normal à superfície na camada opaca.....51

Figura 4.10: Difratograma de *raios-X* para o vidro *NAB136* cristalizado a *820 °C/2h* indicando as fases cristalinas encontradas.....52

Figura 4.11: Curva de *ATD* e *TG* para o vidro *NAB136*.....54

Figura 4.12: Diagrama binário do sistema $NdBO_3$-Nd_2O_3 [5].....56

Figura 4.13: Curva de *ATD* e *TG* para o vidro *NAB152560*.....57

Figura 4.14: Curva de *ATD* e *TG* referente ao vidro *NAB226*.....57

Figura 4.15: – Efeito do teor de *Nd* sobre a temperatura de transição vítrea (T_g). (a) Resultados do *Spess et al.*[*21*]. (b) Vidros *NAB136*; *NAB152560 e NAB226*.....59

Figura 4.16: Curva de densidade dos vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.....62

Figura 4.17: Curva de concentração iônica de *Nd* para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.....64

Figura 4.18: Curvas de transmitância para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.....65

Figura 4.19: Curva de transmitância para o cristal de *NAB [37]*.....66

Figura 4.20: Curva da medida de absorção atômica do vidro *NAB136*.....67

Figura 4.21: Fotos de fibras obtidas a partir de técnica de fusão a Laser (*LHPG*).....70

Figura 4.22: Imagens do suporte que prende os pedestais para produzir fibras no *LHPG*. (a) antes da experiência. (b) depois.....71

Figura 4.23: Difratograma de raios X do pó volatilizado durante o puxamento das fibras no *LHPG*.....72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades dos vidros óxidos conhecidos até o final do século XX *[4]*.....2

Tabela 2.1: Comprimento de onda, níveis de energia de absorção do $Nd^{+3}(f^3)$ em vidros silicatos. Transições a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$.....15

Tabela 3.1: Algumas características dos óxidos constituintes do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.....21

Tabela 3.2: Condições de produção dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.....23

Tabela 3.3: Princípio físico-químico de curvas de *ATD* e *DSC*. *[4-5]*.....29

Tabela 3.4: Parâmetros operacionais do equipamento *ICP-OES*.....34

Tabela 4.1: Dados extraídos das medidas de *ATD* para os pós de *NAB*.....44

Tabela 4.2: Tabela com os eventos térmicos das medidas de análise térmica dos vidros preparados.....58

Tabela 4.3: Concentrações dos elementos *Al*, *B* e *Nd* nos vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.....60

Tabela 4.4: Resultados das medidas análise de composição para cada elemento.....61

Tabela 4.5: Comparação entre valores teóricos e medidos.....61

Tabela 4.6: Impurezas encontradas nas amostras de vidro (em p.p.m.).....61

Tabela 4.7: Medidas de densidade para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.....63

Tabela 4.8: Valores da concentração iônica de *Nd* para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.....65

Tabela 4.9: Transições eletrônicas a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ do vidro *NAB136*.....68

Tabela 4.10: Parâmetros utilizados na técnica de LHPG para a composição *NAB*.....69

RESUMO

Embora cristais boratos dopados com íons de terras raras sejam amplamente investigados, vidros boratos desses sistemas vêm sendo pouco estudados. O cristal $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)*, cujas propriedades laser e de geração de segundo harmônico (*GSH*) são conhecidas e continuamente relatadas na literatura, vem sendo recentemente considerado como um forte candidato para dispositivo "microchip laser". Além disso, cristais dopados com íons de neodímio têm demonstrado ser excelentes para o bombeio com laseres de diodo, devido ao intenso pico de absorção próximo a *800 nm*. Entretanto, existe na literatura um número muito limitado de estudos relatando as propriedades de vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. Partindo dessa premissa, o objetivo principal deste trabalho foi obter vidros neste sistema, para elevadas concentrações de Nd_2O_3 (*5-20 mol%*), por meio das técnicas de fusão/moldagem convencional e fusão a laser. Dentre os materiais preparados foram obtidos três vidros transparentes, um material com separação de fases e, onde ocorreu cristalização. Os vidros obtidos, ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226*** foram caracterizados através das técnicas de análise térmica diferencial (*ATD*), difratometria de raios *X* (*DRX*), absorção óptica (*AO*) e *ICP-OES* (análise de composição). De acordo como os resultados de *ATD*, os vidros não apresentaram uma variação significativa na temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento da concentração de Nd_2O_3. O vidro ***NAB136***, obtido com composição próxima a do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)*, foi submetido a um tratamento térmico de cristalização à uma temperatura de 820^oC por 2 horas. Os resultados de *DRX* indicaram a presença das fases cristalinas majoritárias $Al_4B_2O_9$ e *NAB*. Medidas de absorção óptica (*AO*) dos vidros no intervalo espectral de *300-1000 nm* indicaram intensa absorção nos comprimentos de onda *500 nm* e *800 nm*. As análises de *ICP-OES* indicaram alta pureza dos vidros e composições próximas das composições nominais.

ABSTRACT

Although borate crystals doped with rare earth ions have already been extensively investigated, borate glasses of these systems were not widely studied. The $NdAl_3(BO_3)_4$(*NAB*) crystal, which laser and second harmonic generation (*SGH*) properties are well know and continuously mentioned in literature, has been recently considered as a strong candidate for microchip laser devices. Moreover, neodymium doped crystals are known for their excellent performance when pumped with diode lasers due to its intense absorption peak near to *800 nm*. However, a limited number of papers have been published referring to the properties of glasses in the system Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. Based on this premise, the main purpose of this work was to prepare glasses in this system for Nd_2O_3 elevate concentrations (*5-20 mol%*) by the conventional melting/molding and laser heated methods. Among the prepared materials it was obtained three clear glasses, a material with phase separation and another one, which has crystallized. The obtained glasses, ***NAB136***, ***NAB152560*** and ***NAB226***, where characterized by differential thermal analysis (*DTA*), X-ray diffractometry (*XRD*), optical absorption (*OA*) and *ICP-OES* (compositional analysis). According to the *DTA* results, the glasses have not presented a meaningful change in the glass transition temperature (T_g) with the increase of Nd_2O_3 content. The ***NAB136*** glass, with the closest composition to the crystal $NdAl_3(BO_3)_4$(*NAB*), was submitted to a crystallization thermal treatment at 820^oC for 2 hours. *XRD* results showed the existence of the main crystalline phases $Al_4B_2O_9$ and *NAB*. Optical absorption (*OA*) measurements of the glasses in the spectral range *300-1000 nm* indicated intense absorption in the *500 nm* and *800 nm* wavelengths. *ICP-OES* analysis showed that the glasses posses high purity stoichiometry, close to the nominal ones.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações gerais

Os primeiros vidros utilizados pelo homem foram encontrados na natureza. A facilidade de formação de bordas pontiagudas em obsidianas, por exemplo, permitiu a produção das primeiras ferramentas de corte utilizadas pelo homem primitivo. Esses vidros naturais, freqüentemente chamados de lava vítrea, são decorrentes dos processos mais ou menos abruptos de resfriamento do magma natural, que espalham vidros pela crosta terrestre [*1*]. Os vidros naturais possuem uma ampla variedade de componentes, incluindo óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição. Em todo caso, entretanto, a sílica é o constituinte majoritário desses materiais [*2*].

Embora a fabricação de vidros seja uma tecnologia bastante antiga, a aparição dos primeiros objetos de vidro fabricados pelo homem não pode ser precisamente situada nem geográfica nem cronologicamente, uma vez que as pesquisas arqueológicas continuam avançando e propiciando um maior conhecimento geral sobre vários aspectos, bem como lançando novas questões [*3*].

Tendo em vista que todos os vidros conhecidos eram à base de sílica, os primeiros fabricados pelo homem foram também vidros silicatos. Nos anos recentes, entretanto, a possibilidade de obtenção de um vasto número de vidros que não possuem a sílica como constituinte majoritário tem sido reconhecida. Dessa forma, as teorias mais recentes

enfatizam o controle da formação vítrea através da mudança no processamento do material e não no material constituinte em si [*2*].

Observa-se nos vidros uma extensa faixa de propriedades especiais não existentes em outros materiais de engenharia. Tal variabilidade tornou-os, atualmente, extremamente atraentes, tanto do ponto de vista científico quanto do tecnológico. Essa enorme variabilidade é explicada pelo fato desses materiais serem "soluções sólidas" de estrutura desordenada e poderem, portanto, aceitar monotonicamente quaisquer elementos químicos em sua estrutura.

Dentre os vidros mais conhecidos e estudados, podemos citar os vidros silicatos, fosfatos, germanatos e boratos. A *tabela 1* apresenta algumas das propriedades gerais encontradas em diversos vidros até então investigados na literatura.

Tabela 1 **– Algumas propriedades dos vidros óxidos conhecidos até o final do século XX *[4].***

PROPRIEDADES	CARACTERÍSTICAS
ÓPTICAS:	Isotrópicos Transparentes, opacos, coloridos Índice de refração: *1,2 - 2,2*
MECÂNICAS:	Duros, frágeis ($K_{Ic}<1Mpa.m^{1/2}$)
ELÉTRICAS:	Isolantes, condutores; $\sigma(T_d)=10^{-6}$ *a* 10^{-18} $(ohm.cm)^{-1}$
QUÍMICAS:	Resistentes a ácidos; solúveis em H_2O
TÉRMICAS:	Expansão: $0,3x10^{-6} - 30x10^{-6}\,^{o}C$ T_g: *150 a 1200* ^{o}C Metaestáveis: podem cristalizar-se → Vitro-cerâmicas
MATÉRIAS PRIMAS:	Abundantes; Contêm principalmente *O, Si, Al, Ca, Na, Mg*
PROCESSO:	Facilmente recicláveis

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

A combinação de transparência e dureza à temperatura ambiente, conjuntamente com suficiente resistência mecânica e excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes normais, torna os vidros indispensáveis para muitas aplicações da ciência e engenharia, tais como no envidraçamento de construções e veículos.

As aplicações industriais vão desde a fabricação de lâmpadas, instrumentos laboratoriais, soldas e seladores, tubos de televisores, vidros ópticos e fibras de vidro. Quanto ao aspecto científico-tecnológico, as aplicações são inúmeras, sobretudo em optoeletrônica. A incorporação de íons de terras raras numa variedade de vidros tem sido uma chave, nas últimas décadas, para o desenvolvimento de dispositivos ópticos baseados em materiais vítreos com elementos opticamente ativos, tais como amplificadores de fibras ópticas [*5*] e laseres de infravermelho [*6*].

1.2 – Vidros e íons de terras raras

Os vidros luminescentes têm servido de base para o desenvolvimento dos vidros com propriedades de amplificação luminosa ou vidros laser. O primeiro laser de vidro foi produzido em *1961* por Snitzer [*7*] a partir de uma composição de SiO_2, K_2O e BaO, dopada com Nd_2O_3. Desde então, este óxido tem sido utilizado por vários pesquisadores em diferentes matrizes vítreas, sendo geralmente incorporado em diversas porcentagens, compreendidas entre *0,5* e *10 (mol%)*. Para concentrações maiores, ocorre a redução da intensidade (quenching de luminescência) e do tempo da emissão radiativa [*7*].

Como característica geral, os espectros de emissão de íons de terras raras observados em materiais vítreos apresentam linhas largas em comparação àquelas observadas em cristais. Este efeito, conhecido como "alargamento não-homogêneo de linhas espectrais", se deve basicamente à existência de um grande número de sítios cristalográficos para o íon no meio amorfo. A configuração dos inúmeros espectros possíveis leva à observação experimental dessas linhas largas.

Os vidros laseres apresentam, em comparação aos cristais, a vantagem de poderem ser mais facilmente preparados e, economicamente, em condições mais favoráveis, com maiores dimensões, maior variedade de formas e maior reprodutibilidade. Outras características importantes são: a elevada transparência em uma ampla faixa espectral, a possibilidade de modificação das propriedades físicas e das propriedades de emissão radiativa mediante múltiplas variações de composição. Em contrapartida, devem ser preparadas sob rigorosas condições de preparação, necessárias para à obtenção de uma elevada homogeneidade física e química, com alta pureza. As variações de índice de refração devem ser mínimas e deve-se assegurar a ausência de elementos que apresentam absorção óptica no mesmo intervalo espectral em que haja a emissão laser. Por exemplo: nos vidros dopados com íons de neodímio, não deve haver a presença de íons ferrosos, cuja intensa banda de absorção a $1,1\ \mu m$ diminuiria consideravelmente a eficiência da emissão a $1,06\ \mu m$. Pela mesma razão, deve-se evitar a presença de óxidos de cobre, cobalto e níquel.

Os vidros laseres são utilizados em diversas aplicações. Laseres são importantes por sua radiação luminosa monocromática; porque são úteis no campo óptico para realização de medidas de interferência e espectrofotometria; e, pela sua coerência, têm servido de base para o desenvolvimento da holografia; bem como por sua elevada energia que, emitida em

forma de pulsos, pode alcançar valores da ordem de 10^6 *J*. Suas aplicações são inúmeras, tais como microcirurgia, tecnologia nuclear, metalurgia e comunicação óptica.

Embora o íon de neodímio seja amplamente investigado como íon laser tanto em vidros como em cristais, dentre os materiais vítreos, os vidros fosfatos são os mais utilizados como meio para ganho laser [*6*]. Um número limitado de trabalhos referentes a vidros boratos pode ser encontrado na literatura.

Recentemente, as propriedades ópticas de íons Nd^{3+} foram investigadas em vidros boratos alcalinos visando a aplicação como matrizes laseres. No sistema xNa_2O–$(30-x)K_2O$–$69.5B_2O_3$–$0.5Nd_2O_3$ *(mol%)*, o espectro de absorção e de fluorescência foi estudado em função da composição da matriz vítrea [*8*].

A influência da concentração de Nd^{3+} nas propriedades de absorção óptica e luminescentes foi estudada em vidros do sistema $80\ H_3BO_3$–$(20-x)K_2CO_3$–xNd_2O_3. De acordo com os autores, uma pequena mudança no ambiente local do íon Nd^{3+} foi observada para diferentes concentrações de óxido de neodímio [*9*].

Apesar de existirem diversas aplicações para vidros contendo de pequenas a moderadas concentrações de íons de terras raras *($\leq$ 10 mol%)*, incluindo, além de laseres, sensores, vidros resistentes a radiação, dentre outras aplicações baseadas no comportamento óptico e magnético desses íons, vidros contendo elevadas concentrações de terras raras vêm sendo utilizados para a produção de células de Faraday [*10*].

Vidros com propriedades singulares podem ser produzidos em sistemas ternários contendo elevadas concentrações de óxidos de terras raras, alumina ou óxido de gálio, e um formador vítreo, tais como sílica [*10*], óxido de germânio [*11*] ou óxido de boro [*12*]. Vidros similares, nos quais o óxido de terra rara é substituído pelo óxido de ítrio, que atua como "pseudo terra rara", podem ser obtidos nos mesmos sistemas [*13*]. Esses vidros

possuem, excepcionalmente, valores elevados de temperatura de transição vítrea, são extremamente duráveis em água e são muito duros, com alta resistência a riscos [*2-3*].

Dentre esses sistemas, pode-se citar o Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. *Spess e Shelby* [*12*] determinaram uma pequena região de formação vítrea para esse sistema, sendo que um número relativamente pequeno de composições foi estudado. Apesar do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* ser amplamente estudado devido às suas propriedades de óptica não linear e, principalmente, devido às emissões laseres em *1,34* e *1,06* μm [*14*], apenas o trabalho pioneiro de *Spess e Shelby* [*12*] relata o estudo de vidros desse sistema.

1.3 – Objetivos do trabalho

O trabalho desenvolvido teve como principal objetivo preparar e estudar algumas propriedades de vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 a partir de composições ricas em Nd_2O_3. As composições foram escolhidas de forma a manter uma proximidade com as anteriormente relatadas por *Spess e Shelby* [*12*] a fim de se determinar a formação vítrea de composições ainda não preparadas e de se entender o diagrama anteriormente relatado. Para tanto, os precursores utilizados, assim como o método de processamento, sofreram variações a fim de se determinar as condições mais favoráveis para a obtenção dos vidros. O interesse principal foi a obtenção de um vidro com a mesma estequiometria do cristal Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 *(NAB)* e/ou que mantivesse a mesma razão entre os átomos $Al/Nd = 3$ do cristal, visando a futuras investigações das propriedades ópticas, tais como o desempenho para matriz laser.

A caracterização das amostras foi efetuada por meio de análise térmica diferencial (*ATD*), difratometria de raios X (*DRX*), absorção óptica, análise de composição e medidas de densidade.

1.4 – Referências bibliográficas

[1] NAVARRO, J.M.F. El vidro: Constitución, Fabricación, Propriedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Instituto de Cerámica Y Vidro. Madri, 1985.

[2] J.E. Shelby. Introduction to glass science and technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

[3] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, ed. Materials science and technology: a comprehensive treatment. VCH, Weinheim, 1991 (Vol. 9: Glasses and amorphous materials).

[4] REVISTA DA PESQUISA & PÓS-GRADUAÇÃO. Ano 1 vol.1 n.1 Jan./Jun. 1999. São Carlos.

[5] S. Tanabe, T. Hanada. Local structure and 1,5 μm quantum efficiency of erbium doped glasses for optical amplifiers. J. Non-Cryst. Solids 196 (1996) 101.

[6] J.H. Campbel, T.I. Suratwala. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 318.

[7] SHELBY, J. E., Rare Elements in Glasses. Key engineering Materials. Volumes *94-95 (1954)*. Trans Tech Publications.

[8] J.T. Kohli, J.E. Shelby. Magneto optical properties of rare-earth aluminosilicate glasses. Phys. Chem. Glasses 32(3) (1991) 109.

[9] J.T. Kohli, J.E. Shelby. Rare-earth aluminogermanate glasses. J. Am. Ceram. Soc. 74(5) (1991) 1031.

[10] I.N. Chakraborty, H.L. Rutz, D.E. Day. Glass formation, properties and structure of Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 glasses. J. Non-Cryst. Solids 84 (1986) 86.

[11] K.A. Murphy, J.E. Shelby. Formation and properties of samarium aluminium/gallium borate glasses. Phys. Chem. Glasses 44(5) (2003) 325.

[12] M.S. Spess, J.E. Shelby. Formation and properties of neodymium aluminoborate glasses. Phys. Chem Glasses 33(3) (1992) 87.

[13] G.A. Kumar, P.R. Biju, N.V. Unnikrishnan. Evaluation of spectral parameters of Nd^{3+} ion in borate glasses. Part 2. Judd-Ofelt parameters. Phys. Chem. Glasses 40(4) (1999) 219.

[14] JAQUE D. *et al*, "Optical characterization and laser gain modeling of a $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* microchip laser crystal". Journal of Applied Physics, **90** 561 (2001).

Capítulo 2 – VIDROS E O SISTEMA Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.

2.1 – Vidros: definição

O vidro é um sólido amorfo. Um material é dito amorfo quando não apresenta simetria translacional de longo alcance, ou seja, quando não há regularidade no arranjo de seus grupos moleculares numa escala poucas vezes maior do que o tamanho desses grupos. Por exemplo: a distância média entre os átomos de silício na sílica vítrea (SiO_2) está em torno de *3,6 Å*, não havendo ordem entre esses átomos à distâncias maiores que aproximadamente *10 Å* [*1-2*].

Não há uma definição do estado vítreo que seja aceita de forma unânime pelos pesquisadores. Vidros podem ser definidos como materiais formados pelo resfriamento a partir do estado líquido, que se torna relativamente rígido através do aumento progressivo da viscosidade [*3*]. Apesar do resfriamento de um material fundido ser a forma mais comum e tradicional de preparação de vidros, existem outras técnicas de obtenção desses materiais tais como deposição de vapor físico ou químico, processo sol-gel e bombardeamento iônico [*4*]. Da mesma forma, a formação vítrea não é uma exclusividade dos materiais inorgânicos e não metálicos, uma vez que existe um vasto número de vidros orgânicos e metálicos.

Existem duas importantes características que são comuns a todos os vidros [*6*]:

(i) Um arranjo atômico periódico e de longo alcance não é observado;

(ii) Existe um comportamento dependente do tempo conhecido como transição vítrea.

Tradicionalmente o fenômeno da transição vítrea é discutido com base no diagrama de volume específico ou entalpia em função da temperatura. Visto que a entalpia e o volume específico se comportam de maneira similar, a escolha da grandeza física pode ser arbitrária.

Como pode ser observado na *figura 2.1a*, partindo-se de um material no estado líquido, a uma temperatura acima da temperatura de fusão (T_m), o material é gradativamente resfriado até atingir T_m. Neste ponto, podem ocorrer dois processos: o material pode cristalizar-se, havendo então uma descontinuidade no volume específico (devido à formação de um arranjo periódico de longo alcance); ou o material passa para um estado de líquido super resfriado, no qual a taxa de contração do volume mantém-se igual à do líquido inicial.

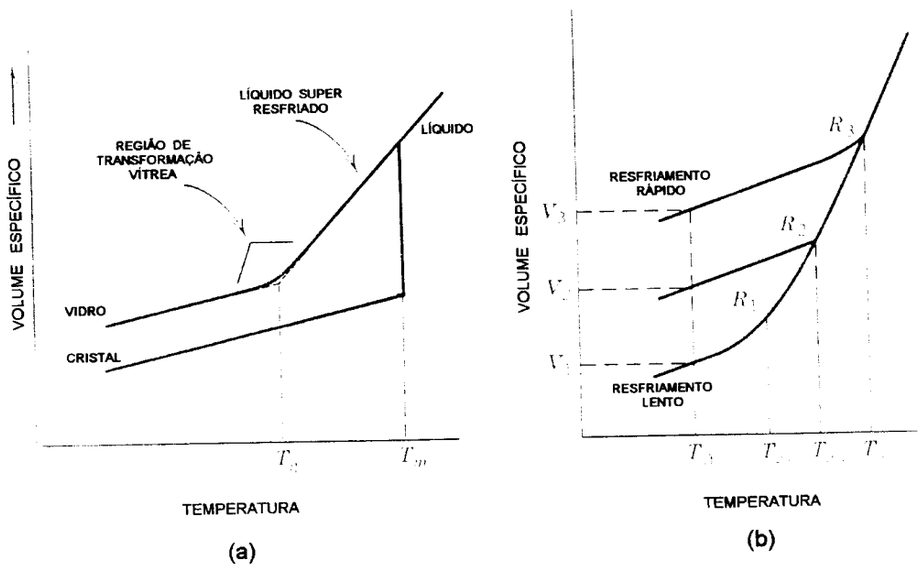


Figura 2.1: (a)* Variação do volume específico com a temperatura para as fases líquida, cristalina e vítrea. (b) Variação na T_g e no volume específico do vidro em função da taxa de resfriamento *R (Chiang et. al. [4])

O resfriamento do líquido provoca um aumento na viscosidade do material, de forma a atingir um valor tão elevado que a estrutura do líquido mantém-se fixa e a viscosidade torna-se então independente da temperatura (líquido "congelado") [6].

A região de temperatura situada entre os limites onde o volume específico é aquele de um líquido em equilíbrio e do líquido "congelado" é denominada de *região de transformação vítrea*. A partir dessa região de temperatura, o líquido "congelado" é um vidro.

O termo *temperatura de transformação vítrea* ou *temperatura de transição vítrea* (T_g) é comum de ser utilizado, apesar de tratar-se de uma *região de transformação vítrea*. A T_g não possui um valor exato pois depende da história térmica do vidro (*figura 2.1b*). O resfriamento a taxas mais rápidas estabiliza a estrutura em valores mais elevados de T_g e volume específico, enquanto que taxas mais lentas resultam num vidro mais denso com valor inferior de T_g [4].

Dessa forma, Shelby [6] define vidro como sendo "um sólido amorfo que apresenta completa ausência de periodicidade estrutural de longo alcance e que exibe uma região com comportamento de transformação vítrea".

2.2 – Vidros boratos

O boro é um íon trivalente positivo, sendo o óxido de boro (B_2O_3) um formador vítreo. O primeiro modelo da estrutura do B_2O_3 vítreo foi proposto por Zachariasen [7]. Segundo este modelo, a estrutura do B_2O_3 vítreo é constituída por unidades estruturais $(BO_3)^{-3}$ orientadas aleatoriamente no espaço e interconectadas pelos três vértices formando

uma rede tridimensional e contínua. Goubeau e Keller [*8*] propuseram a existência de unidades estruturais do tipo anel de boroxol $(B_3O_6)^{-3}$ em vidro de composição B_2O_3. Este anel é composto por três unidades $(BO_3)^{-3}$ interconectadas pelos vértices formando um anel hexagonal plano. Nesse modelo a rede é aleatória e contínua. Na *figura 2.1* temos a representação bidimensional das estruturas do composto de B_2O_3 vítreo segundo os modelos propostos por *Zachariasen* e *Goubeau & Keller*.

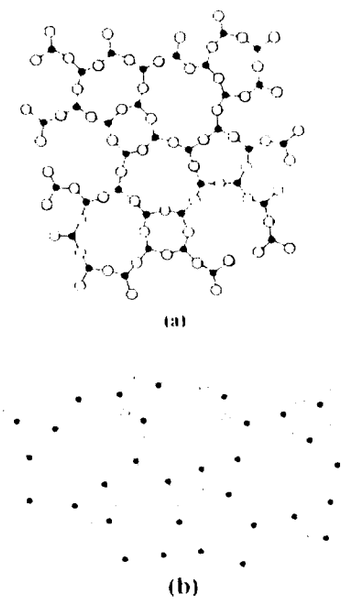


***Figura 2.2* – Representação bidimensional da estrutura vítrea do B_2O_3. (a) modelo proposto por *Zachariasen [7]*. (b) modelo proposto por *Goubeau* e *Keller [8]*.**

2.3 – Vidros boratos com terra raras

Alguns estudos de sistemas vítreos binários, compostos de borato de terras raras, têm apresentado algumas regiões de imiscibilidade [*9-10*]. A adição de alumina a esses vidros

tem sido utilizada para eliminar essa separação de fases e aumentar a região de formação vítrea de vidros homogêneos [*11*].

A região de imiscibilidade dos sistemas binários de boratos de terras raras vão de pequenas concentrações *(< 0,5 mol%)* de óxidos terras raras até *32 mol%* destes óxidos. A extensão dessa imiscibilidade aumenta quando o número atômico do terra rara presente aumenta [*11*]. Composições de vidros boratos binários que contêm menor quantidade de óxido de terra rara separam-se em duas camadas líquidas no cadinho ao serem fundidas. Uma das camadas é transparente e deposita-se no fundo do cadinho. A outra camada, de menor densidade, é translúcida e deposita-se na parte superior. Análises de composição mostraram que a camada de menor densidade continha menos que *1 mol%* de óxido de terra rara [*11*]. Medidas de composição e propriedades das duas camadas dentro do intervalo de imiscibilidade revelam que as composições são essencialmente distintas uma da outra. A adição de alumina ou óxido de gálio ao material fundido de borato e terra rara impede radicalmente a tendência à separação de fases e aumenta a região de formação vítrea [*11*].

A estrutura de vidros boratos ternários de terras raras foi estudada por Chakraborty et al. [*12*] por meio do sistema ternário Y_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3, utilizando o Y_2O_3 como um óxido de terra rara modelo. De acordo com os autores, a estrutura desses vidros no intervalo de composição de metaborato consiste de cadeias de $(B_3O_6)_\infty$ similares aos compostos cristalinos. Estas cadeias são compostas por unidades estruturais triangulares - BO_3 e tetraédricas - BO_4, na razão 2 para 1. Cada tetraedro BO_4 é ligado a quatro unidades BO_3, as quais estão ligadas entre si formando uma cadeia infinita.

Essas cadeias são interconectadas por íons de terras raras, que estão situados em poliedros distorcidos de oxigênio de dez vértices, formando uma rede tridimensional [*13*]. A

estabilidade desses vidros é determinada pela distância da ligação *O—O* entre cadeias adjacentes infinitas, abaixo da temperatura de "liquidus" [14].

2.4 - Neodímio (Nd)

Neodímio trivalente (Nd^{3+}) é o íon laser mais utilizado em dispositivos laseres do estado sólido e vem sendo utilizado em diversas matrizes vítreas e cristalinas. Pode operar tanto como laser pulsado ou contínuo (*cw*), com uma acentuada linha de emissão. O comprimento de onda de emissão mais comum opera em *1,06 μm*, mas existem várias transições possíveis na região espectral do infravermelho próximo e ultravioleta. Quando dopados com óxido de neodímio, vidros adquirem uma coloração púrpura. Para elevadas concentrações, ou em vidros espessos, pode ser observada uma coloração predominantemente violeta com tom avermelhado, e em camadas mais finas, um tom azul.

O espectro de absorção óptica dos vidros que contêm Nd_2O_3 apresenta numerosas e estreitas bandas muito próximas. A banda situada a *590 nm* coincide precisamente com a linha *D* do espectro de emissão do sódio. Isso faz com que esses vidros sejam excelentes filtros absorvedores da luz amarela do sódio. Por esta razão, são também empregados em óculos de proteção para soldadores e vidreiros, e como filtros para acentuar a diferença entre o verde e o vermelho em sinalizadores marítimos.

A *tabela 2.1* apresenta os comprimentos de onda observados nas transições dos íons Nd^{+3} em vidros silicatos a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$.

Tabela 2.1 - Comprimento de onda, níveis de energia de absorção do $Nd^{+3}(f^3)$ em vidros silicatos.

Comprimento de onda (nm)	Freqüência (cm^{-1})	Nível de energia
2500	4000	$^4I_{13/2}$
1630	6130	$^4I_{15/2}$
885	11300	$^3F_{3/2}$
813	12300	$^4F_{5/2}$
744	13450	$^4F_{7/2}$
692	14460	$^4F_{9/2}$
588	17000	$^2G_{5/2}$
575	17350	$^2G_{7/2}$
537	18620	$^2K_{13/2}$
517	19340	$^4G_{9/2}$
433	23100	$^2P_{1/2}$
350	28600	^4D

2.5 – O sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3

Alguns trabalhos na literatura referem-se ao sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, nos quais são apresentados o diagrama de fases e o diagrama de formação vítrea para esse sistema.

Yangyang Ji et al [*16*] estudaram este sistema por dois métodos de síntese e construíram um diagrama de fases cristalizadas, obtidas a partir de diferentes composições e combinações de compostos binários. O primeiro método consistiu em utilizar os compostos binários NdB_3O_6, $NdBO_3$, $NdAlO_3$, $Al_4B_2O_9$, dentre outros, como materiais precursores. No segundo método, os óxidos Al_2O_3, B_2O_3 e Nd_2O_3 são utilizados diretamente na síntese dos materiais.

No sistema binário B_2O_3-Al_2O_3 foram identificados dois compostos binários: $Al_4B_2O_9$ e $Al_9B_4O_{33}$. O $Al_4B_2O_9$ dissolve-se facilmente na atmosfera. Medidas de *termogravimetria* mostraram que a perda de massa desse composto é de *8,6 %* a partir de uma temperatura de

aproximadamente de *160 °C*. Para o sistema binário Nd_2O_3-Al_2O_3 foi sintetizado somente o composto $NdAlO_3$. Já no sistema $NdBO_3$-Nd_2O_3 foi observado um composto binário, o $Nd_4B_2O_9$ que possui ponto de fusão de *(1295 ± 5) °C*. O $Nd_4B_2O_9$ forma um eutético com o $NdBO_3$ e Nd_2O_3 em *(1210 ± 5) °C* e *(1235 ± 5) °C*, respectivamente.

No sistema ternário Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, foi observado apenas o $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* como composto ternário. A fusão do *NAB* foi medida por análise térmica diferencial *(ATD)* e o valor determinado foi de *(1150 ± 5) °C*. Na *figura 2.2* é apresentado o diagrama de fases que são encontradas nas nove regiões definidas a partir da combinação dos compostos.

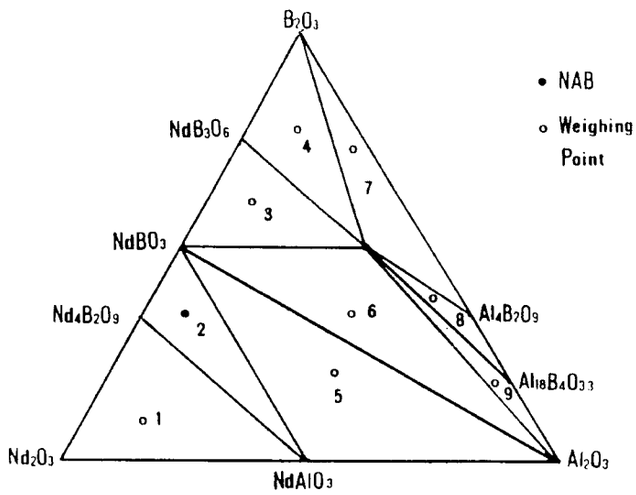


Figura 2.3* – Diagrama de fases do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. *(1) Nd_2O_3 + $NdAlO_3$ + $Nd_4B_2O_9$, (2) $NdBO_3$ + $Nd_4B_2O_9$ + $NdAlO_3$, (3) $NdBO_3$ + NdB_3O_6 + NAB, (4) B_2O_3 + NdB_3O_6 + NAB, (5) $NdAlO_3$ + Al_2O_3 + $NdBO_3$, (6) $NdBO_3$ + Al_2O_3 + NAB, (7) B_2O_3 + NAB + $Al_4B_2O_9$, (8) $Al_{18}B_4O_{33}$ + NAB + $Al_4B_2O_9$, (9) Al_2O_3 + NAB + $Al_{18}B_4O_{33}$. [16]

A região de formação vítrea para o sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 foi estudada por *Spess* e *Shelby* [*15*]. A composição estequiométrica binária de borato de neodímio e a composição com 15 mol% de neodímio apresentaram separação de fases. A separação ocorreu em duas camadas distintas, sendo mais evidente na composição binária. Ocorreu a formação de uma

camada delgada com aspecto branco leitoso, rica em B_2O_3, na superfície do material, enquanto que no volume do vidro foi observada uma fase transparente de cor violeta rica em Nd_2O_3. Foi verificado que a adição de 5 mol% de alumina foi suficiente para impedir a separação de fases, permitindo a obtenção de vidros opticamente homogêneos. A *figura 2.4* apresenta o triângulo de formação vítrea obtido para o sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 por *Spess e Shelby [15].*

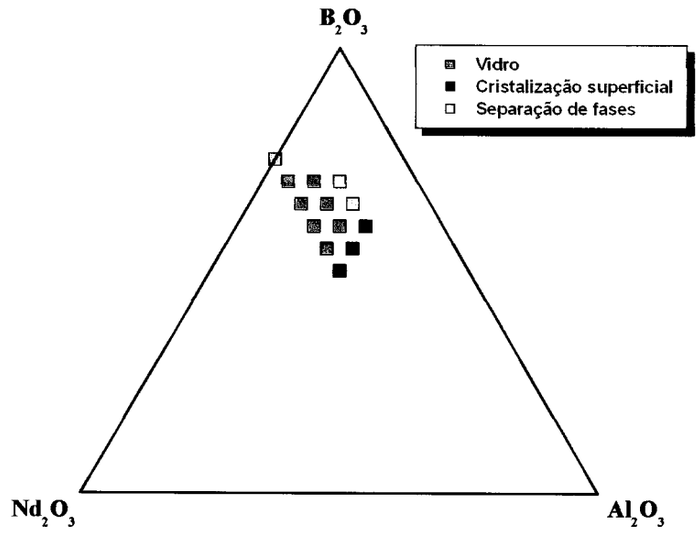


Figura 2.4* – Região de formação vítrea no sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. *[15]

2.6 – O cristal NAB: aluminoborato de neodímio

O cristal de aluminoborato de neodímio $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)*, foi primeiramente produzido em 1974 e, desde então, tem sido amplamente estudado por possuir diversas características interessantes, tais como baixo limiar laser, elevado ganho, saída polarizada

linearmente, feixe pouco divergente, alta concentração de Nd^{3+}, dentre outras. Apesar disso, é extremamente difícil crescer cristais com alta qualidade óptica e, ao mesmo tempo, grandes o suficiente para se produzir um bastão laser [*17*]. Cristais dopados com neodímio têm demonstrado ser excelentes para o bombeio com laser de diodo devido ao seu intenso pico de absorção próximo de *800 nm*, onde a maioria dos laseres de diodo comercial emitem, tal como o $AsGa_{1-x}Al_x$ [*18-19*]. Recentemente, experimentos para a obtenção de laseres com saída contínua (cw) em *1,06 μm* e *1,34 μm* a partir de cristais de NAB têm revelado que esse sistema é um candidato bastante promissor para laseres de microcavidade [*19-20*].

2.7 – Referências Bibliográficas

[1] A. Paul. Chemistry of glasses. 2ª ed. London, Chapman & Hall, 1990.

[2] R.T. Doremus. Glass science. 2 ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1994.

[3] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, ed. Materials science and technology: a comprehensive treatment. VCH, Weinheim, 1991 (Vol. 9: Glasses and amorphous materials).

[4] Y.T. Chiang, D.P. Birnie, W.D. Kingery. Physical ceramics. New York, John Wiley & Sons, 1997.

[5] J. Madarász, E. Beregi, J. Sxtatisz, I. Földvári and G. Pokol; Thermal Analysis and Calorimetry, **64** 1059-1065 (2001).

[6] J.E. Shelby. Introduction to glass science and technology. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1997.

[7] ZACHARIAZEN, W. H., The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, V. 54, p. 3841-3851, 1932.

[8] Feitosa, C. A. C., Síntese, Cristalização e caracterização de vidros do sistema *TiO_2-BaO-B_2O_3*. Tese de doutorado apresentada ao IFSC/USP (*2004*).

[9] Chakraborty, I. N., Shelby, J. E. & Condrate, R. A. (1984). J. Am. Ceram. Soc. **67** (12), 782.

[10] Chakraborty, I. N., Day, D. E., Lapp, J. C. & Shelby, J. E. (1985). J. Am. Ceram. Soc. **68** (7), 368.

[11] SHELBY, J. E., Rare Elements in Glasses. Key engineering Materials. Volumes *94-95 (1954)*. Trans Tech Publications.

[12] Chakraborty, I. N.; Rutz, H. L.; Day, D. E.: Glass formation, properties and structure of *Y_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3* glasses. J. Non-Cryst. Solids **84** (1986) p. 86-92.

[13] Chakraborty, I. N.; Day, D. E.; Lapp, J. C. et al.: Structure-property relations in lanthanide borate glasses. J. Am. Cer. Soc. **68** (1985) n° 7, p. 368-371.

[14] Chakraborty, I. N.; Day, D. E.: Effect of R3+ ions on the structure and properties of lanthanum borate glasses. J. Am. Cer. Soc. **68** (1985) n° 12, p. 641-645.

[15] M. S. Spess & J. E. Shelby; Formation and Properties of neodymium aluminoborate glasses. Phys. and Chem. of Glasses **33** *N° 3* June *1992*.

[16] Yangyang Ji, Jingkui Liang, Zhan Chen and Sishen Xie; J. Am. Ceram. Soc., **74** [2] 444-46 (1991).

[17] D. Xue and S. Zhang†, J. Phys.: Condens. Matter **8** 1949-1956 (1996).

[18] HENDERSON B. and IMBUSCH G.F., Optical Spectroscopy of Inorganic Solids (Oxford Science, Oxford, 1989).

[19] JAQUE D. *et al*, "Optical characterization and laser gain modeling of a *$NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)* microchip laser crystal". Journal of Applied Physics **90** 561 (2001).

[20] D. Jaque, O. Enguita, J. García Solé, A. D. Jiang, and Z.D. Luo, Appl. Phys. Lett. **76**, 2176 (2000).

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – INTRODUÇÃO

Nesta etapa serão apresentados os métodos de preparação das amostras em pó com a composição do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)* e dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. Serão também descritas todas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. A metodologia adotada na preparação dos vidros foi de utilizar-se o método convencional de fusão em forno resistivo e a técnica de fusão a laser LHPG (Laser Heated Pedestal Growth), com o intuito de submeter o material fundido a uma taxa de resfriamento mais elevada ("quenching").

3.2 – MATERIAIS

3.2.1 – Os precursores

Com o intuito de se obter os vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 por diferentes técnicas de fusão, as composições dos compostos foram preparadas a partir dos óxidos de neodímio, alumínio e boro, cujas características são apresentadas na *tabela 3.1*.

***Tabela 3.1* – Algumas características dos óxidos constituintes do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.**

	Marca	Pureza (%)	Ponto de fusão (°C)
Nd_2O_3	*Merck*	*≥ 99*	*2275*
Al_2O_3	*Alfa Aesar*	*99,997*	*2045*
*B_2O_3	*Suprapur*	*99,8*	*450*

**** Foi preparado vidro de B_2O_3 devido à sua higroscopicidade.***

Para o B_2O_3, foi preparado um vidro deste composto para utilização como material precursor na preparação das amostras em pós e dos vidros. O material foi fundido em cadinho de platina num forno resistivo à temperatura de *1100 °C* por *3h* e, em seguida, foi vertido em molde de latão, obtendo-se, assim, o vidro de B_2O_3.

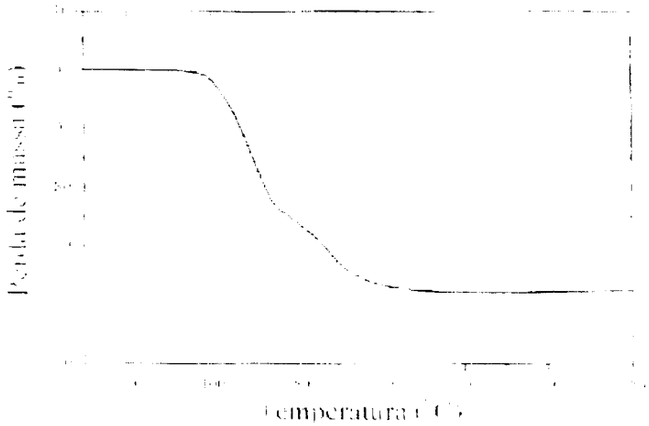


Figura 3.1* – Curva de Termogravimetria do reagente comercial B_2O_3 (*Suprapur, 99,8%*) *[2]

O vidro de B_2O_3 foi armazenado num dissecador a fim de mantê-lo livre de umidade. O precursor B_2O_3 utilizado apresentou uma quantidade aproximada de 40% em massa de água como mostrado na curva de TG apresentada na *figura 3.1*. O objetivo do procedimento adotado, ou seja, a fusão do B_2O_3 para a formação do vidro, foi de remover a

maior parte da água presente no precursor, possibilitando assim a obtenção das composições na estequiometria desejada [*2*].

3.2.2 – Preparação da amostra em pó do $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)

O objetivo aqui foi de preparar e estudar as propriedades térmicas e de cristalização do pó com a composição do cristal *NAB (12,5 mol% Nd_2O_3 – 37,5 mol% Al_2O_3 – 50 mol% B_2O_3)* através das técnicas de Análise Térmica Diferencial (*ATD*) e Difratometria de raios *X*. As medidas foram efetuadas para a amostra em pó, apenas homogeneizada mecanicamente e sem qualquer tipo de tratamento térmico, e para a amostra homogeneizada e calcinada. A *figura 3.2* apresenta a rampa de aquecimento utilizada na preparação do pó calcinado de *NAB*.

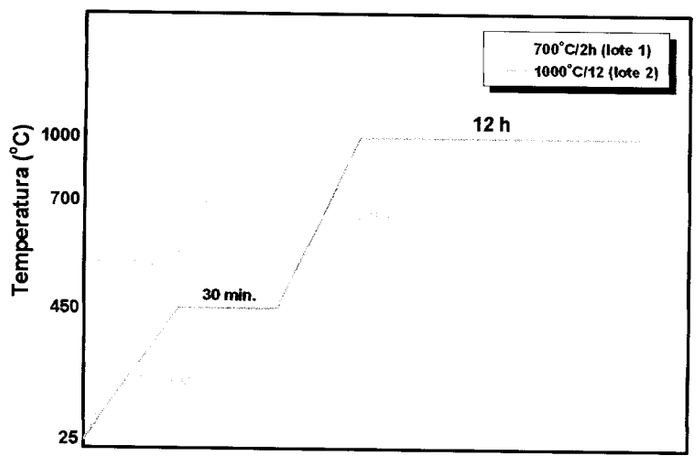


***Figura 3.2* - Rampa de aquecimento utilizada na calcinação do pó dos óxidos da composição *NAB*.**

No processo de calcinação foram preparados dois lotes da composição *NAB* com condições diferentes de aquecimento. O *lote 1* foi submetido à uma temperatura de *700 °C*

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

por um tempo de *2* horas . Já o *lote 2* foi tratado à temperatura de *1000 °C* por um tempo de *12* horas. Para ambos os casos, foram utilizados cadinhos de zircônia e forno resistivo *(EDG equipamentos; F-1700 °C)*. Dessa forma, foi possível verificar se obteríamos diferentes resultados para as propriedades térmicas e fases cristalizadas em função das condições de tratamento térmico adotadas.

3.3 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS VIDROS

3.3.1 – OS VIDROS DO SISTEMA Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3

Nesta etapa foram preparados cinco vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. A *tabela 3.2* apresenta as condições adotadas na síntese dos vidros.

Tabela 3.2 – **Condições de produção dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3.**

Vidro	*COMPOSIÇÃO (mol%)* (% Nd_2O_3; % Al_2O_3; % B_2O_3)	*Massa (g)*	*TEMP. (°C)*	*TEMPO (min.)*
(NAB51580)	*(5; 15; 80)*	*20*	*1400*	*20*
(NAB136)	*(10; 30; 60)*	*30*	*1500*	*40*
(NAB)	*(12,5; 37,5; 50)*	*10*	*1450*	*20*
(NAB152560)	*(15; 25; 60)*	*30*	*1480*	*40*
(NAB226)	*(20; 20; 60)*	*30*	*1450*	*40*

Para todos os vidros preparados, foi empregada a técnica de fusão/moldagem convencional em forno resistivo, com atmosfera aberta, utilizando-se um cadinho de

Platina-5%Au. Os vidros foram vertidos em molde de latão à temperatura ambiente, e recozidos à uma temperatura de *600 °C* por um período de aproximadamente *12 horas*.

3.3.2 – Fusão a Laser - LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)

Como um método de preparação alternativo, outra técnica de fusão, comumente utilizada no crescimento de fibras cristalinas e vítreas, foi utilizada na síntese de uma das composições. O objetivo de utilizar-se a técnica de *LHPG* (*Laser Heated Pedestal Growth*) foi de obter-se fibras vítreas de $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)*. Os nutrientes, que são os pós misturados e que passaram pelo processo de extrusão, foram preparados utilizando-se *PVB* (*Poli-vinil butiral*) como ligante. A utilização do *PVB* propicia uma maior adesão dos pós durante o processo de extrusão.

A técnica consiste em incidir sobre um nutriente (matéria-prima extrudada em forma cilíndrica) um feixe de laser de CO_2 (contínuo, com potência entre *0* e *100 W*) altamente focalizado, com a finalidade de realizar-se uma fusão controlada do material. A solidificação processa-se pela translação ascendente e simultânea de uma fibra e um nutriente, com velocidades que podem ser diferentes ou não, e com a zona de fusão posicionada entre eles.

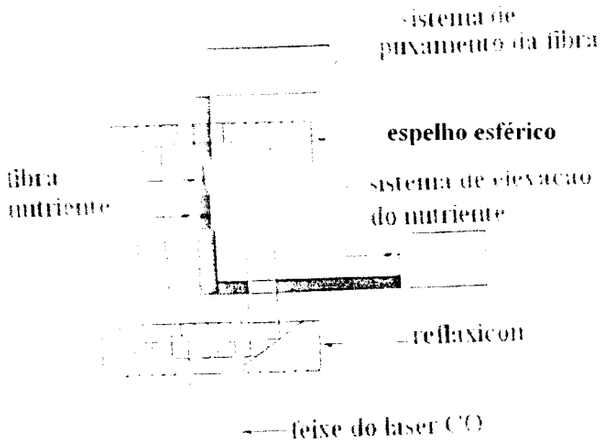


***Figura 3.3* – Diagrama esquemático do sistema *LHPG* para preparação de fibras [3].**

Esta técnica permite a preparação de fibras cristalinas e vítreas. Na *figura 3.3*, podemos observar que o laser, ao penetrar na câmara de preparação, incide sobre um sistema de focalização óptica cuja função é originar um feixe altamente concentrado sobre o nutriente. O sistema de focalização é composto de um "reflaxicon" (dois cones de cobre acoplados e espelhados com alumínio e cromo), cuja função é transformar o feixe do laser em uma "casca cilíndrica" que, finalmente, incidirá sobre um espelho esférico.

No processo de formação de fibras, vítreas ou cristalinas, utilizando-se a técnica de *LHPG*, leva-se em consideração a conservação da massa, a estabilidade da forma e a conservação da energia. É possível preparar-se fibras com diâmetros que variam entre *0,1* e *1,7 mm*, possuindo alguns centímetros de comprimento [*3*].

3.4 – TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 – Análise térmica diferencial (ATD)

Análise térmica diferencial *(ATD)* é uma técnica na qual a temperatura de uma amostra, comparada com a temperatura de um material termicamente inerte, é registrada como função da temperatura da amostra (material inerte) ou do forno, quando aquecida ou resfriada a uma taxa uniforme. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições de entalpia endotérmicas ou exotérmicas, ou reações causadas pelas mudanças de fase, fusão, cristalização, ebulição, sublimação e vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, oxidação e outras reações químicas. Geralmente, mudanças de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeito endotérmico, enquanto cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeito exotérmico.

Neste método, pequenas mudanças de temperatura são facilmente detectadas enquanto a área do pico é proporcional à variação de entalpia $(\pm\Delta H)$ e à massa da amostra. O número, forma e posição de vários picos endotérmicos e exotérmicos com relação à temperatura podem ser usados para identificações qualitativas da substância sob investigação. A técnica também é utilizada para determinação semiquantitativa ou, em alguns casos, quantitativa da reação de calor, desde que a área sob o pico seja proporcional à mudança de calor envolvida *[4]*.

A estrutura de um sistema de análise térmica clássico é ilustrada na *figura 3.4*. O recipiente montado para a amostra é colocado no centro do forno. Um cadinho é preenchido com a amostra e o outro com o material de referência inerte, tal como *α-alumina*.

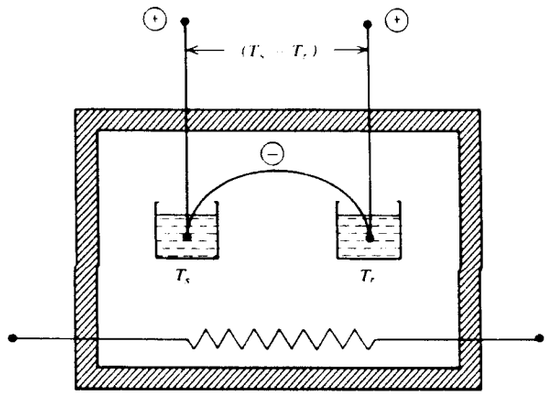


***Figura 3.4* – Diagrama esquemático da estrutura de um sistema de *ATD* clássico.**

O material de referência utilizado em análise térmica é uma substância termicamente inerte que não exibe mudança de fase durante a variação de temperatura do experimento. Termopares colocados em cada cadinho medem a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, sendo que a temperatura do forno é controlada por computador. O sinal elétrico do termopar é da ordem de milivolts.

Quando o recipiente montado para a amostra é aquecido a uma taxa programada, as temperaturas da amostra e do material de referência aumentam uniformemente. A temperatura do forno é registrada como função do tempo. Se a amostra sofre uma mudança de fase, energia é absorvida ou liberada, e a diferença de temperatura da amostra e da referência (ΔT) é detectada.

A curva de *ATD* é construída a partir da diferença de temperatura em função da temperatura (modo de varredura) ou do tempo (modo isotérmico). Durante a transição de fase, a rampa de temperatura programada não pode ser mantida devido ao calor absorvido ou liberado pela amostra.

As posições, a forma e o número de picos são utilizados com o propósito de identificar-se qualitativamente uma substância, enquanto que as áreas sob os picos, visto que estão relacionadas com a entalpia de reação, são utilizadas para a estimativa quantitativa de reações de substâncias.

Na caracterização de vidros, importantes propriedades térmicas tais como temperatura de transição vítrea *(T_g)*, temperatura de cristalização *(T_x)*, temperatura de pico de cristalização *(T_{px})* e temperatura de fusão *(T_f)* podem ser extraídas a partir da técnica *ATD*. Uma curva típica de *ATD* é ilustrada na *figura 3.5*. Três tipos de transições são mostradas: (I) transição de segunda ordem no qual é detectada uma variação na linha de base, que pode indicar a temperatura do fenômeno conhecido como transição vítrea; (II) um pico exotérmico causado pela formação ou mudança de fase cristalina; (III) um pico endotérmico causado por um processo de fusão.

O equipamento utilizado para as medidas de *ATD* e *TG* foi um *STA 409 / Netzsch*. Estas medidas foram efetuadas simultaneamente de forma a correlacionar os efeitos observados em ambas as curvas. Para todas as amostras medidas foi utilizada uma taxa de aquecimento de *10 °C/min* em atmosfera com fluxo de ar.

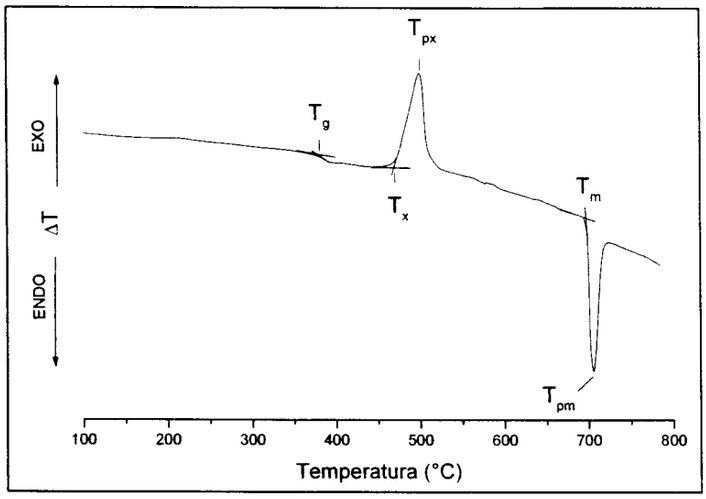


Figura 3.5 **– Curva de Análise Térmica Diferencial (*ATD*) típica para um vidro onde T_g é temperatura de transição vítrea; T_x é a temperatura de início de cristalização; T_{px} é a temperatura de pico da curva de cristalização; T_m é a temperatura que caracteriza o início da fusão e T_{pm} é a temperatura de pico da curva da reação endotérmica.**

A *tabela 3.3* apresenta os fenômenos físicos e químicos comumente observados em diversos materiais por meio das curvas de *ATD*.

Tabela 3.3 **- Princípio físico-químico de curvas de *ATD* e *DSC*. *[4-5]***

Fenômeno	*Variação de entalpia*	
	Endotérmica	***Exotérmica***
Físico		
Transição cristalina	x	x
Fusão	x	
Vaporização	x	
Sublimação	x	
Adsorção		x
Absorção	x	
Ponto de transição Curie	x	
Transição vítrea	***Mudança na linha de base, não há picos.***	
Transição líquido cristal	x	
Transição de capacidade de calor	***Mudança na linha de base, não há picos.***	
Químico		
Absorção química		x

Desidratação	x	
Decomposição	x	x
Degradação de oxigênio		x
Fenômeno	***Variação de entalpia***	
	Endotérmica	***Exotérmica***
Oxidação em gases atmosféricos		x
Redução em gases atmosféricos	x	
Reação redox	x	x
Reação do estado sólido	x	x
Combustão		x
Polimerização		x
Pré-secamento (resinas)		x

3.4.2 – Termogravimetria (TG)

A técnica de análise térmica termogravimétrica (*TG*) tem como característica a variação da massa relacionada em função da temperatura. De modo geral, a amostra é aquecida em um ambiente cuja temperatura está variando, preferencialmente, a uma taxa linear. A *figura 3.6* apresenta uma curva de *TG* típica, onde T_i é a temperatura do início do processo de perda de massa e T_f é a temperatura após o término deste.

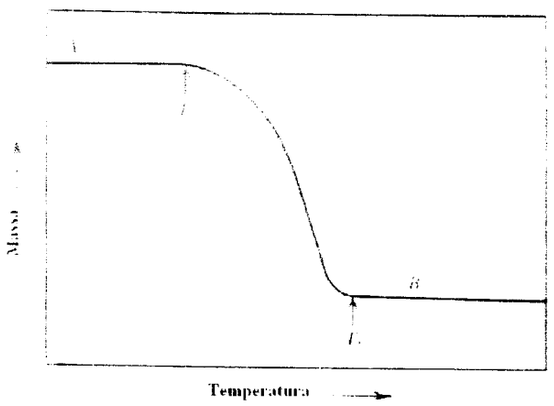


***Figura 3.6* – Ilustração de uma curva típica de termogravimetria (*TG*) [6].**

IFSC-USP SERVIÇO DE INFORMAÇÃO

A curva de *TG* fornece informações concernentes à composição e estabilidade térmica inicial da amostra e, também, com relação à composição e estabilidade térmica de algum composto intermediário que possa ser formado durante o processo de aquecimento.

A estabilidade térmica é definida como um termo geral, indicando a habilidade de uma substância em manter suas propriedades próximas às observadas no início do processo de aquecimento [*4*].

3.4.3 – Difratometria de raios X

O fenômeno da difração de *raios X* envolve a interação entre a radiação eletromagnética *X* e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina (*figura 3.7*). Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de angstrons. A incidência de *raios X* sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. Contudo, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração [*7-8*].

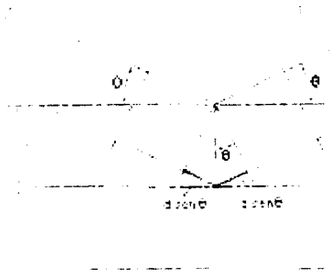


***Figura 3.7* – Ilustração esquemática para determinação da lei de Bragg.**

A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela *Lei de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta \qquad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, n é a ordem da difração, d_{hkl} é a distância entre os planos adjacentes com seus respectivos índices de Miller, e θ o ângulo de incidência em relação aos planos da estrutura.

3.4.4 – Análise de composição

3.4.4.1 - EDX (Energy Dispersive X-Ray)

A análise de composição das fibras obtidas pela técnica de *LHPG* foi efetuada por meio da técnica de *EDX* (Energy Dispersive X-Ray). Foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura (*MEV*) modelo Steroscan *440* (Leica/Cambridge) e um detetor de *raios X*. O *MEV* irradia um feixe de elétrons sobre a amostra que, após a absorção desse feixe, emite espectros de *raios X* característicos dos elementos químicos presentes em sua composição. Os *raios X* emitidos são detectados e analisados por um software que quantifica a concentração de cada elemento.

3.4.4.2 – ICP – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão podem ser usadas para identificar a presença de um elemento químico, através da espectroscopia de emissão atômica. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos numa tocha. Essa tocha pode ser obtida pela aspersão de uma solução analítica contendo esses íons, num plasma mantido por uma bobina de radio freqüência denominado de *Inductively Coupled Plasma* (*ICP*), sendo, assim, conhecida por tocha *ICP*.

A concentração de um íon numa solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha *ICP*. A relação entre a intensidade de luz emitida e a concentração da solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo o íon a ser analisado e cuja concentração é conhecida. Logo, a partir da análise espectroscópica da luz emitida por uma tocha *ICP*, é possível identificar e quantificar os íons presentes numa solução analítica. O nome dessa técnica é *ICP-OES* (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), sendo capaz de determinar concentrações de 10^{-4} até 10^{-1} *mg/l*. A composição química de uma amostra sólida também pode ser determinada por *ICP-OES*, para isso a amostra é digerida numa solução cuja concentração é proporcional à da amostra [*9*].

A *tabela 3.4* apresenta os parâmetros operacionais do equipamento modelo Varian-CCD Simultaneous ICP-OES, utilizado na realização das medidas.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

***Tabela 3.4* – Parâmetros operacionais do equipamento *ICP-OES*.**

Operational parameter	ICP-OES
Generator frequency (MHz)	40
RF power (kW)	1,0
Plasma gas-flow rate (l min^{-1})	15,0
Gás auxiliar - fluxo (l min^{-1})	0,5
Nebulizador de gás - fluxo (l min^{-1})	1,0
Fluxo na amostra (ml min^{-1})	1,0
Fluxo de ar (shear) (l min^{-1})	18,0
Fluxo de água (l min^{-1})	1,0
Tocha injectora de alumina	2,0 mm diâmetro interno
Bomba	Peristáltica, 3-canais
Comprimento de onda (nm)	Al I 236.705
	Al I 309.268
	Al I 394.393
	Al I 396.152
	B I 208.889
	B I 208.956
	B I 249.676
	B I 249.772
	Nd II 385.168
	Nd II 395.110
	Nd II 406.103
	Nd II 430.354

3.4.5 – Absorção óptica

A espectroscopia de absorção óptica permite determinar a freqüência e a intensidade da radiação luminosa absorvida pelo vidro quando este é irradiado dentro de um determinado intervalo espectral. Quando um material é submetido à ação de uma radiação eletromagnética, ele pode absorver parte de sua energia. A variação na energia do material pode ser determinada de um modo simples, em primeira aproximação, pela soma das variações das energias eletrônica, vibracional e de rotacional, conforme a equação (3.2).

$$\Delta h_{\upsilon} = \Delta E_{elet.} + \Delta E_{vib.} + \Delta E_{rot.} \quad (3.2)$$

As bandas que aparecem na região do ultravioleta (*UV*) se devem preferencialmente às transferências de carga entre um íon de transição e seus ligantes, e as que são observadas na região do visível (*VIS*) são originadas por transições eletrônicas internas entre níveis distintos do íon central. Das variações energéticas produzidas nestas transições pode-se extrair conclusões à cerca da natureza do íon central, do número e tipo dos ligantes que constituem a sua coordenação. As bandas registradas nos espectros de absorção infravermelha, devidas principalmente às variações da energia de vibração e de rotação, indicam a natureza dos constituintes reticulares, os tipos de agrupamentos presentes e a intensidade de suas ligações [*10*]. A absorção óptica é uma função da espessura *d* da amostra e pode ser expressa como:

$$I = I_o \exp(-\alpha d) \quad (3.3)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida, I_o é a intensidade da radiação incidente e α é o coeficiente de absorção óptica. Se levarmos em consideração as perdas por reflexão que a luz sofre na superfície do vidro, temos então:

$$I = I_o (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3.4)$$

onde R é a refletividade.

Temos ainda a relação que denominamos de *transmitância*, definida como

$$T = I/I_o \quad (3.5)$$

e a *absorbância*, que é definida como o logaritmo natural do inverso da transmitância:

$$A = \ln (1/T) = \ln (I_o/I) = \alpha d \quad (3.6)$$

O logaritmo decimal do inverso da transmitância é definido como *densidade óptica* [10]:

$$D = \log (I_o/I) \quad (3.7)$$

Para a obtenção das curvas de absorbância, transmitância e reflectância utilizam-se um procedimento espectrofotométrico. Em essência, um espectrofotômetro é formado por uma fonte luminosa, um sistema monocromador e um sistema de detecção e registro. A luz

emitida por uma fonte luminosa é incidida, com o auxílio de uma lente, sobre um monocromador, um prisma ou uma rede de difração, de maneira a selecionar de forma contínua todas as radiações do intervalo espectral a ser analisado. O feixe monocromático selecionado passa através da amostra e a intensidade luminosa resultante é comparada com a intensidade de um feixe de referência, de mesmo comprimento de onda. A luz que atravessa a amostra (ou que é refletida, quando se estuda a reflectância) é coletada por um fototubo que transforma em um sinal elétrico a porcentagem da intensidade da luz transmitida, ou absorvida, para cada comprimento de onda. Os dados obtidos podem ser analisados graficamente em função do comprimento de onda de excitação [*10*].

3.4.6 - Densidade

A densidade de um material é definida como a massa de uma substância por unidade de volume da mesma, ou seja,

$$\rho = m/V \quad (3.8)$$

onde ρ é a densidade, m é a massa e V é o volume da amostra. Se a amostra está livre de bolhas, lacunas ou outros defeitos, dizemos que a densidade calculada é a *densidade real* do material. Se, entretanto, a amostra contém bolhas ou compostos não fundidos, o que ocorre ocasionalmente em vidros, a densidade calculada é diferente da densidade real, sendo então denominada de *densidade aparente* [*11*].

Não se pode dizer que a densidade está entre as principais propriedades do vidro, mas por meio desta pode-se controlar a homogeneidade do vidro, uma vez que a densidade constitui um índice muito sensível capaz de detectar pequenas variações de composição. É uma medida da compactação estrutural. De seu valor pode-se inferir à cerca das modificações da configuração geométrica do retículo vítreo, da variação de tamanho dos vazios estruturais [*11*].

Num vidro, além da densidade depender fortemente da composição, depende também, em menor grau, da medida de temperatura e histórico térmico da amostra [*11*]. Como conseqüência imediata da deformação reticular e da estrutura desordenada que caracteriza os vidros, se deduz como regra geral que a densidade de qualquer espécie química no estado vítreo é sempre menor do que no estado cristalino. Esta é a razão pela qual a sílica vítrea apresenta uma densidade menor que sua fase cristalina mais próxima.

O método mais direto para se determinar a densidade consiste em medir a massa de uma amostra com geometria conhecida, calcular seu volume através de suas dimensões e utilizar a *equação 3.8* para calcular o valor da densidade. Se as amostras não possuem geometria simples, pode-se utilizar o princípio de Arquimedes para determinar o volume por deslocamento de líquido de imersão. A massa da amostra é medida, suspensa no ar e também suspensa num líquido de densidade conhecida. A diferença na medida é igual à massa de líquido deslocada. Desde que a densidade $\rho_{água}$ do líquido seja conhecida, pode-se calcular o volume deslocado utilizando-se a ***equação 3.9***. Dividindo-se a massa da amostra no ar, m_{ar}, pela massa de líquido deslocada, a densidade é calculada de acordo com a expressão:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{agua}} * \rho_{agua} \qquad (3.9)$$

Na escolha do líquido de imersão deve ser considerada a durabilidade química da amostra. Água é comumente usada quando o material não reage com esse meio, mas querosene ou um álcool são freqüentemente utilizados para amostras que reagem com a água.

3.4 – Referências Bibliográficas

[1] M. S. Spess & J. E. Shelby; Formation and Properties of neodymium aluminoborate glasses. Physics and Chemistry of Glasses Vol. 33 N° 3 June 1992.

[2] Feitosa, C. A. C., Síntese, Cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO_2-BaO-B_2O_3. Tese de doutorado apresentada ao IFSC/USP (*2004*).

[3] ANDREETA J.P. Cristalização: teoria e prática. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[4] WENDLANDT, W.W.M. Thermal methods of analysis. 2nd Ed. A Wiley-interscience publication.

[5] Bsharah, L. I & EC Prod. Res. Dev., **6**, 246 (1969).

[6] HATAKEYAMA, T and QUINN, F.X. Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2nd Ed., Wiley.

[7] Chakraborty, I. N., Day, D. E., Lapp, J. C. & Shelby, J. E. (1985). J. Am. Ceram. Soc. **68** (7), 368.

[8] Chakraborty, I. N., Day, D. E. (1985). J. Am. Ceram. Soc. **68** (12), 641.

[9] MULGRAVE (Victori-Austrália). Varian Austrália Pty Ltd. **Liberty II Analytical Methods book**: manual de equipamento. Mulgrave, Victória-Austrália, 1996. Cap. 1.

[10] M. S. Spess & J. E. Shelby; Physics and Chemistry of Glasses.

[11] J. Madarász, E. Beregi, J. Sxtatisz, I. Földvári and G. Pokol; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **64** 1059-1065 (2001).

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Amostras em forma de pó

Nesta etapa serão apresentados os resultados e discussões para o pó calcinado da composição *NAB* - $NdAl_3(BO_3)_4$, utilizado na preparação dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. Medidas de análise térmica diferencial (*ATD*) e termogravimetria (*TG*) para os pós das composições *NAB* e *NAB136* foram realizadas com o objetivo de se conhecer os eventos térmicos envolvidos e tentar identificar quais fases cristalinas estariam associadas a estes eventos. A técnica de *difratometria de raios X* (*DRX*) foi utilizada para identificar as possíveis fases presentes no pó calcinado de composição *NAB*.

4.1.1 – Pó da composição $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)

No capítulo anterior descrevemos a preparação desse material sob duas condições: o *lote 1*, no qual foi efetuada a calcinação do material a *700 °C* por um tempo de *2 horas* e, a segunda condição, o *lote 2*, no qual o tratamento térmico foi efetuado a *1000 °C* por um período de *12 horas*. Os dois lotes preparados apresentaram cores diferentes após a calcinação. No lote *1*, observou-se uma coloração clara, em tom azulado, enquanto que para o lote *2* uma coloração púrpura. Nas amostras calcinadas e não calcinadas dessa

composição foram efetuadas medidas de *ATD* e *DRX*, cujos resultados são apresentados na seção a seguir.

4.1.1.1 – Difratometria de raios X

A *figura 4.1* apresenta o difratograma de *raios X* para o lote 2, indicando as fases cristalinas indexadas. Neste difratograma podemos observar que a fase majoritária identificada é o *NAB*. Essa fase é monoclínica e possui grupo espacial *C2/c* [*1*], sendo correspondente ao *β-NAB* citado por *Wang et al.* [*2*]. Neste trabalho é reportado que o *NAB* apresenta uma transição de fase em *(922 ± 5) °C* de *α-NAB* para *β-NAB*. As outras fases presentes, identificadas no difratograma, foram o $Al_4B_2O_9$ [*3*] e o $NdBO_3$ [*4*].

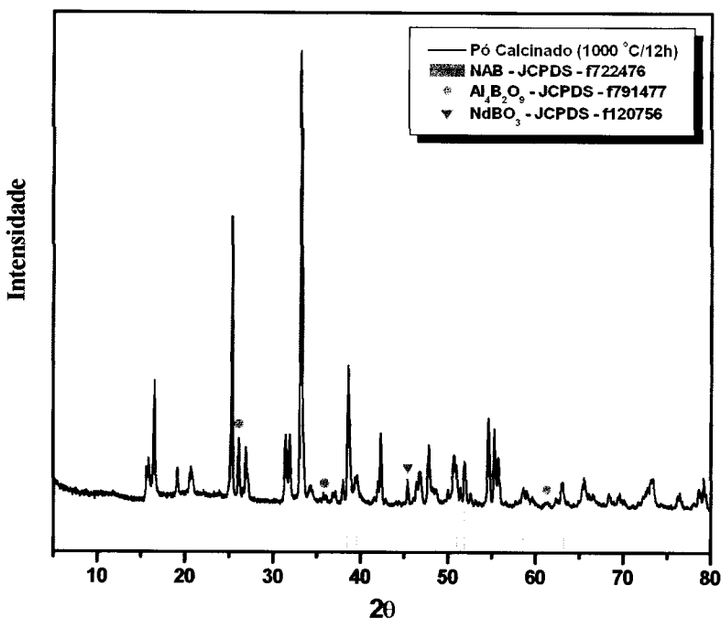


Figura 4.1* – Difratograma de *raios X* para a composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)* calcinada a *1000 °C/12 h.

A condição de calcinação para o *lote 1* não foi capaz de sintetizar o material suficientemente para se extrair informações inequívocas a respeito das possíveis fases

cristalizadas. As medidas de *DRX* realizadas neste lote apresentaram uma sucessão de picos de todos os óxidos precursores utilizados e, portanto, serão omitidas aqui. Para o *lote 2*, no entanto, puderam ser observados picos mais distintos e foi possível identificar as fases cristalinas formadas nas medidas de *DRX*. Isto ocorreu porque, para esse tratamento térmico, a síntese do composto a partir dos óxidos presentes foi mais efetiva.

4.1.1.2 – Análise térmica

Na *figura 4.2-a* é apresentada a curva de *ATD* e *TG* para a mistura dos óxidos utilizados na composição *NAB* e, para a mesma composição, a curva da amostra calcinada a *1000 °C/12h* é apresentada na *figura 4.2-b*. O procedimento utilizado na calcinação foi anteriormente descrito no *Capítulo 3*.

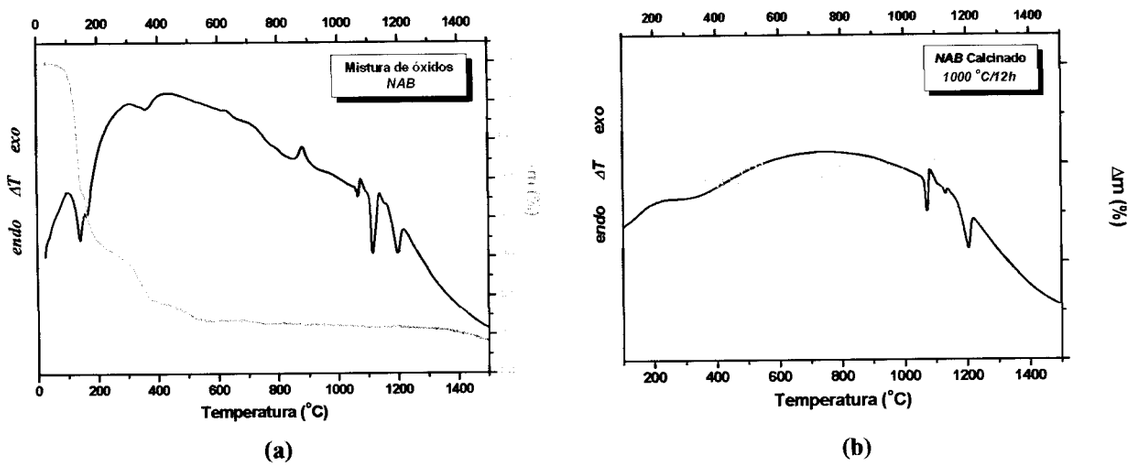


Figura 4.2 – Curvas de *ATD* e *TG* para a matéria-prima. (a) composição *NAB*. (b) composição *NAB* calcinada a *1000 °C/12h*.

Na curva de *TG* para o *NAB* não calcinado é observada uma seqüência de perda de massa a partir de aproximadamente *100 °C*. O primeiro estágio na curva indica uma perda de aproximadamente *8,1 %* e está relacionada ao composto H_3BO_3 formado devido à higroscopicidade do precursor B_2O_3. Há uma volatilização deste composto presente no pó que é indicada pelo primeiro pico endotérmico da curva de *ATD*. A equação *4.1* esquematiza a reação deste óxido com a água.

$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 \qquad (4.1)$$

Em seguida, nos intervalos de temperatura de *300 °C* a *380 °C*, e de *380 °C* a *530 °C*, aproximadamente, há uma perda na massa de *2,1 %* e *1 %*, respectivamente, que correspondem ao B_2O_3. Após essas temperaturas não são observadas perdas de massa no restante do intervalo de temperatura medido.

Para o pó de *NAB* calcinado (*Fig. 4.2-b*) não há perda de massa significativa. Isso indica que todos os voláteis presentes evaporaram durante todo o processo de calcinação e, portanto, não são identificados na medida termogravimétrica. O pó então já se encontra sintetizado.

É observado para o pó de *NAB* não calcinado um pico exotérmico de cristalização em *882°C* e três picos endotérmicos distintos em *1064°C*, *1114°C* e *1198°C*, que correspondem à fusão de fases cristalinas ou formação de eutéticos. Nos estudos realizados com difratometria de *raios X* foi identificado que a fase *β-NAB* é a fase majoritária para o pó calcinado. Isso nos leva a crer que o pico exotérmico em *882°C* corresponde à cristalização da fase *NAB*.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Yangyang et al. [5] relataram em seu trabalho que a temperatura de fusão para o *NAB*, medida por *ATD*, foi de *(1150 ± 5) °C*. Também é discutida a presença de um eutético em *(1210 ± 5) °C*, formado pelos compostos $Nd_4B_2O_9$ e $NdBO_3$. Este último composto foi identificado no pó calcinado de *NAB*, de acordo com as medidas de *DRX* apresentadas na *fig. 4.1*. Entretanto não foi possível identificar a fase $Nd_4B_2O_9$. Levando-se em consideração essas informações, pode-se inferir que os dois últimos picos de fusão devem estar relacionados à fase *NAB* e ao eutético citado, respectivamente. A *tabela 4.1* apresenta os dados obtidos a partir das medidas de *ATD*.

***Tabela 4.1* – Dados extraídos das medidas de *ATD* para os pós de *NAB*.**

Amostra	T_{x1}(°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)
Pó não calcinado	*882*	*1064*	*1114*	*1198*
Pó calcinado	-	*1071*	*1130*	*1204*

Para o pó calcinado não há picos de cristalização. Este resultado é perfeitamente esperado, uma vez que o material já está calcinado, ou seja, todas as fases cristalinas já haviam sido formadas antes das medidas de análise térmica. Os picos de fusão encontrados são muito semelhantes aos picos de fusão encontrados para o pó não calcinado. Os valores correspondentes à fusão estão em *1071°C 1130°C* e *1204°C* e encontram-se ligeiramente deslocados para temperaturas mais elevadas, em comparação ao pó não calcinado.

4.1.2 – Pó da composição NAB136

Na *figura 4.3* são apresentadas as curvas de *ATD* e *TG* para o pó não calcinado da composição ***NAB136***. Esta é a composição mais próxima, em estequiometria, da composição do *NAB*. Na curva de *ATD* dois picos exotérmicos situados a *623°C* e *800°C* podem ser observados, sendo o último correspondente à cristalização da fase *NAB*. O resultado obtido difere do resultado para o pó não calcinado de *NAB*, onde foi observado apenas um pico de cristalização em *882°C*.

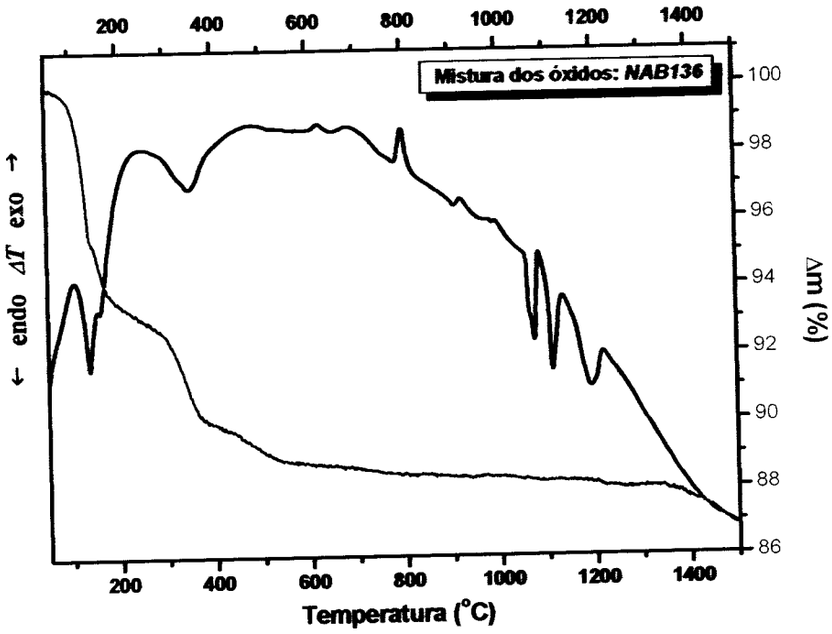


Figura 4.3 **– Curva de *ATD* e *TG* para o pó não calcinado de *NAB136*.**

Para o ***NAB136***, é observado também um maior número de eventos endotérmicos do que para o *NAB* não calcinado. Três destes picos, dos cinco encontrados, estão posicionados em *1074°C*, *1112°C* e *1194°C*, sendo então os mesmos observados para o *NAB* não

calcinado. Os outros dois são menos proeminentes, referindo-se possivelmente à formação de outras fases secundárias. A *figura 4.4* apresenta a curva de *ATD* ampliada na região de *880°C* a *1020°C*.

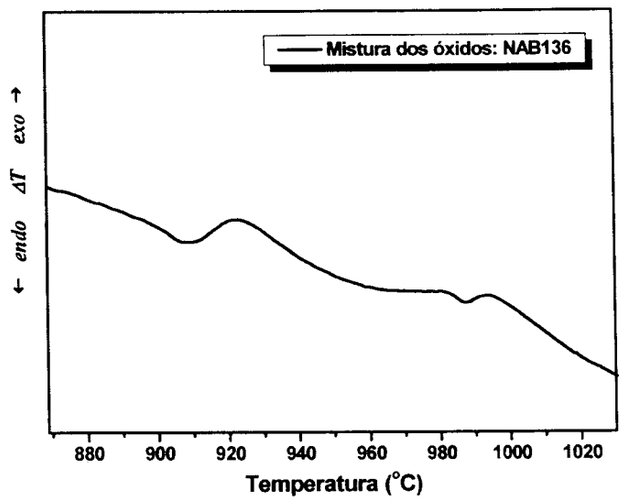


***Figura 4.4* – Ampliação na curva da medida de *ATD* para visualização dos dois primeiros eventos endotérmicos.**

Com relação à curva de *TG*, observa-se uma situação quase idêntica ao *NAB* não calcinado. A perda de massa total estimada na medida foi de aproximadamente *12%* (*1,2%* menor que o resultado obtido para o *NAB* não calcinado).

4.2 – Os Vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3

Nesta etapa serão discutidos os resultados obtidos na preparação dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, bem como toda a caracterização efetuada para esses materiais.

No vidro ***NAB51580*** o material fundido no cadinho foi vertido a *1400°C* e foi observada a formação de camadas transparentes juntamente com camadas opacas. No volume do material observa-se a predominância de fase que, visualmente, aparenta ser uma fase vítrea enquanto que, na superfície, foi formada uma camada que, talvez, possa tratar-se de uma vitro-cerâmica (*Fig. 4.5*). Trata-se de uma separação de fases, ou seja, temos fases imiscíveis para esta composição. O material obtido apresentou uma baixa resistência mecânica, observada devido à facilidade em fraturá-lo sem o auxílio de qualquer aparato mecânico, apenas manualmente.

Figura 4.5 **– Imagem do *NAB51580*.**

Spess e *Shelby* [*6*] citaram um resultado similar ao encontrado para o ***NAB51580***. A composição binária de borato de neodímio *15 mol%* Nd_2O_3*: 85 mol%* B_2O_3 também apresentou duas camadas distintas. Uma camada delgada, denominada pelos autores de "*milky white*", rica em B_2O_3, e outra camada localizada no interior do material, sendo esta um vidro de cor violeta rico em Nd_2O_3. Os vidros boratos binários de algumas terras raras exibem uma separação de fases para uma variação de composição entre $0 < x\ R_2O_3 \leq 25$ *mol%*, onde *R = La, Nd* ou *Sm* [*6,7*].

Para a composição ***NAB136***, o material foi fundido a *1500°C* e vertido em molde à temperatura ambiente, formando um vidro de cor violeta. Os outros dois vidros, ***NAB152560*** e ***NAB226***, também foram preparados sob as mesmas condições de moldagem do ***NAB136*** (*Tabela 3.2*). Foi possível formar vidros facilmente a partir dessas três composições, e não foram observadas cristalização ou separação de fases. Os vidros apresentaram um aspecto idêntico ao vidro ***NAB136*** apresentado na *figura 4.6*, uma vez que apresentaram a mesma coloração.

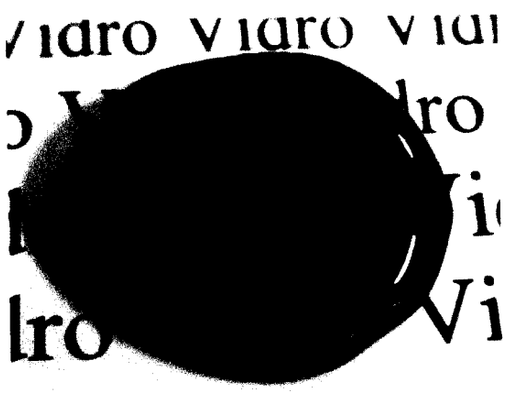


***Figura 4.6* – Imagem do vidro *NAB136*. Composição vertida a *1500 °C* em molde à temperatura ambiente formando um vidro de cor violeta.**

Para o vidro ***NAB***, cuja composição é a do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$, foram preparados *10g* de material. O composto foi aquecido em forno resistivo a uma temperatura de *1400 °C* por um período de *20* minutos. Entretanto, não foi possível formar vidro nessa composição, nas condições de preparação adotadas. O material aparentemente cristalizou ao ser vertido, tendo apresentado também uma alta viscosidade na temperatura em que foi vertido.

Algumas composições aqui preparadas já haviam sido estudadas por *Spess* e *Shelby* [*8*]. Novos materiais foram preparados no presente trabalho, e com isso, foi possível estender a região de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, anteriormente

apresentada por aqueles autores. A *figura 4.7* apresenta um diagrama de formação vítrea, no qual podem ser identificados os vidros preparados neste trabalho e os vidros estudados por *Spess* e *Shelby* [*8*].

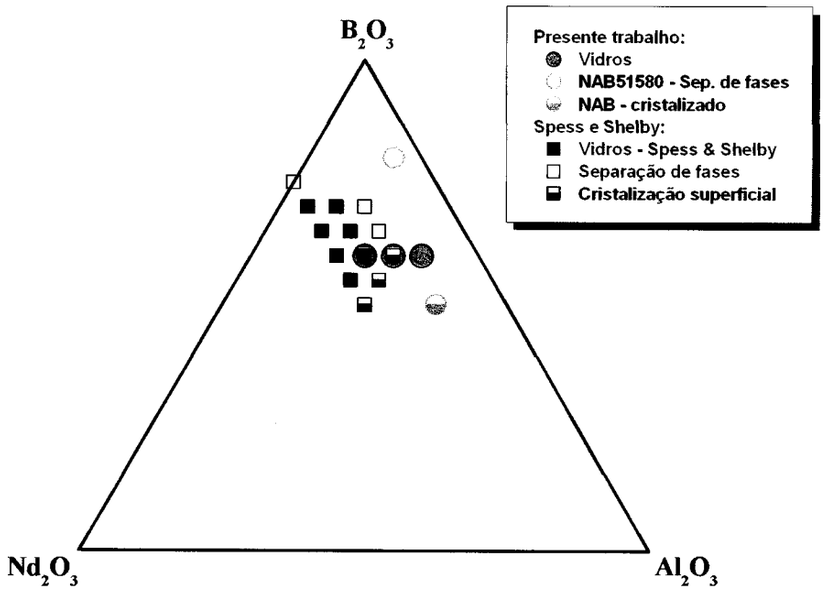


Figura 4.7 **– Diagrama de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 ilustrando os resultados de *Spess* e *Shelby* e os resultados do presente trabalho.**

Pela *figura 4.7* pode-se observar que, onde anteriormente havia sido descrito um material que apresentou cristalização superficial, foi possível preparar o vidro *NAB152560* sob as condições de preparação adotadas no presente trabalho. O vidro *NAB136* ainda não havia sido relatado, sendo essa a principal composição a ser caracterizada. Com a composição *NAB* não foi possível preparar um vidro, uma vez que ocorreu a cristalização do material. O círculo aberto, em azul, representa a composição *NAB51580*, que apresentou separação de fases. O aspecto desse material foi apresentado na *figura 4.5*, provavelmente

SERVIÇO DE

possui camadas ricas em B_2O_3 nas regiões claras, que tendem a se solidificar em toda a superfície do material, e camadas internas ricas em Nd_2O_3 nas regiões mais escuras. [6]

De acordo com os resultados obtidos, acredita-se que seria extremamente interessante tentar estender o diagrama de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, procurando-se, para tanto, preparar outras composições que não foram aqui estudadas e, inclusive, variando-se as condições de processamento.

4.2.1 – Difratometria de raios X

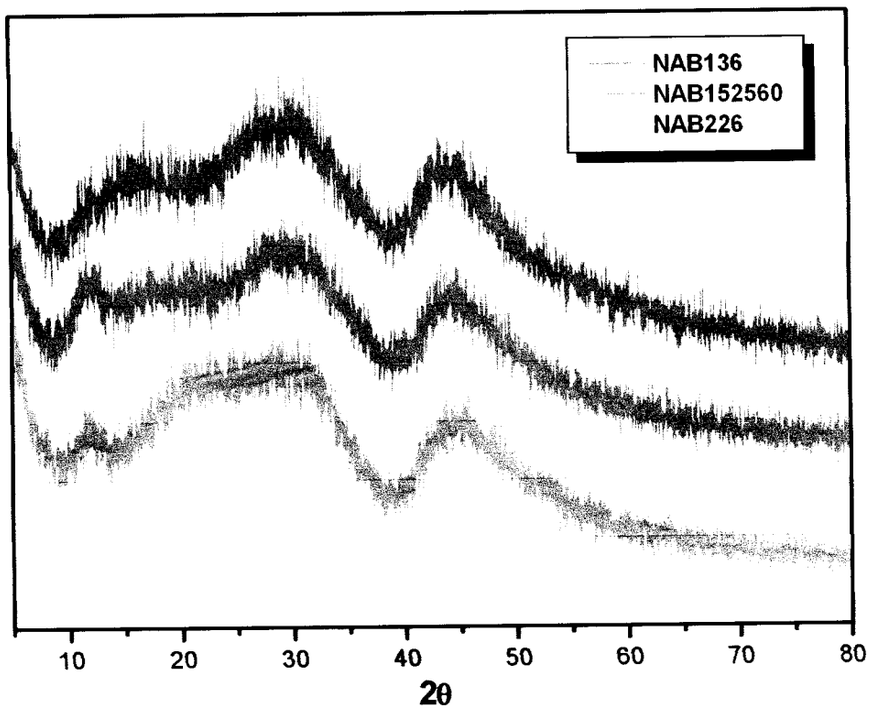


***Figura 4.8* – Difratograma das amostras vítreas *NAB136, NAB152560* e *NAB226*.**

A técnica de *difração de raios X (DRX)* foi utilizada para verificar se os vidros preparados, ***NAB136, NAB152560*** e ***NAB226***, realmente possuíam uma estrutura amorfa e

não apresentavam quaisquer traços de cristalização. Por meio desta técnica também foram identificadas as fases cristalinas formadas no processo de cristalização do vidro ***NAB136***. A *figura 4.8* apresenta os difratogramas obtidos para os vidros estudados.

Pode-se verificar, claramente, que não houve cristalização das amostras devido à ausência de picos característicos de materiais cristalinos. São observadas apenas bandas largas, sendo esse resultado característico da natureza amorfa dos materiais.

Foi realizada uma medida de *DRX* através de incidência normal sobre a superfície do vidro ***NAB51580***, na camada opaca externa (ver ***figura 4.5***) onde, de acordo com a literatura [*6*], a composição é rica em B_2O_3. O objetivo foi verificar se houve a formação de alguma fase cristalina. A ***figura 4.9*** apresenta o difratograma obtido. Por meio do difratograma só foi possível identificar que esta camada possui estrutura amorfa.

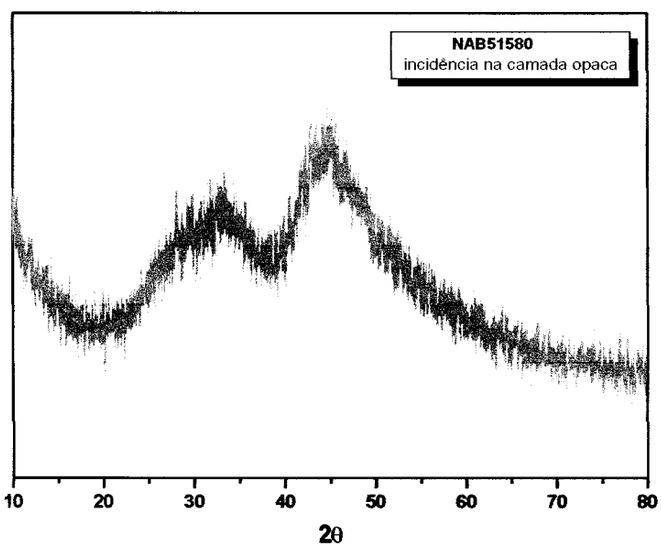


Figure 4.9 **– Difratograma de raios X para amostra NAB51580. Incidência normal à superfície na camada opaca.**

Dentre os três vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 preparados, o vidro *NAB136* foi submetido a um tratamento térmico numa temperatura de *820°C* por um período de *2 horas*, a fim de efetuar-se a cristalização do material para posterior identificação das fases cristalinas formadas sob essas condições de aquecimento. A escolha da temperatura de tratamento térmico baseou-se nos resultados de *ATD* obtidos para os vidros, nos quais houve a formação de um pico exotérmico nessa região de temperatura. As medidas de *ATD* serão discutidas detalhadamente na próxima seção.

A *figura 4.10* apresenta o difratograma obtido para o vidro *NAB136* cristalizado à *820 °C/2h*.

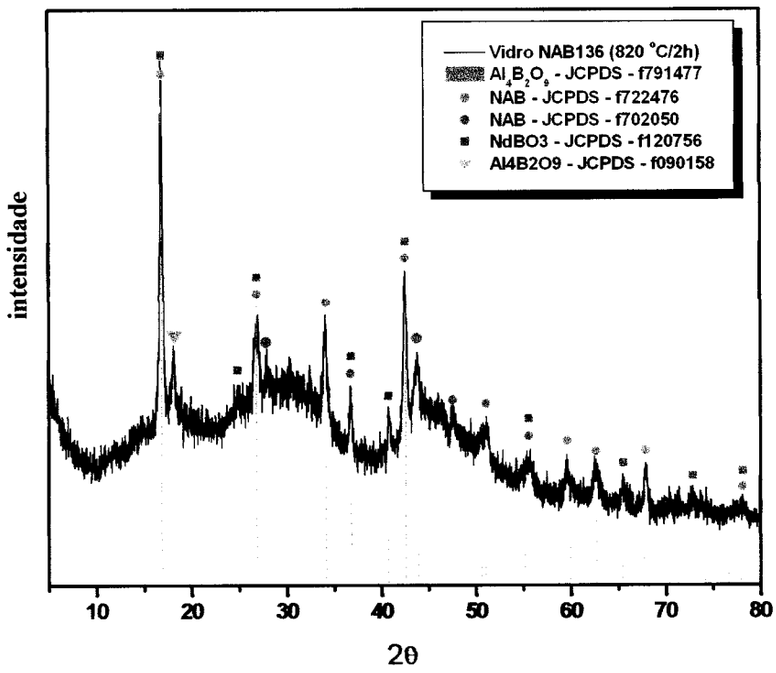


***Figura 4.10* – Difratograma de *raios X* do vidro *NAB136* cristalizado à *820 °C/2h*, indicando as fases cristalinas indexadas.**

Pelo difratograma pode-se perceber claramente que a amostra encontra-se, em parte, com estrutura amorfa. Os picos sobrepostos às bandas amorfas correspondem às três fases cristalinas formadas durante o processo, sendo elas o *NAB* monoclínico, o $Al_4B_2O_9$ e o $NdBO_3$.

O pico mais intenso observado no difratograma corresponde à reflexão mais intensa da fase $Al_4B_2O_9$ [*3*]. Entretanto, ocorre sobreposição da segunda reflexão mais intensa da fase *NAB* monoclínica [*1*]. Devido a isso, não se pode inferir qual das fases é a majoritária.

Uma vez que a cristalização foi efetuada a *820°C/2h*, outras condições de tratamento térmico podem ser mais efetivas na formação de uma fase majoritária, bem como pode ocorrer a formação de outras fases cristalinas.

Os resultados estão de acordo com o diagrama de fases apresentado por *Yangyang et al.* [*5*] (*ver figura 2.3*). Neste trabalho é citado que o único composto ternário encontrado para o sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 é o *NAB*.

4.2.2 – Análise térmica

Nesta etapa, serão apresentados os resultados de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (*TG*) dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. A incerteza na determinação da temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão é de *5°C* para todas as amostras.

As medidas de *ATD* e *TG* foram efetuadas sob as mesmas condições para todos os materiais estudados. As *figuras 4.11, 4.13* e *4.14* apresentam as curvas obtidas para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*, respectivamente.

O vidro *NAB136* possui temperatura de transição vítrea de *688°C*. São observados picos exotérmicos bem definidos, que caracterizam a cristalização do material, em *845°C* e *969°C*.

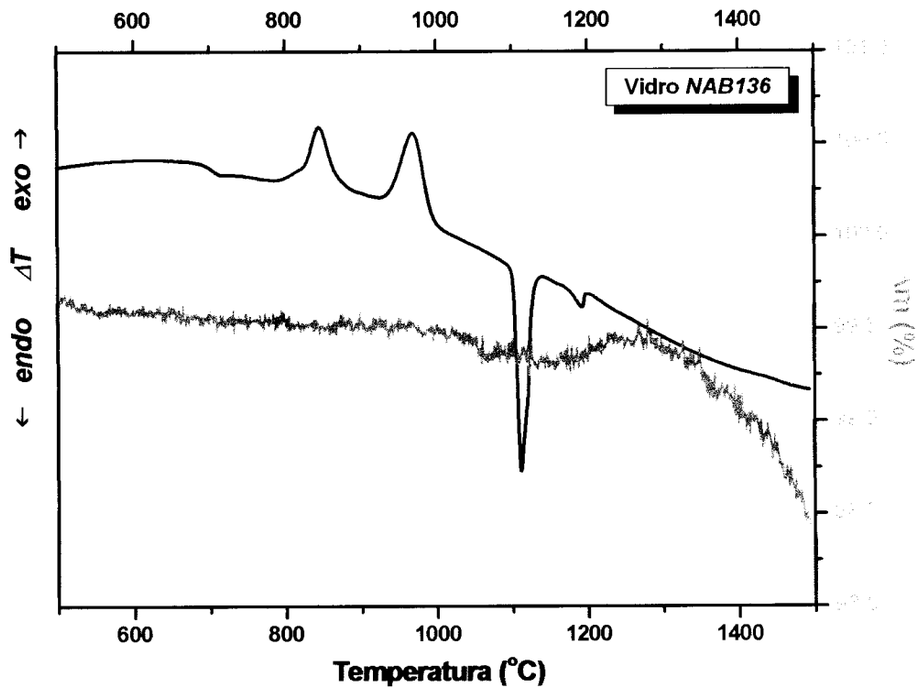


Figura 4.11– Curva de *ATD* e *TG* para o vidro *NAB136*.

A estabilidade térmica frente à devitrificação é definida como a diferença entre a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de transição vítrea (T_g). Este parâmetro indica se o vidro pode ser facilmente cristalizado. Para valores de ΔT superiores

a aproximadamente *90°C*, onde $\Delta T = T_x - T_g$, diz-se que o vidro é estável frente à devitrificação.

Como o valor de ΔT para o ***NAB136*** é de *130°C*, calculado a partir do primeiro pico de cristalização, esse resultado então corrobora o difratograma apresentado na seção anterior obtido para o vidro cristalizado a *820°C/2h* (ver *figura 4.10*) , uma vez que bandas intensas referentes ao material amorfo puderam ser observadas. Para obter-se uma cristalização mais efetiva do material deve-se então elevar a temperatura de tratamento térmico e/ou o tempo de tratamento.

De acordo com as medidas de *DRX* e *ATD* realizadas tanto para este vidro quanto para o pó de ***NAB*** não calcinado, cujo pico de cristalização ocorreu a *882°C*, podemos inferir que a primeira cristalização refere-se à fase ***NAB***. O segundo pico mostra-se mais largo e assimétrico. Isto pode estar relacionado à cristalização de mais de uma fase. De acordo com os resultados de raios X, o segundo pico de cristalização pode estar então associado à formação das fases $Al_4B_2O_9$ e $NdBO_3$. *Madarász et al* [*9*] cita em seu trabalho que para o "subsistema" Al_2O_3-B_2O_3 é observada uma formação exotérmica entre *900* e *1000°C*.

Os eventos endotérmicos para o vidro ***NAB136*** ocorreram a *1111°C* e *1192°C*. O primeiro pico, bastante proeminente, pode estar associado à fusão de mais de uma fase. De acordo com *Yangyang et al.* [*5*], a fusão do ***NAB*** ocorre a *(1150 ± 5) °C*. O autor relata ainda a formação de um eutético entre os compostos $NdBO_3$ e $Nd_4B_2O_9$ a *(1210 ± 5) °C*. A *figura 4.12* apresenta o diagrama de fases binário obtido no citado trabalho.

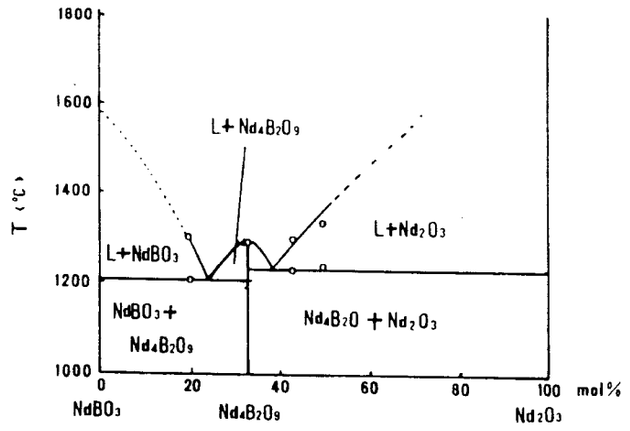


Figura 4.12 **– Diagrama binário do sistema $NdBO_3$-Nd_2O_3 [5].**

Dessa forma, o primeiro evento endotérmico pode ser associado à fusão do ***NAB***, enquanto que o segundo à fusão do $NdBO_3$. Não foi encontrado na literatura o ponto de fusão do $Al_4B_2O_9$, sendo que a fusão desse composto pode estar associada a um dos dois eventos endotérmicos observados na curva de *ATD* do vidro ***NAB136***. É válido ressaltar ainda que pode ocorrer, para essa composição, a cristalização de outras fases que não foram observadas no difratograma da *figura 4.10*, uma vez que a estrutura amorfa é majoritária.

As curvas de *ATD* obtidas para os vidros ***NAB152560*** e ***NAB226*** são apresentadas nas *figuras 4.13 e 4.14*. Os vidros de composição ***NAB152560*** e ***NAB226*** apresentaram um comportamento endotérmico diferente do ***NAB136***. Nessas curvas podem ser observados vários eventos endotérmicos, havendo inclusive fusão incongruente das fases cristalizadas no material.

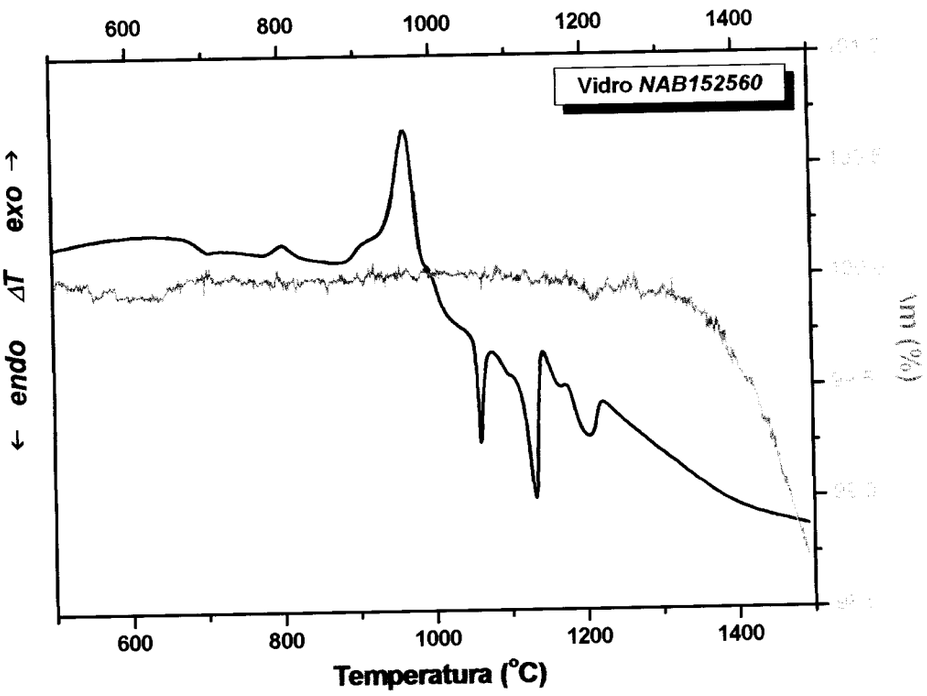


Figura 4.13 **– Curva de *ATD* e *TG* para o vidro *NAB152560*.**

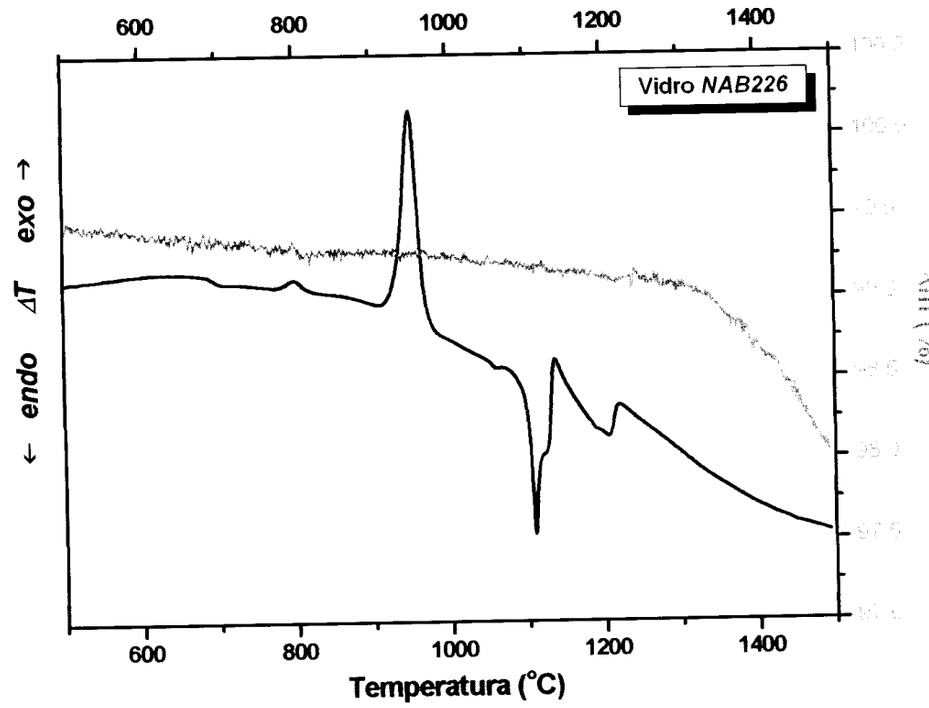


Figura 4.14 **– Curva de *ATD* e *TG* referente ao vidro *NAB226*.**

As temperaturas de cristalização ocorreram em intervalos similares aos obtidos para o ***NAB136***. Na amostra ***NAB152560*** a sobreposição de mais de um pico de cristalização pode ser claramente observada, indicando a cristalização de duas ou mais fases.

Uma vez que não foram realizados tratamentos térmicos de cristalização para essas duas composições, as possíveis fases cristalizadas não foram identificadas. Entretanto, por analogia com o vidro ***NAB136***, pode-se supor que ocorra a formação das mesmas fases cristalinas, devido à semelhança nas posições dos picos. Contudo, a relação de intensidade entre os picos não é a mesma e, além disso, ocorre um maior número de efeitos endotérmicos. Dessa forma, pode-se supor que ocorra também a formação de novas fases cristalinas. *A tabela 4.2* apresenta os dados obtidos das curvas de *ATD* para os vidros estudados.

Tabela 4.2 **– Tabela com os eventos térmicos das medidas de Análise Térmica dos vidros preparados.**

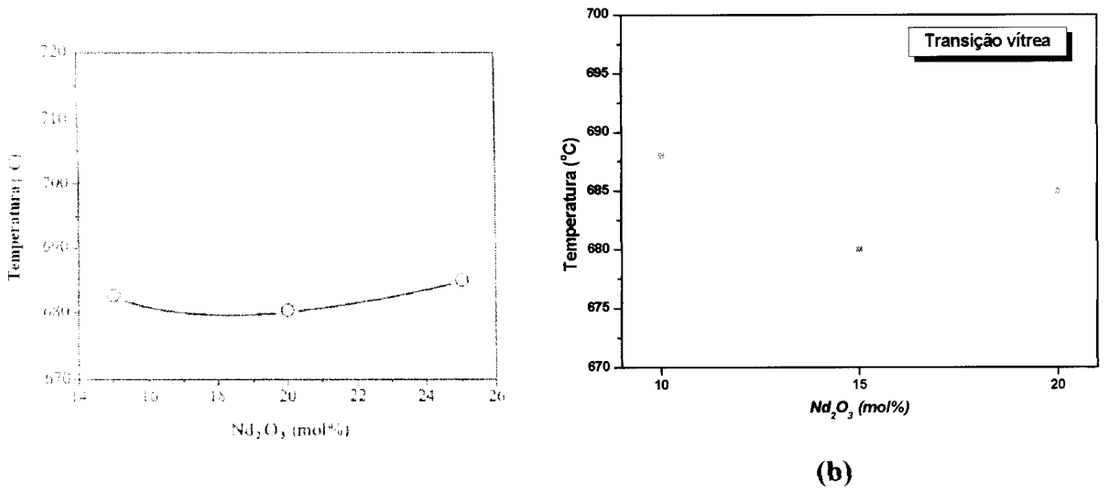
Amostra	T_g [a] (°C)	T_{x1} [b] (°C)	T_{x2} (°C)	T_{x3} (°C)	T_{m1} [c] (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	$\Delta T = (T_{x1}-T_g)$ [d] (°C)
Vidro NAB136	*688*	*845*	*969*	-	-	*1111*	*1192*	*130*
Vidro NAB152560	*680*	*802*	*965*	*995*	*1062*	*(1103)* *(1134)*	*(1170)* *(1205)*	*104*
Vidro NAB226	*685*	*798*	*951*	-	*1058*	*(1109)* *(1117)*	*(1186)* *(1205)*	*96*

([a]) Temperatura de transição vítrea; ([b]) Temperatura de início de cristalização das fases; ([c]) Temperatura de fusão das fases formadas; ([d]) Estabilidade térmica frente à devitrificação.

Com relação às medidas de *TG*, assim como no ***NAB136***, não houve perda de massa até aproximadamente *1300°C*. A partir dessa temperatura é observada uma perda de massa de aproximadamente *1%* para o ***NAB152560***, e 2% para o ***NAB226***.

A estabilidade térmica, para os três vidros, foi superior a *90°C*, indicando que esses materiais são relativamente estáveis frente à devitrificação. Ainda assim é possível observar uma redução nessa estabilidade à medida que aumenta o teor de neodímio nas composições.

Com relação à temperatura de transição vítrea, a variação observada para as três composições foi muito pequena, considerando-se ainda a incerteza da medida, em torno de 5°C. *Spess* e *Shelby* [*8*] apresentaram um resultado similar ao obtido no presente trabalho, como pode ser observado nas *figura 4.15-a* e *4.15-b*. As curvas apresentam a variação da T_g em função da concentração de neodímio.



(a) (b)

Figura 4.15* – Efeito do teor de *Nd* na temperatura de transição vítrea (T_g). (a) Resultados de *Spess* e *Shelby* [*21*]. (b) Vidros *NAB136, NAB152560 e NAB226.

4.2.3 – Análise de composição

Para analisar a composição real dos vidros preparados, foi utilizada a técnica de *Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente* (*ICP-OES*). Os detalhes da técnica e do equipamento utilizado estão descritos no capítulo sobre Materiais e Métodos. As medidas foram realizadas no *GCCMC-IFSC* (Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos).

Todas as amostras foram "digeridas" em HNO_3 com aquecimento. Para cada elemento presente na amostra foram realizadas *20* medidas. Esse procedimento permite fazer uma estatística destas medidas e ter uma melhor avaliação dos resultados. A *tabela 4.3* apresenta os resultados em *p.p.m.* para cada elemento constituinte dos vidros ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226***.

Tabela 4.3 – Concentrações dos elementos *Al*, *B* e *Nd* nos vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.

Vidro	*Al (p.p.m.)*	*B (p.p.m.)*	*Nd (p.p.m.)*
NAB136	*89,38*	*63,80*	*131,65*
NAB152560	*67,61*	*55,56*	*176,11*
NAB226	*61,78*	*45,13*	*212,04*

Após obter os resultados das concentrações dos elementos em *p.p.m.*, é necessário fazer uma conversão para porcentagem, de forma a obter-se as composições na fórmula molecular. A *tabela 4.4* mostra os valores obtidos. Na *tabela 4.5* é apresentada uma comparação entre a fórmula teórica e a fórmula calculada por meio das medidas de análise de composição.

Tabela 4.4 **– Resultados das medidas de análise de composição para cada elemento.**

$Nd_xAl_yB_zO_3$	*Nd (x)*	*Erro (x)*	*Al (y)*	*Erro (y)*	*B (z)*	*Erro (z)*
NAB136	*0,20*	*0,01*	*0,67*	*0,01*	*1,19*	*0,01*
NAB152560	*0,29*	*0,01*	*0,59*	*0,02*	*1,21*	*0,02*
NAB226	*0,38*	*0,01*	*0,58*	*0,06*	*1,06*	*0,01*

Tabela 4.5 **– Comparação entre valores teóricos e medidos.**

	Formula teórica	*Fórmula real*
NAB136	$Nd_{0,2}Al_{0,6}B_{1,2}O_3$	$Nd_{0,20}Al_{0,67}B_{1,19}O_3$
NAB152560	$Nd_{0,3}Al_{0,5}B_{1,2}O_3$	$Nd_{0,29}Al_{0,59}B_{1,21}O_3$
NAB226	$Nd_{0,4}Al_{0,4}B_{1,2}O_3$	$Nd_{0,38}Al_{0,58}B_{1,06}O_3$

Foram detectadas algumas impurezas presentes nos vidros durante a análise, mas a grande maioria apresentou teores inferiores a < 1 *p.p.m.* A *tabela 4.6* apresenta os elementos identificados e as respectivas quantidades (em *p.p.m.*).

Tabela 4.6 **– Impurezas encontradas nas amostras de vidro (em p.p.m.).**

(p.p.m.)	*Ce*	*Cu*	*Er*	*Fe*	*La*	*Mg*	*Mo*	*Na*	*Pb*	*Pr*	*Sc*	*Sm*	*Sr*
NAB136	*0,5*	*0,2*	*0,2*	*0,01*	*0,1*	*0,01*	*0,1*	*0,2*	*0,4*	*7,5*	*0,01*	*3,1*	*0,06*
NAB152560	*0,7*	*0,3*	*0,3*	*0,01*	*0,2*	*0,01*	*0,2*	*0,3*	*0,6*	*9,8*	*0,02*	*4,1*	*0,08*
NAB226	*0,9*	*0,4*	*0,4*	*0,01*	*0,2*	*0,01*	*0,2*	*0,2*	*0,8*	*12,6*	*0,02*	*5*	*0,1*

Foi observada uma maior concordância entre os valores medidos e os valores teóricos para os vidros ***NAB136*** e ***NAB152560*** do que para o vidro ***NAB226***. As impurezas encontradas que possuem os maiores teores foram o ***Pr*** e o ***Sm***. No geral, tanto bons resultados da análise de composição quanto das impurezas foram obtidos.

Pode-se dizer ainda que, para o vidro ***NAB136,*** principalmente, a síntese do material resultou num vidro com uma composição muito próxima da teórica, possuindo uma ótima qualidade com relação tanto à composição quanto à pureza.

4.2.4 – Densidade

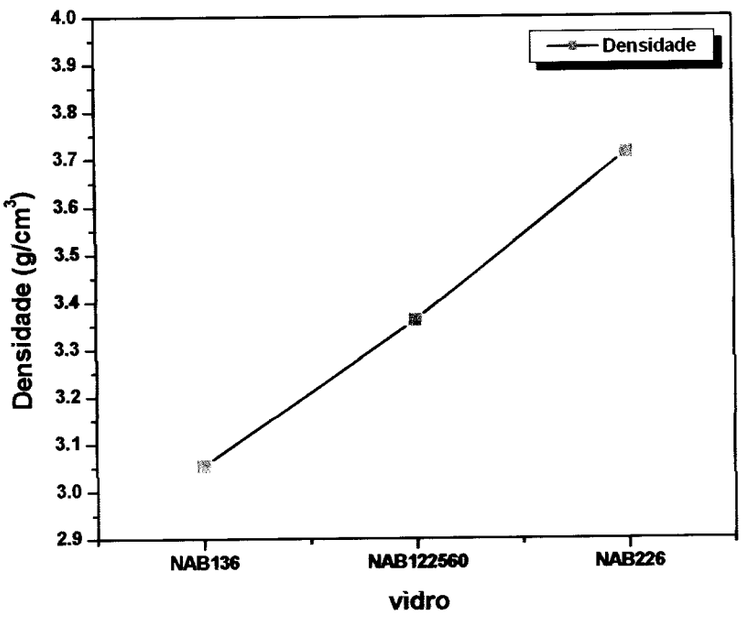


Figura 4.16 **– Curva de densidade dos vidros *NAB136, NAB152560* e *NAB226*.**

Medidas de densidade foram realizadas nos vidros ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226***. Foi utilizado o princípio de Arquimedes para determinar o volume por deslocamento de líquido de imersão. Para cada vidro foram realizadas medidas em *10* amostras. A *figura 4.16* apresenta um gráfico, no qual observa-se o aumento da densidade com a concentração de Nd_2O_3 nos vidros.

Spess e *Shelby* [*8*] apresentaram um resultado similar para os vidros preparados. À medida que aumentaram a concentração de Nd_2O_3 nas matrizes vítreas, foi observado um aumento significativo na densidade dos vidros. Este resultado é de certa forma esperado uma vez que há uma grande diferença entre os pesos moleculares do Nd_2O_3 e dos outros óxidos componentes do vidro.

A *tabela 4.7* apresenta os valores das medidas de densidade dos vidros, com os respectivos erros obtidos. Pode-se observar que os resultados foram bastante precisos.

Tabela 4.7 **– Medidas de densidade para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.**

Vidros	*Densidade* (g/cm^3)	*Erro* (g/cm^3)
NAB136	*3,05*	*0,01*
NAB152560	*3,36*	*0,02*
NAB226	*3,71*	*0,01*

A densidade do cristal *NAB* com estrutura hexagonal e grupo espacial *P6/mmm* obtida por *Yangyang et al.* [*5*] foi de *4,02* g/cm^3. A ficha cristalográfica de número *JCPDS-702050*, que corresponde ao *NAB* com estrutura romboédrica e grupo espacial *R32*, apresenta a densidade com o valor de *4,154* g/cm^3. A composição do vidro mais próxima do cristal *NAB* é a ***NAB136***, que possui um valor de densidade bem menor que o do cristal.

Esse fato é uma conseqüência da deformação reticular e da estrutura desordenada que caracteriza os vidros, resultando numa densidade menor que a do cristal.

Foi calculada a quantidade de íons para os vidros estudados a partir dos valores obtidos de densidade e das medidas de análise de composição descritas na seção anterior, onde foram medidas as concentrações, em *p.p.m.*, para o elemento *Nd*. A *figura 4.17* ilustra a concentração iônica para os vidros estudados.

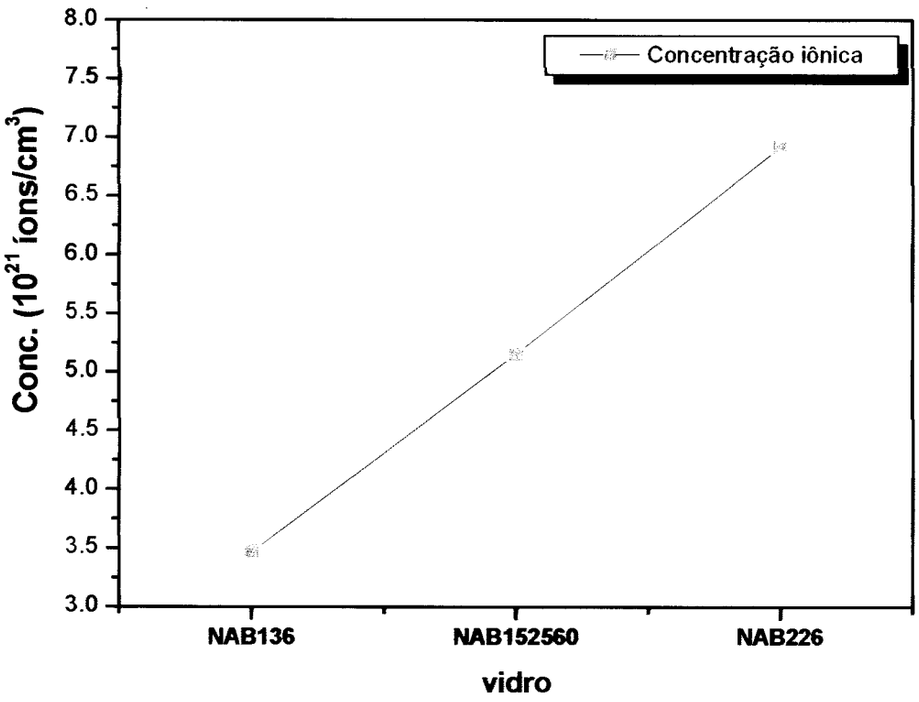


***Figure 4.17* – Concentração iônica de *Nd* para os vidros *NAB136, NAB152560* e *NAB226*.**

Xueyuan et al. [*10*] relataram que a concentração de *Nd* incorporada no cristal $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* foi $5{,}43 \times 10^{21}$ cm^{-3}. O vidro ***NAB152560*** é o que possui o resultado mais próximo em comparação com o cristal. Na *tabela 4.8* são apresentados esses valores de concentração de forma mais precisa.

***Tabela 4.8* – Valores da concentração iônica de *Nd* para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.**

Vidro	*Concentração de Nd^{3+} ($ions/cm^3$)*
NAB136	$3,2 \times 10^{21}$
NAB152560	$4,9 \times 10^{21}$
NAB226	$6,5 \times 10^{21}$

4.2.5 – Absorção óptica

A *figura 4.18* mostra as curvas de transmitância para as amostras vítreas *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.

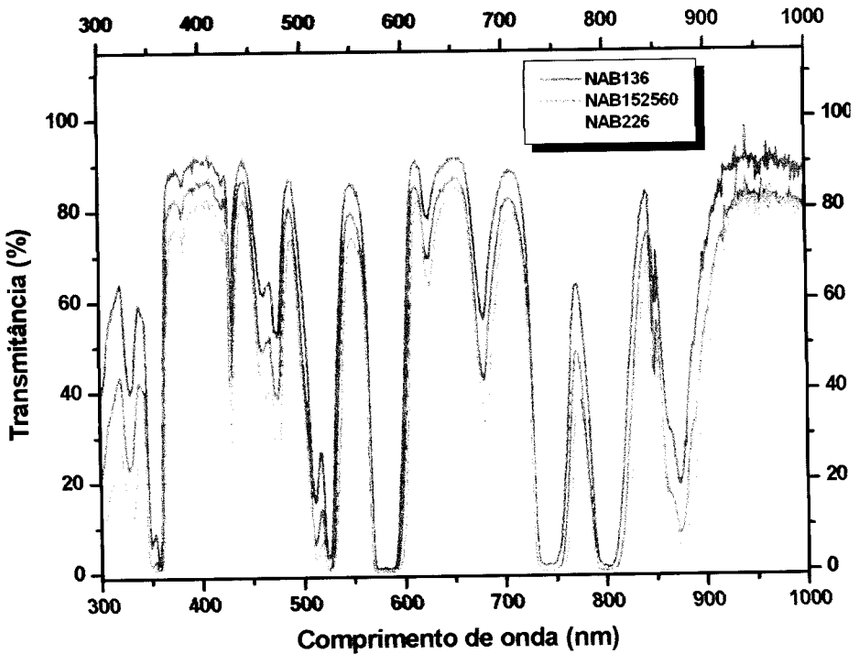
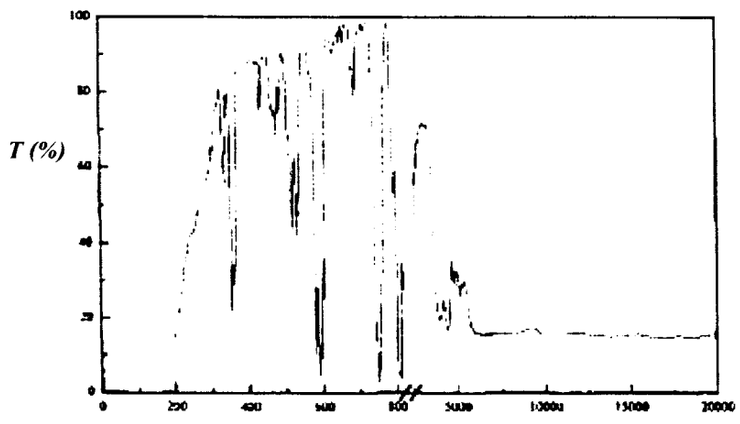


***Figura 4.18* – Curvas de transmitância para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.**

Os espectros de absorção foram obtidos à temperatura ambiente, no intervalo de comprimento de onda de *300-1000 nm*. As espessuras das amostras foram de, respectivamente, *1,27;* 1,*20* e *1,15 mm*. Para estas medidas, foi utilizado um espectrofotômetro *Perkin Elmer* modelo *Lambda 900*.

As bandas que aparecem na figura acima se referem ao comportamento característico do íon Nd^{+3} *[11]*. As curvas obtidas para os vidros apresentaram aspectos similares com relação às posições das bandas em função do comprimento de onda. À medida em que a concentração de Nd^{3+} aumenta, é verificado um decréscimo na transmitância. A região de maior transmissão está compreendida no intervalo de *370-425 nm*, sendo que o vidro ***NAB136*** alcançou uma transmitância máxima de *91%*. Esta região espectral, no visível, corresponde à cor violeta (*390-455 nm*), que é a característica das amostras vítreas preparadas.

Jung et al. [*12*] reportaram em seu trabalho uma curva de transmitância para o cristal *NAB*, que é apresentada na *figura 4.19*.



Comprimento de onda (nm)

Figura 4.19* – Curva de transmitância para o cristal de *NAB [12].

Há uma grande similaridade entre as curvas do cristal e dos vidros aqui estudados com relação à posição dos picos, no intervalo espectral de ***300-800 nm***. Fazendo-se uma comparação entre o cristal ***NAB*** e o vidro ***NAB136***, que possui a composição mais próxima do ***NAB***, a transmitância do cristal apresenta um valor superior em vários intervalos de comprimento de onda. Apesar do cristal *NAB* possuir um maior teor de *Nd* (*12,5 mol%*) do que o vidro ***NAB136*** (***10 mol%***), é observada uma maior absorção na matriz vítrea.

Na *figura 4.20* é apresentada a curva do coeficiente de absorção óptica para o vidro *NAB136*. Esta curva consiste de um amplo número de linhas que são atribuídas a transições que ocorrem na camada *4f* do íon Nd^{3+} [*13*]. São transições que vão do estado fundamental $^4I_{9/2}$ [*14-16*] aos estados excitados indicados na figura abaixo e na *tabela 4.9*.

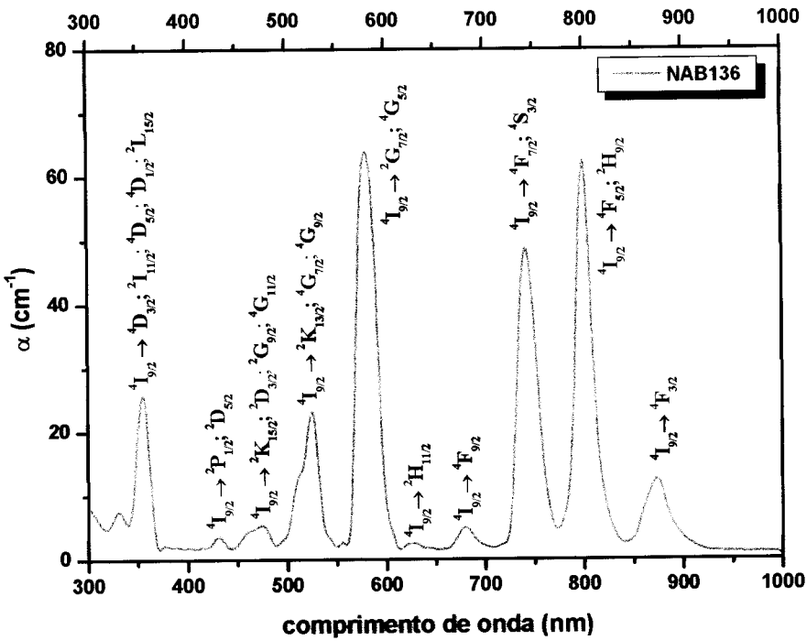


Figura 4.20 **– Curva da medida de absorção atômica do vidro *NAB136*.**

Os picos com maior intensidade de absorção se situam na região próxima a *580nm* e *800nm*, respectivamente. Estas bandas de absorção, para os cristais dopados com neodímio, são de grande interesse devido ao elevado pico de absorção [*17*]. Quanto mais intensas estas bandas melhor para o bombeio com laseres de diodo (*800nm*) tais como $AsGa_{1-x}Al_x$ *[17]* e laseres de corante (*580nm*) *[11]*.

Tabela 4.9 **– Transições eletrônicas a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ do vidro *NAB136*.**

Estado Excitado	*λ (nm)*	*E (cm^{-1})*
$^4F_{3/2}$	*873*	*11455*
$^4F_{5/2}$; $^2H_{9/2}$	*800*	*12500*
$^4F_{7/2}$; $^4S_{3/2}$	*742*	*13478*
$^4F_{9/2}$	*679*	*14728*
$^2H_{11/2}$	*627*	*15949*
$^2G_{7/2}$; $^4G_{5/2}$	*580*	*17241*
$^2K_{7/2}$; $^4G_{7/2}$; $^4G_{9/2}$	*525*	*19048*
$^2K_{15/2}$; $^2G_{3/2}$; $^2G_{9/2}$; $^4G_{11/2}$	*474*	*21097*
$^2P_{7/2}$; $^2D_{5/2}$	*430*	*23256*
$^4D_{3/2}$; $^2I_{11/2}$; $^4D_{5/2}$; $^4D_{1/2}$; $^2L_{15/2}$	*355*	*28169*

4.3 – Fusão a laser (LHPG)

O objetivo desta etapa foi de preparar fibras vítreas da composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)* através da técnica de fusão a laser. Este método proporciona uma enorme variação da temperatura num curto intervalo de tempo ("*quenching*"). A técnica de fusão a laser utilizada é conhecida como *LHPG* (*Laser Heated Pedestal Growth*), sendo

utilizada para crescer fibras cristalinas a partir de um nutriente, que é o pó na composição desejada previamente extrudado (pedestal).

Em várias amostras preparadas foram encontradas diversas dificuldades na obtenção das fibras. Problemas como devitrificação, alternância de fases e instabilidade no puxamento da fibra foram algumas das dificuldades encontradas.

***Tabela 4.10* – Parâmetros utilizados na técnica de *LHPG* para a composição *NAB*.**

Amostra	*v fibra (mm/min.)*	*v nutriente (mm/min.)*	*P (W)*	*Sentido de puxamento*	*Comp. da fibra (mm)*
1	*1,2*	*0,9*	*7*	↑	*5*
2	*2,1*	*1,6*	*7*	↑	*6*
3	*3*	*2,3*	*6,8*	↑	*12*
4	*3,4*	*2,4*	*6,5*	↑	*9*
5	*3,8*	*5*	*7*	↓	*13*
6	*4,4*	*6*	*6,5*	↓	*15*
7	*5*	*3,9*	*6,5*	↑	*10*
8	*6,4*	*8,4*	*7,4*	↑	*3*
9	*2,8*	*4,2*	*7*	↓	*8*
10	*2,6*	*3*	*7*	↓	*20*
11	*2,6*	*3*	*7,5*	↓	*17*
12	*3,6*	*3,4*	*8*	↑	*11*
13	*6*	*6,5*	*6*	↓	*9*

Foram variados parâmetros de velocidade de puxamento, potência aplicada, e sentido de puxamento ("normal" e "*pulling down*"), na tentativa de obtenção das fibras. O sentido de puxamento dito como "normal" significa de baixo para cima (↑), e o sentido "*pulling down*" refere-se ao sentido contrário, ou seja, de cima para baixo (↓), na direção

vertical. A tabela a seguir mostra alguns dos parâmetros utilizados no puxamento das fibras.

Dentre os parâmetros, ***v*** é a velocidade de puxamento dada em ***mm/min***, e ***P*** é a potência aplicada no nutriente para efetuar a fusão do material no processo de puxamento. A *figura 4.21* apresenta algumas das fibras obtidas pelo método de fusão a laser.

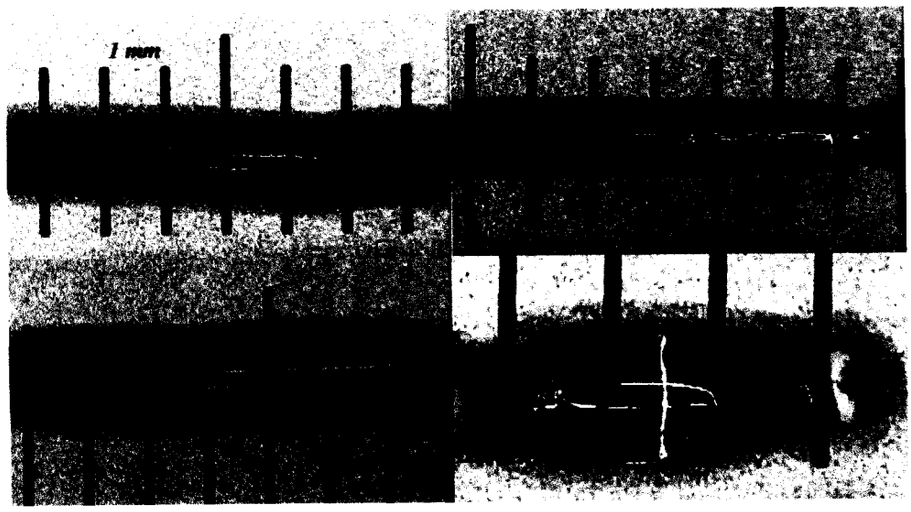


Figura 4.21 **– Imagens das fibras obtidas a partir de técnica de fusão a laser (*LHPG*).**

Todos as amostras obtidas através desta técnica não apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que não foram obtidas fibras totalmente vítreas. Durante os experimentos foi observada uma alta instabilidade no puxamento das fibras a serem formadas. As fibras obtidas apresentaram um diâmetro irregular ao longo do eixo longitudinal. Em algumas delas, houve também a formação de fases vítreas e cristalinas ao longo da fibra.

Em todos os experimentos, ocorreu a evaporação de um material que se agregou no suporte utilizado para prender o pedestal durante a produção da fibra. O pó depositado

sobre o suporte, de cor branca e extremamente fino, era volatilizado da fibra durante o processo de fusão das mesmas.

A *figura 4.9* mostra imagens do suporte que prende o pedestal antes e após o puxamento da fibra.

***Figura 4.22* – Imagens do suporte que prende os pedestais para produzir fibras no *LHPG*. (a) Antes do experimento. (b) Após o puxamento da fibra.**

4.3.1 – Difratometria de raios X

Foram realizadas medidas de *difratometria de raios X* para o pó volátil que ficou agregado ao suporte do pedestal a fim de se verificar o composto evaporado durante o processo. A *figura 4.23* apresenta o difratograma obtido.

Pelo difratograma de raios X foi identificada a fase B_2O_3 como a fase majoritária presente no pó. As fichas utilizadas para identificar o composto B_2O_3 foram *JCPDS-060297* e *JCPDS-760671*. Os outros picos, indicando a presença de uma ou mais fases minoritárias, não puderam ser identificados no presente estudo.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

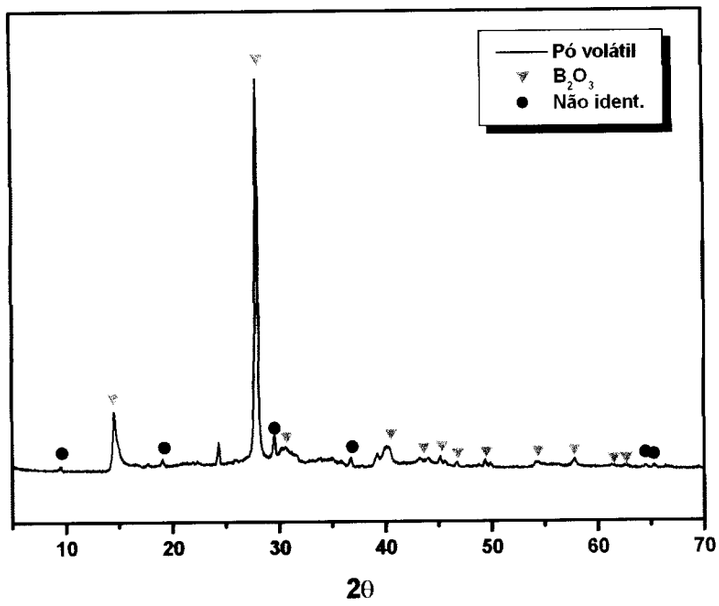


Figure 4.23 **– Difratograma de raios X do pó volatilizado durante o puxamento das fibras no *LHPG*.**

4.4 – Referências bibliográficas

[1] JCPDS f-722476

[2] WANG G.; HE M.; LUO Z.; Structure of *β-$NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)* crystal. Mat. Res. Bull. Vol 26, p. 1085-1089, 1991.

[3] JCPDS f-791477

[4] JCPDS f-120756

[5] Yangyang Ji, Jingkui Liang, **Zhan Chen and Sishen Xie**; **J. Am. Ceram. Soc., 74** [2] 444-46 (1991).

[6] Chakraborty, I. N., Shelby, J. E. & Condrate, R. A. (1984). J. Am. Ceram. Soc. **67** (12), 782.

[7] Chakraborty, I. N., Day, D. E., Lapp, J. C. & Shelby, J. E. (1985). J. Am. Ceram. Soc. **68** (7), 368.

[8] M. S. Spess & J. E. Shelby; Formation and Properties of neodymium aluminoborate glasses. Physics and Chemistry of Glasses Vol. 33 N° 3 June 1992.

[9] J. Madarász, E. Beregi, J. Sxtatisz, I. Földvári and G. Pokol; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **64** 1059-1065 (2001).

[10] Xeyuan Chen et al.; "Comparison of optical spectra of Nd^{3+} in $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB),* $Nd:GdAl_3(BO_3)_4$*(NGAB)* and $Nd:Gd_{0,2}Y_{0,8}Al_3(BO_3)_4$*(NGYAB)* crystals. J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 1171-1178.

[11] PECORARO, Édison. "Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/ Yb^{3+}". (1999) *IFSC/USP.*

[12] S.T. Jung , D.Y. Choi, S.J. Chung. Crystal growth of $NdAl_3(BO_3)_4$ from $K_20/MoO_3/Nd_20_3/B_20_3/KF$ flux. Journal of Crystal Growth 160 (1996) 305-309.

[13] M. Ajroud; M. Haouari; H. Ben Ouada; H. Maaref; A. Brenier and C. Garapon. "Investigation of the spectroscopic properties of Nd^{3+} doped phosphate glasses". J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) 3181-3193.

[14] V. Mehta; G. Aka; A. L. Dawar; A. Mansingh. "Optical properties and spectroscopic parameters of Nd^{3+} doped phosphate and borate glasses.

[15] D. C. Brown, in: High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems, Springer Series in Optical Sciences, vol. 25, Springer, Berlim, 1981.

[16] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite; Appl. Opt. 2 (1963) 7.

[17] JAQUE D. *et al*, Journal of Applied Physics. **90** 561 (2001) "Optical characterization and laser gain modeling of a $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* microchip laser crystal".

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

O objetivo principal foi preparar e estudar algumas propriedades de vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 com alta concentração de Nd_2O_3. Foram preparados cinco materiais deste sistema: ***NAB51580*** (*5mol%Nd_2O_3-15mol%Al_2O_3-80mol%B_2O_3*), ***NAB136*** (*10mol%Nd_2O_3-30mol%Al_2O_3-60mol%B_2O_3*), ***NAB*** (*12.5mol%Nd_2O_3-37,5mol%Al_2O_3-50mol%B_2O_3*), ***NAB152560*** (*15mol%Nd_2O_3-25mol%Al_2O_3-60mol%B_2O_3*) e ***NAB226*** (*20mol%Nd_2O_3-20mol%Al_2O_3-60mol%B_2O_3*).

Para o ***NAB51580*** ocorreu separação de fases amorfas em duas camadas distintas, uma rica em B_2O_3 e outra rica em Nd_2O_3. Não foi possível formar o vidro a partir da composição ***NAB***, que possui a mesma composição do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$, onde ocorreu cristalização do material.

Os outros três materiais, ***NAB136, NAB152560*** e ***NAB226***, formaram vidro com relativa facilidade e, de acordo com os resultados de ATD, apresentaram uma estabilidade vítrea entre *96* a *130 °C*. *Spess e Shelby* prepararam materiais similares aos materiais aqui estudados, inclusive o ***NAB51580*** que, segundo os autores, apresentou cristalização superficial. Medidas de *ATD* indicaram que os três vidros não apresentaram mudança significativa na temperatura de transição vítrea (T_g ~ *685 °C*) com o aumento da concentração de neodímio.

O vidro ***NAB136*** foi submetido a um tratamento térmico de *820 °C* por *2h*, no qual ocorreu cristalização parcial do material. Medidas de difração de raios X indicaram a

presença das fases cristalinas $Al_4B_2O_9$ e *NAB* havendo ainda a presença da fase cristalina $NdBO_3$.

As medidas de análise de composição dos vidros ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226*** indicaram que as composições preparadas apresentaram valores próximos aos valores nominais, sendo que o melhor resultado obtido foi para o ***NAB136.*** Os vidros apresentaram ainda baixos teores de impurezas.

Medidas de densidade revelaram que à medida que o teor de Nd_2O_3 na matriz vítrea foi acrescida, a densidade do vidro aumentou com a concentração deste óxido (*3,05 - 3,71* g/cm^3). A concentração iônica de Nd^{3+} calculada para os vidros foi de $3,2 \times 10^{21}$ *a* $6,5 \times 10^{21}$ *íons*/cm^3.

Medidas de absorção óptica (*AO*) no intervalo espectral de *300-1000 nm* mostraram intensas bandas de absorção que aumentam também com a concentração de Nd^{3+}. As bandas mais intensas estão posicionadas em *580 nm* e *800 nm.*

O pó precursor da composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB),* utilizado no método de fusão a laser (*LHPG*) foi calcinado a *1000* ^oC por *12 h.* Medidas de difração de raios *X* revelaram a presença majoritária da fase *NAB*, havendo ainda as fases secundárias $Al_4B_2O_9$ e $NdBO_3$.

Pelo método de LHPG, utilizado para puxar fibras da composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)*, não foi possível obter fibras vítreas uniformes devido à tendência de cristalização do vidro.

Como sugestões para futuros trabalhos, se propõe a investigação da formação vítrea no sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 de forma a tentar estender o diagrama anteriormente apresentado por *Spess e Shelby.* Uma vez que se obteve com sucesso vidros com composições não relatadas anteriormente, pode ser possível a obtenção de vidros para outras composições. Sugere-se, ainda, o estudo detalhado da cristalização de vidros desse

composição foram efetuadas medidas de *ATD* e *DRX*, cujos resultados são apresentados na seção a seguir.

4.1.1.1 – Difratometria de raios X

A *figura 4.1* apresenta o difratograma de *raios X* para o lote 2, indicando as fases cristalinas indexadas. Neste difratograma podemos observar que a fase majoritária identificada é o *NAB*. Essa fase é monoclínica e possui grupo espacial *C2/c* [*1*], sendo correspondente ao *β-NAB* citado por *Wang et al.* [*2*]. Neste trabalho é reportado que o *NAB* apresenta uma transição de fase em *(922 ± 5) °C* de *α-NAB* para *β-NAB*. As outras fases presentes, identificadas no difratograma, foram o $Al_4B_2O_9$ [*3*] e o $NdBO_3$ [*4*].

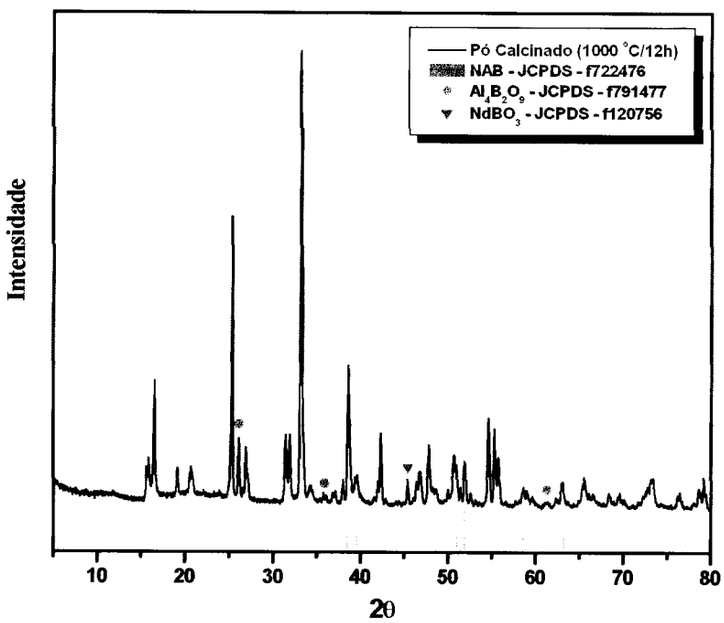


Figura 4.1* – Difratograma de *raios X* para a composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)* calcinada a *1000 °C/12 h.

A condição de calcinação para o *lote 1* não foi capaz de sintetizar o material suficientemente para se extrair informações inequívocas a respeito das possíveis fases

cristalizadas. As medidas de *DRX* realizadas neste lote apresentaram uma sucessão de picos de todos os óxidos precursores utilizados e, portanto, serão omitidas aqui. Para o *lote 2*, no entanto, puderam ser observados picos mais distintos e foi possível identificar as fases cristalinas formadas nas medidas de *DRX*. Isto ocorreu porque, para esse tratamento térmico, a síntese do composto a partir dos óxidos presentes foi mais efetiva.

4.1.1.2 – Análise térmica

Na *figura 4.2-a* é apresentada a curva de *ATD* e *TG* para a mistura dos óxidos utilizados na composição *NAB* e, para a mesma composição, a curva da amostra calcinada a *1000 °C/12h* é apresentada na *figura 4.2-b*. O procedimento utilizado na calcinação foi anteriormente descrito no *Capítulo 3*.

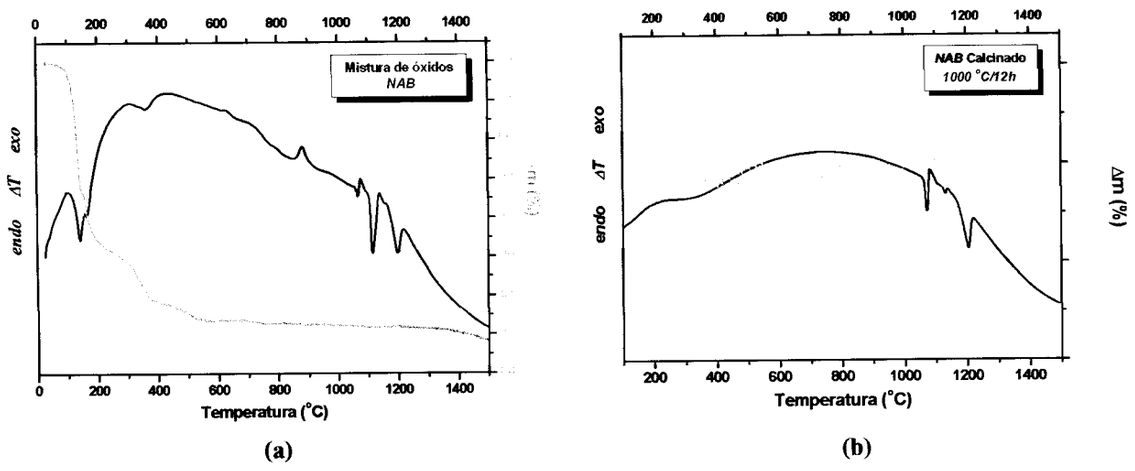


Figura 4.2 – Curvas de *ATD* e *TG* para a matéria-prima. (a) composição *NAB*. (b) composição *NAB* calcinada a *1000 °C/12h*.

Na curva de *TG* para o *NAB* não calcinado é observada uma seqüência de perda de massa a partir de aproximadamente *100 °C*. O primeiro estágio na curva indica uma perda de aproximadamente *8,1 %* e está relacionada ao composto H_3BO_3 formado devido à higroscopicidade do precursor B_2O_3. Há uma volatilização deste composto presente no pó que é indicada pelo primeiro pico endotérmico da curva de *ATD*. A equação *4.1* esquematiza a reação deste óxido com a água.

$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 \qquad (4.1)$$

Em seguida, nos intervalos de temperatura de *300 °C* a *380 °C*, e de *380 °C* a *530 °C*, aproximadamente, há uma perda na massa de *2,1 %* e *1 %*, respectivamente, que correspondem ao B_2O_3. Após essas temperaturas não são observadas perdas de massa no restante do intervalo de temperatura medido.

Para o pó de *NAB* calcinado (*Fig. 4.2-b*) não há perda de massa significativa. Isso indica que todos os voláteis presentes evaporaram durante todo o processo de calcinação e, portanto, não são identificados na medida termogravimétrica. O pó então já se encontra sintetizado.

É observado para o pó de *NAB* não calcinado um pico exotérmico de cristalização em *882°C* e três picos endotérmicos distintos em *1064°C*, *1114°C* e *1198°C*, que correspondem à fusão de fases cristalinas ou formação de eutéticos. Nos estudos realizados com difratometria de *raios X* foi identificado que a fase *β-NAB* é a fase majoritária para o pó calcinado. Isso nos leva a crer que o pico exotérmico em *882°C* corresponde à cristalização da fase *NAB*.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Yangyang et al. [5] relataram em seu trabalho que a temperatura de fusão para o *NAB*, medida por *ATD*, foi de *(1150 ± 5) °C*. Também é discutida a presença de um eutético em *(1210 ± 5) °C*, formado pelos compostos $Nd_4B_2O_9$ e $NdBO_3$. Este último composto foi identificado no pó calcinado de *NAB*, de acordo com as medidas de *DRX* apresentadas na *fig. 4.1*. Entretanto não foi possível identificar a fase $Nd_4B_2O_9$. Levando-se em consideração essas informações, pode-se inferir que os dois últimos picos de fusão devem estar relacionados à fase *NAB* e ao eutético citado, respectivamente. A *tabela 4.1* apresenta os dados obtidos a partir das medidas de *ATD*.

***Tabela 4.1* – Dados extraídos das medidas de *ATD* para os pós de *NAB*.**

Amostra	T_{x1}(°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)
Pó não calcinado	*882*	*1064*	*1114*	*1198*
Pó calcinado	-	*1071*	*1130*	*1204*

Para o pó calcinado não há picos de cristalização. Este resultado é perfeitamente esperado, uma vez que o material já está calcinado, ou seja, todas as fases cristalinas já haviam sido formadas antes das medidas de análise térmica. Os picos de fusão encontrados são muito semelhantes aos picos de fusão encontrados para o pó não calcinado. Os valores correspondentes à fusão estão em *1071°C 1130°C* e *1204°C* e encontram-se ligeiramente deslocados para temperaturas mais elevadas, em comparação ao pó não calcinado.

4.1.2 – Pó da composição NAB136

Na *figura 4.3* são apresentadas as curvas de *ATD* e *TG* para o pó não calcinado da composição ***NAB136***. Esta é a composição mais próxima, em estequiometria, da composição do *NAB*. Na curva de *ATD* dois picos exotérmicos situados a *623°C* e *800°C* podem ser observados, sendo o último correspondente à cristalização da fase *NAB*. O resultado obtido difere do resultado para o pó não calcinado de *NAB*, onde foi observado apenas um pico de cristalização em *882°C*.

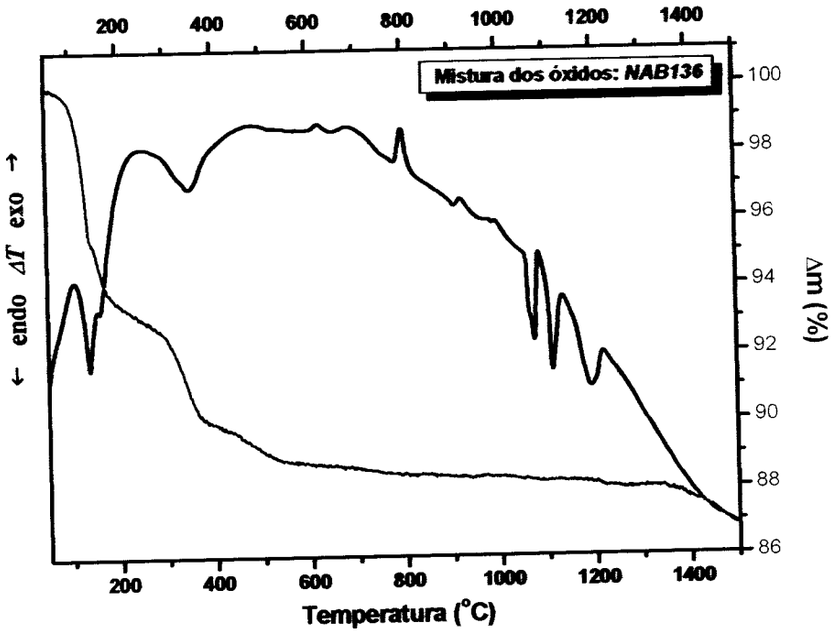


Figura 4.3 **– Curva de *ATD* e *TG* para o pó não calcinado de *NAB136*.**

Para o ***NAB136***, é observado também um maior número de eventos endotérmicos do que para o *NAB* não calcinado. Três destes picos, dos cinco encontrados, estão posicionados em *1074°C*, *1112°C* e *1194°C*, sendo então os mesmos observados para o *NAB* não

calcinado. Os outros dois são menos proeminentes, referindo-se possivelmente à formação de outras fases secundárias. A *figura 4.4* apresenta a curva de *ATD* ampliada na região de *880°C* a *1020°C*.

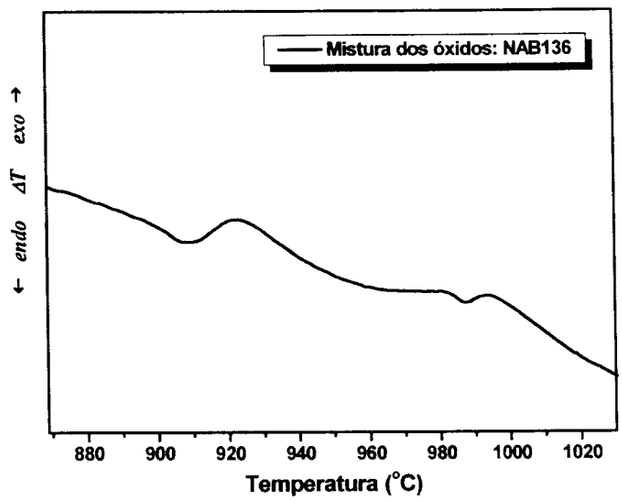


***Figura 4.4* – Ampliação na curva da medida de *ATD* para visualização dos dois primeiros eventos endotérmicos.**

Com relação à curva de *TG*, observa-se uma situação quase idêntica ao *NAB* não calcinado. A perda de massa total estimada na medida foi de aproximadamente *12%* (*1,2%* menor que o resultado obtido para o *NAB* não calcinado).

4.2 – Os Vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3

Nesta etapa serão discutidos os resultados obtidos na preparação dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, bem como toda a caracterização efetuada para esses materiais.

No vidro ***NAB51580*** o material fundido no cadinho foi vertido a *1400°C* e foi observada a formação de camadas transparentes juntamente com camadas opacas. No volume do material observa-se a predominância de fase que, visualmente, aparenta ser uma fase vítrea enquanto que, na superfície, foi formada uma camada que, talvez, possa tratar-se de uma vitro-cerâmica (*Fig. 4.5*). Trata-se de uma separação de fases, ou seja, temos fases imiscíveis para esta composição. O material obtido apresentou uma baixa resistência mecânica, observada devido à facilidade em fraturá-lo sem o auxílio de qualquer aparato mecânico, apenas manualmente.

Figura 4.5 **– Imagem do *NAB51580*.**

Spess e *Shelby* [*6*] citaram um resultado similar ao encontrado para o ***NAB51580***. A composição binária de borato de neodímio *15 mol%* Nd_2O_3*: 85 mol%* B_2O_3 também apresentou duas camadas distintas. Uma camada delgada, denominada pelos autores de "*milky white*", rica em B_2O_3, e outra camada localizada no interior do material, sendo esta um vidro de cor violeta rico em Nd_2O_3. Os vidros boratos binários de algumas terras raras exibem uma separação de fases para uma variação de composição entre $0 < x\ R_2O_3 \leq 25$ *mol%*, onde *R = La, Nd* ou *Sm* [*6,7*].

Para a composição ***NAB136***, o material foi fundido a *1500°C* e vertido em molde à temperatura ambiente, formando um vidro de cor violeta. Os outros dois vidros, ***NAB152560*** e ***NAB226***, também foram preparados sob as mesmas condições de moldagem do ***NAB136*** (*Tabela 3.2*). Foi possível formar vidros facilmente a partir dessas três composições, e não foram observadas cristalização ou separação de fases. Os vidros apresentaram um aspecto idêntico ao vidro ***NAB136*** apresentado na *figura 4.6*, uma vez que apresentaram a mesma coloração.

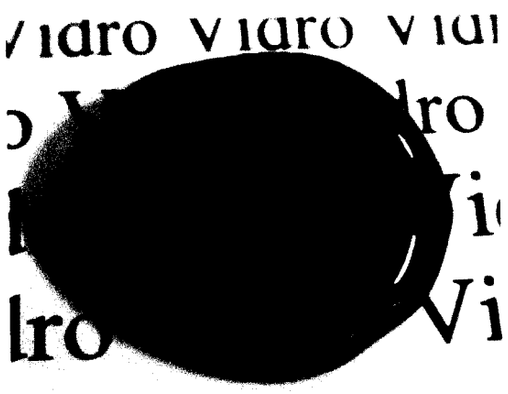


***Figura 4.6* – Imagem do vidro *NAB136*. Composição vertida a *1500 °C* em molde à temperatura ambiente formando um vidro de cor violeta.**

Para o vidro ***NAB***, cuja composição é a do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$, foram preparados *10g* de material. O composto foi aquecido em forno resistivo a uma temperatura de *1400 °C* por um período de *20* minutos. Entretanto, não foi possível formar vidro nessa composição, nas condições de preparação adotadas. O material aparentemente cristalizou ao ser vertido, tendo apresentado também uma alta viscosidade na temperatura em que foi vertido.

Algumas composições aqui preparadas já haviam sido estudadas por *Spess* e *Shelby* [*8*]. Novos materiais foram preparados no presente trabalho, e com isso, foi possível estender a região de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, anteriormente

apresentada por aqueles autores. A *figura 4.7* apresenta um diagrama de formação vítrea, no qual podem ser identificados os vidros preparados neste trabalho e os vidros estudados por *Spess* e *Shelby* [*8*].

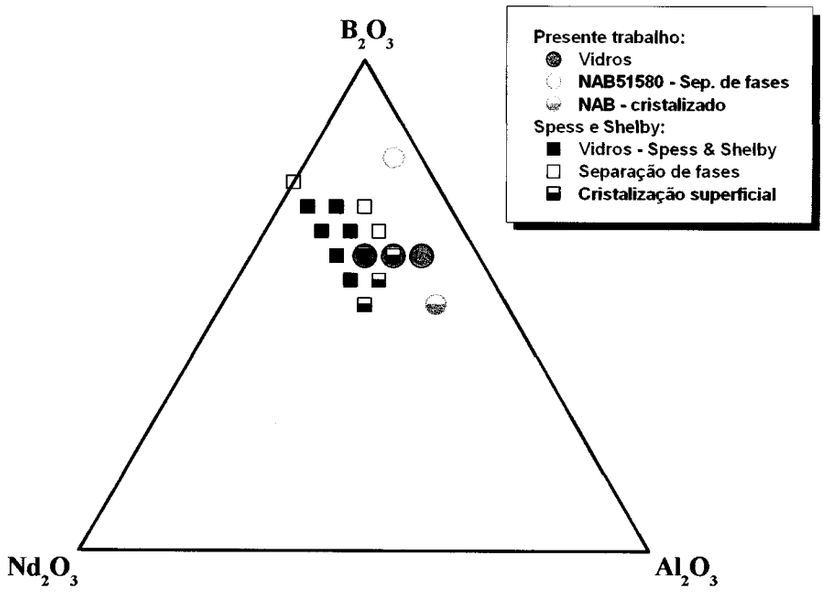


Figura 4.7 **– Diagrama de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 ilustrando os resultados de *Spess* e *Shelby* e os resultados do presente trabalho.**

Pela *figura 4.7* pode-se observar que, onde anteriormente havia sido descrito um material que apresentou cristalização superficial, foi possível preparar o vidro *NAB152560* sob as condições de preparação adotadas no presente trabalho. O vidro *NAB136* ainda não havia sido relatado, sendo essa a principal composição a ser caracterizada. Com a composição *NAB* não foi possível preparar um vidro, uma vez que ocorreu a cristalização do material. O círculo aberto, em azul, representa a composição *NAB51580*, que apresentou separação de fases. O aspecto desse material foi apresentado na *figura 4.5*, provavelmente

SERVIÇO DE

possui camadas ricas em B_2O_3 nas regiões claras, que tendem a se solidificar em toda a superfície do material, e camadas internas ricas em Nd_2O_3 nas regiões mais escuras. [6]

De acordo com os resultados obtidos, acredita-se que seria extremamente interessante tentar estender o diagrama de formação vítrea do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3, procurando-se, para tanto, preparar outras composições que não foram aqui estudadas e, inclusive, variando-se as condições de processamento.

4.2.1 – Difratometria de raios X

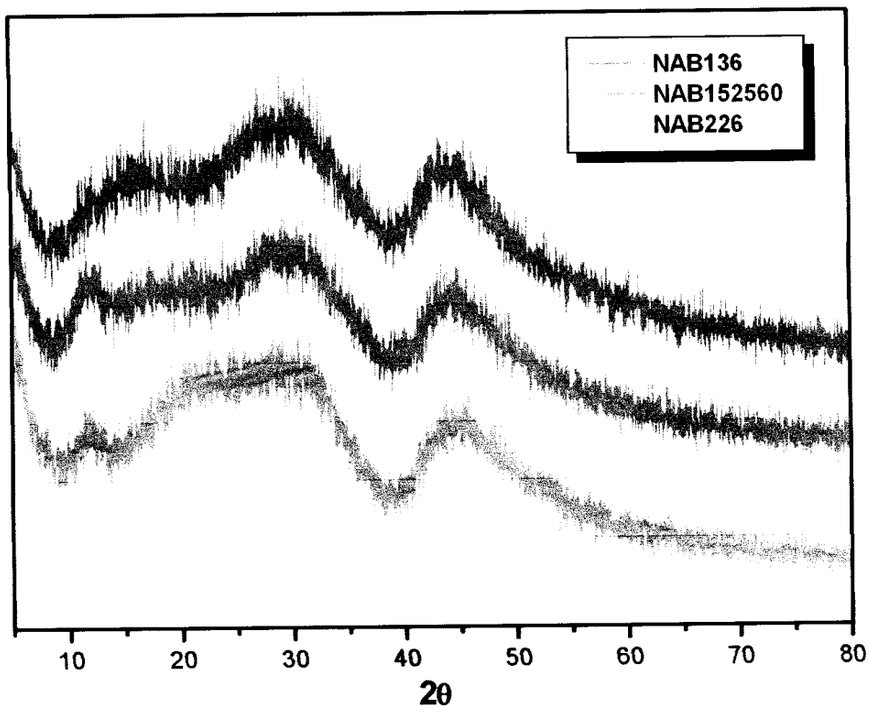


***Figura 4.8* – Difratograma das amostras vítreas *NAB136, NAB152560* e *NAB226*.**

A técnica de *difração de raios X (DRX)* foi utilizada para verificar se os vidros preparados, ***NAB136, NAB152560*** e ***NAB226***, realmente possuíam uma estrutura amorfa e

não apresentavam quaisquer traços de cristalização. Por meio desta técnica também foram identificadas as fases cristalinas formadas no processo de cristalização do vidro ***NAB136***. A *figura 4.8* apresenta os difratogramas obtidos para os vidros estudados.

Pode-se verificar, claramente, que não houve cristalização das amostras devido à ausência de picos característicos de materiais cristalinos. São observadas apenas bandas largas, sendo esse resultado característico da natureza amorfa dos materiais.

Foi realizada uma medida de *DRX* através de incidência normal sobre a superfície do vidro ***NAB51580***, na camada opaca externa (ver ***figura 4.5***) onde, de acordo com a literatura [*6*], a composição é rica em B_2O_3. O objetivo foi verificar se houve a formação de alguma fase cristalina. A ***figura 4.9*** apresenta o difratograma obtido. Por meio do difratograma só foi possível identificar que esta camada possui estrutura amorfa.

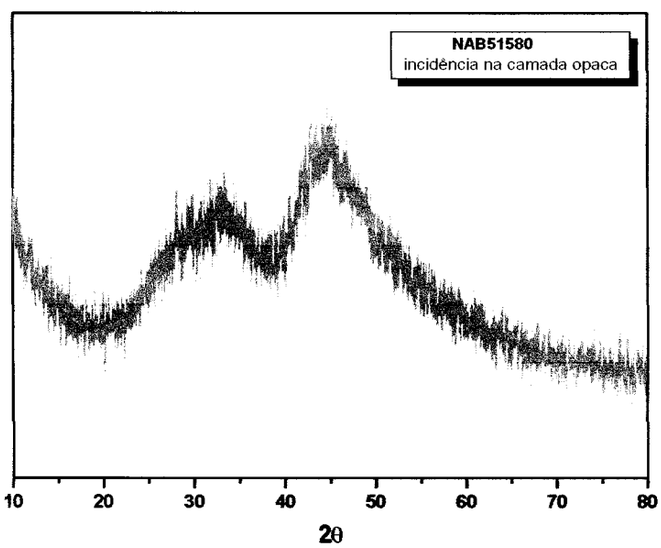


Figure 4.9 **– Difratograma de raios X para amostra NAB51580. Incidência normal à superfície na camada opaca.**

Dentre os três vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 preparados, o vidro *NAB136* foi submetido a um tratamento térmico numa temperatura de *820°C* por um período de *2 horas*, a fim de efetuar-se a cristalização do material para posterior identificação das fases cristalinas formadas sob essas condições de aquecimento. A escolha da temperatura de tratamento térmico baseou-se nos resultados de *ATD* obtidos para os vidros, nos quais houve a formação de um pico exotérmico nessa região de temperatura. As medidas de *ATD* serão discutidas detalhadamente na próxima seção.

A *figura 4.10* apresenta o difratograma obtido para o vidro *NAB136* cristalizado à *820 °C/2h*.

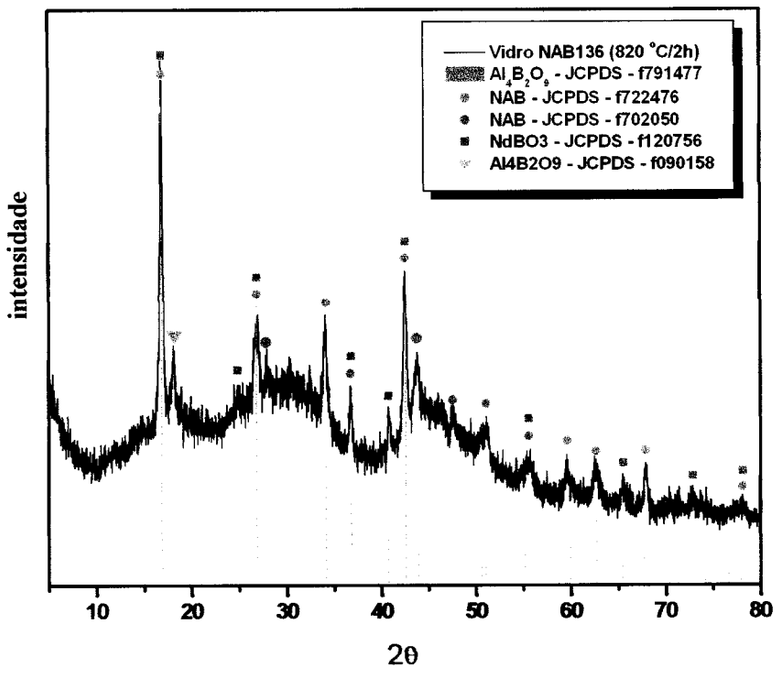


***Figura 4.10* – Difratograma de *raios X* do vidro *NAB136* cristalizado à *820 °C/2h*, indicando as fases cristalinas indexadas.**

Pelo difratograma pode-se perceber claramente que a amostra encontra-se, em parte, com estrutura amorfa. Os picos sobrepostos às bandas amorfas correspondem às três fases cristalinas formadas durante o processo, sendo elas o *NAB* monoclínico, o $Al_4B_2O_9$ e o $NdBO_3$.

O pico mais intenso observado no difratograma corresponde à reflexão mais intensa da fase $Al_4B_2O_9$ [*3*]. Entretanto, ocorre sobreposição da segunda reflexão mais intensa da fase *NAB* monoclínica [*1*]. Devido a isso, não se pode inferir qual das fases é a majoritária.

Uma vez que a cristalização foi efetuada a *820°C/2h*, outras condições de tratamento térmico podem ser mais efetivas na formação de uma fase majoritária, bem como pode ocorrer a formação de outras fases cristalinas.

Os resultados estão de acordo com o diagrama de fases apresentado por *Yangyang et al.* [*5*] (*ver figura 2.3*). Neste trabalho é citado que o único composto ternário encontrado para o sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 é o *NAB*.

4.2.2 – Análise térmica

Nesta etapa, serão apresentados os resultados de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (*TG*) dos vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3. A incerteza na determinação da temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão é de *5°C* para todas as amostras.

As medidas de *ATD* e *TG* foram efetuadas sob as mesmas condições para todos os materiais estudados. As *figuras 4.11, 4.13* e *4.14* apresentam as curvas obtidas para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*, respectivamente.

O vidro *NAB136* possui temperatura de transição vítrea de *688°C*. São observados picos exotérmicos bem definidos, que caracterizam a cristalização do material, em *845°C* e *969°C*.

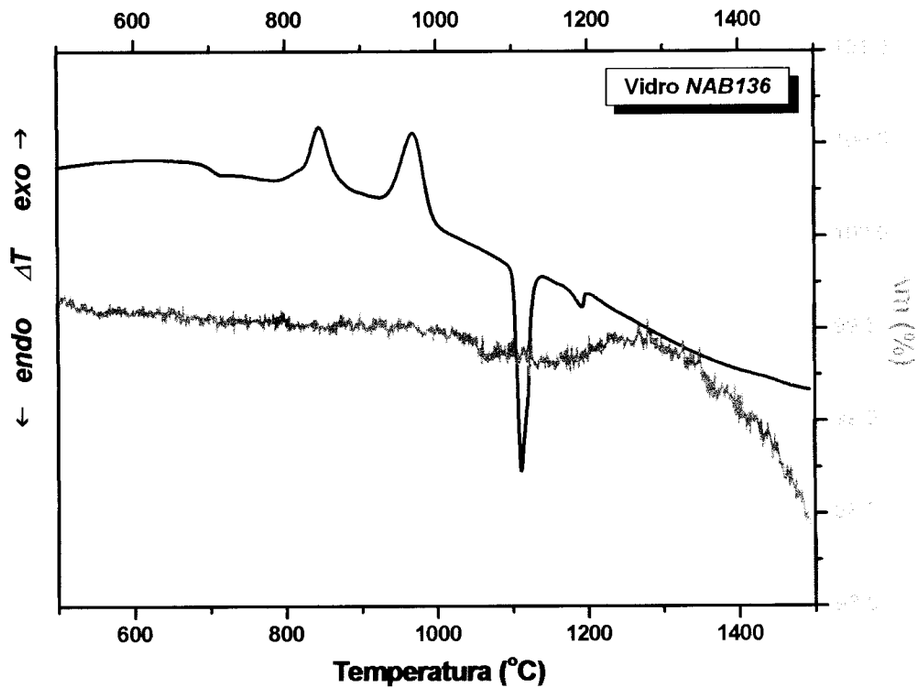


Figura 4.11– Curva de *ATD* e *TG* para o vidro *NAB136*.

A estabilidade térmica frente à devitrificação é definida como a diferença entre a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de transição vítrea (T_g). Este parâmetro indica se o vidro pode ser facilmente cristalizado. Para valores de ΔT superiores

a aproximadamente *90°C*, onde $\Delta T = T_x - T_g$, diz-se que o vidro é estável frente à devitrificação.

Como o valor de ΔT para o ***NAB136*** é de *130°C*, calculado a partir do primeiro pico de cristalização, esse resultado então corrobora o difratograma apresentado na seção anterior obtido para o vidro cristalizado a *820°C/2h* (ver *figura 4.10*) , uma vez que bandas intensas referentes ao material amorfo puderam ser observadas. Para obter-se uma cristalização mais efetiva do material deve-se então elevar a temperatura de tratamento térmico e/ou o tempo de tratamento.

De acordo com as medidas de *DRX* e *ATD* realizadas tanto para este vidro quanto para o pó de ***NAB*** não calcinado, cujo pico de cristalização ocorreu a *882°C*, podemos inferir que a primeira cristalização refere-se à fase ***NAB***. O segundo pico mostra-se mais largo e assimétrico. Isto pode estar relacionado à cristalização de mais de uma fase. De acordo com os resultados de raios X, o segundo pico de cristalização pode estar então associado à formação das fases $Al_4B_2O_9$ e $NdBO_3$. *Madarász et al* [*9*] cita em seu trabalho que para o "subsistema" Al_2O_3-B_2O_3 é observada uma formação exotérmica entre *900* e *1000°C*.

Os eventos endotérmicos para o vidro ***NAB136*** ocorreram a *1111°C* e *1192°C*. O primeiro pico, bastante proeminente, pode estar associado à fusão de mais de uma fase. De acordo com *Yangyang et al.* [*5*], a fusão do ***NAB*** ocorre a *(1150 ± 5) °C*. O autor relata ainda a formação de um eutético entre os compostos $NdBO_3$ e $Nd_4B_2O_9$ a *(1210 ± 5) °C*. A *figura 4.12* apresenta o diagrama de fases binário obtido no citado trabalho.

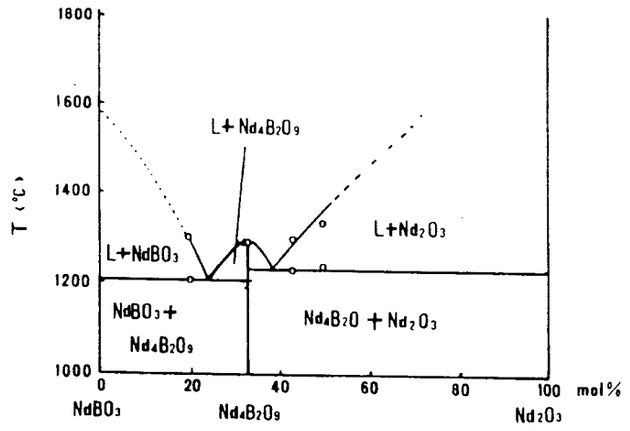


Figura 4.12 **– Diagrama binário do sistema $NdBO_3$-Nd_2O_3 [5].**

Dessa forma, o primeiro evento endotérmico pode ser associado à fusão do ***NAB***, enquanto que o segundo à fusão do $NdBO_3$. Não foi encontrado na literatura o ponto de fusão do $Al_4B_2O_9$, sendo que a fusão desse composto pode estar associada a um dos dois eventos endotérmicos observados na curva de *ATD* do vidro ***NAB136***. É válido ressaltar ainda que pode ocorrer, para essa composição, a cristalização de outras fases que não foram observadas no difratograma da *figura 4.10*, uma vez que a estrutura amorfa é majoritária.

As curvas de *ATD* obtidas para os vidros ***NAB152560*** e ***NAB226*** são apresentadas nas *figuras 4.13 e 4.14*. Os vidros de composição ***NAB152560*** e ***NAB226*** apresentaram um comportamento endotérmico diferente do ***NAB136***. Nessas curvas podem ser observados vários eventos endotérmicos, havendo inclusive fusão incongruente das fases cristalizadas no material.

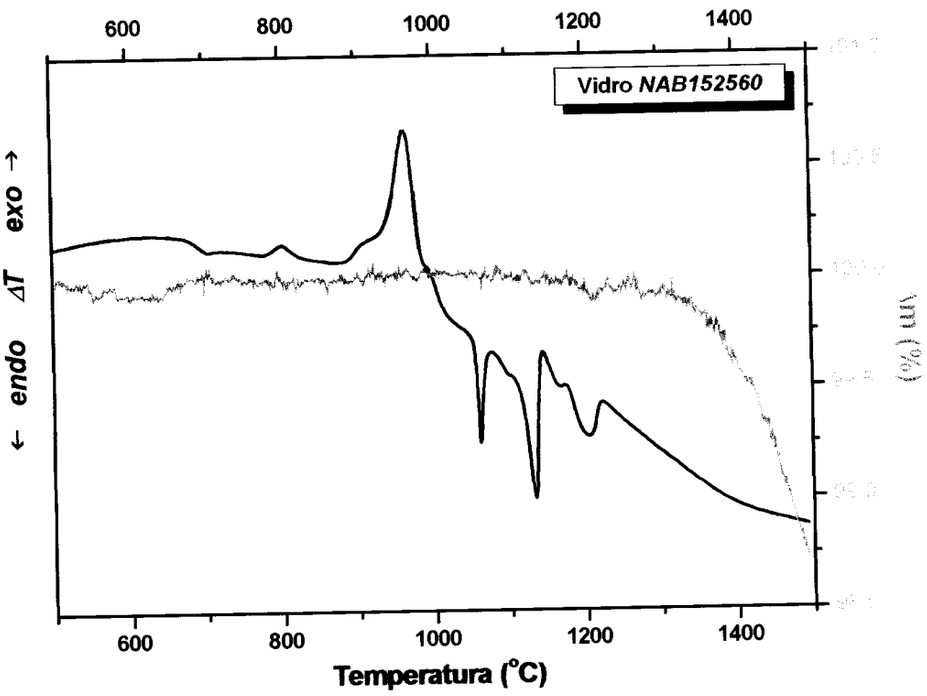


Figura 4.13 **– Curva de *ATD* e *TG* para o vidro *NAB152560*.**

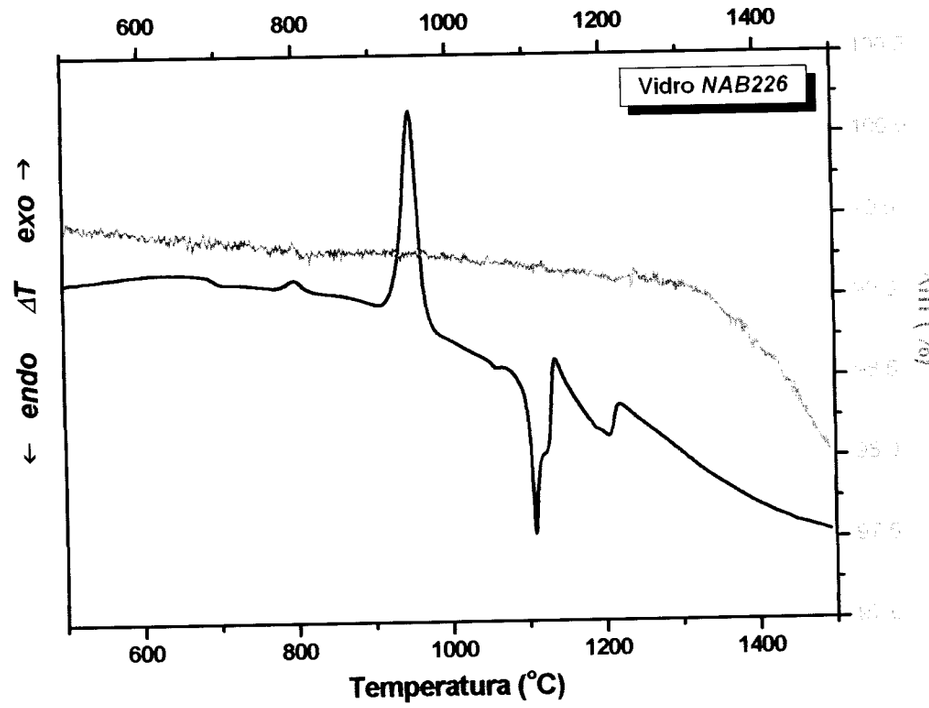


Figura 4.14 **– Curva de *ATD* e *TG* referente ao vidro *NAB226*.**

As temperaturas de cristalização ocorreram em intervalos similares aos obtidos para o ***NAB136***. Na amostra ***NAB152560*** a sobreposição de mais de um pico de cristalização pode ser claramente observada, indicando a cristalização de duas ou mais fases.

Uma vez que não foram realizados tratamentos térmicos de cristalização para essas duas composições, as possíveis fases cristalizadas não foram identificadas. Entretanto, por analogia com o vidro ***NAB136***, pode-se supor que ocorra a formação das mesmas fases cristalinas, devido à semelhança nas posições dos picos. Contudo, a relação de intensidade entre os picos não é a mesma e, além disso, ocorre um maior número de efeitos endotérmicos. Dessa forma, pode-se supor que ocorra também a formação de novas fases cristalinas. *A tabela 4.2* apresenta os dados obtidos das curvas de *ATD* para os vidros estudados.

Tabela 4.2 **– Tabela com os eventos térmicos das medidas de Análise Térmica dos vidros preparados.**

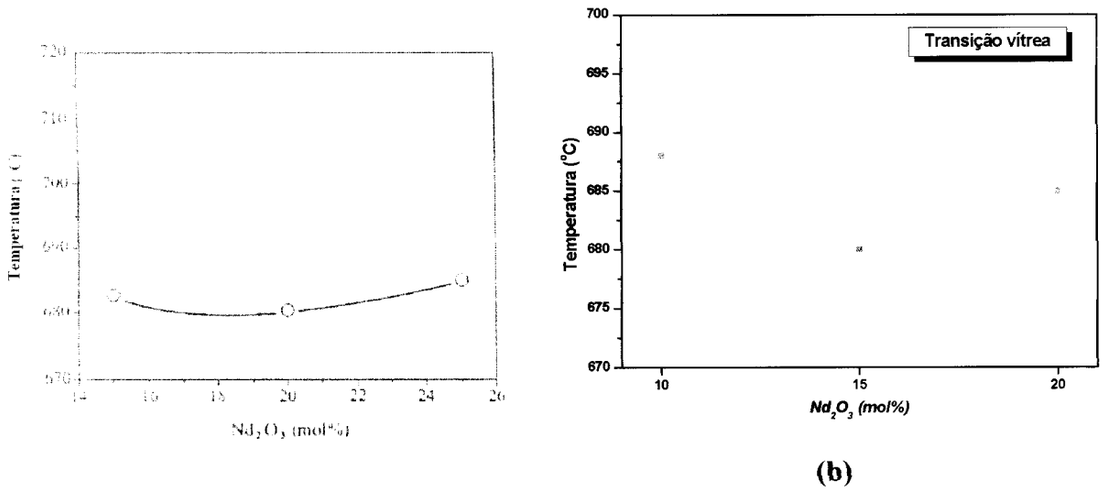
Amostra	T_g [a] (°C)	T_{x1} [b] (°C)	T_{x2} (°C)	T_{x3} (°C)	T_{m1} [c] (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	$\Delta T = (T_{x1}-T_g)$ [d] (°C)
Vidro NAB136	*688*	*845*	*969*	-	-	*1111*	*1192*	*130*
Vidro NAB152560	*680*	*802*	*965*	*995*	*1062*	*(1103)* *(1134)*	*(1170)* *(1205)*	*104*
Vidro NAB226	*685*	*798*	*951*	-	*1058*	*(1109)* *(1117)*	*(1186)* *(1205)*	*96*

([a]) Temperatura de transição vítrea; ([b]) Temperatura de início de cristalização das fases; ([c]) Temperatura de fusão das fases formadas; ([d]) Estabilidade térmica frente à devitrificação.

Com relação às medidas de *TG*, assim como no ***NAB136***, não houve perda de massa até aproximadamente *1300°C*. A partir dessa temperatura é observada uma perda de massa de aproximadamente *1%* para o ***NAB152560***, e 2% para o ***NAB226***.

A estabilidade térmica, para os três vidros, foi superior a *90°C*, indicando que esses materiais são relativamente estáveis frente à devitrificação. Ainda assim é possível observar uma redução nessa estabilidade à medida que aumenta o teor de neodímio nas composições.

Com relação à temperatura de transição vítrea, a variação observada para as três composições foi muito pequena, considerando-se ainda a incerteza da medida, em torno de 5°C. *Spess* e *Shelby* [*8*] apresentaram um resultado similar ao obtido no presente trabalho, como pode ser observado nas *figura 4.15-a* e *4.15-b*. As curvas apresentam a variação da T_g em função da concentração de neodímio.



(a) (b)

Figura 4.15* – Efeito do teor de *Nd* na temperatura de transição vítrea (T_g). (a) Resultados de *Spess* e *Shelby* [*21*]. (b) Vidros *NAB136, NAB152560 e NAB226.

4.2.3 – Análise de composição

Para analisar a composição real dos vidros preparados, foi utilizada a técnica de *Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente* (*ICP-OES*). Os detalhes da técnica e do equipamento utilizado estão descritos no capítulo sobre Materiais e Métodos. As medidas foram realizadas no *GCCMC-IFSC* (Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos).

Todas as amostras foram "digeridas" em HNO_3 com aquecimento. Para cada elemento presente na amostra foram realizadas *20* medidas. Esse procedimento permite fazer uma estatística destas medidas e ter uma melhor avaliação dos resultados. A *tabela 4.3* apresenta os resultados em *p.p.m.* para cada elemento constituinte dos vidros ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226***.

Tabela 4.3 – Concentrações dos elementos *Al*, *B* e *Nd* nos vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.

Vidro	*Al (p.p.m.)*	*B (p.p.m.)*	*Nd (p.p.m.)*
NAB136	*89,38*	*63,80*	*131,65*
NAB152560	*67,61*	*55,56*	*176,11*
NAB226	*61,78*	*45,13*	*212,04*

Após obter os resultados das concentrações dos elementos em *p.p.m.*, é necessário fazer uma conversão para porcentagem, de forma a obter-se as composições na fórmula molecular. A *tabela 4.4* mostra os valores obtidos. Na *tabela 4.5* é apresentada uma comparação entre a fórmula teórica e a fórmula calculada por meio das medidas de análise de composição.

Tabela 4.4 **– Resultados das medidas de análise de composição para cada elemento.**

$Nd_xAl_yB_zO_3$	*Nd (x)*	*Erro (x)*	*Al (y)*	*Erro (y)*	*B (z)*	*Erro (z)*
NAB136	*0,20*	*0,01*	*0,67*	*0,01*	*1,19*	*0,01*
NAB152560	*0,29*	*0,01*	*0,59*	*0,02*	*1,21*	*0,02*
NAB226	*0,38*	*0,01*	*0,58*	*0,06*	*1,06*	*0,01*

Tabela 4.5 **– Comparação entre valores teóricos e medidos.**

	Formula teórica	*Fórmula real*
NAB136	$Nd_{0,2}Al_{0,6}B_{1,2}O_3$	$Nd_{0,20}Al_{0,67}B_{1,19}O_3$
NAB152560	$Nd_{0,3}Al_{0,5}B_{1,2}O_3$	$Nd_{0,29}Al_{0,59}B_{1,21}O_3$
NAB226	$Nd_{0,4}Al_{0,4}B_{1,2}O_3$	$Nd_{0,38}Al_{0,58}B_{1,06}O_3$

Foram detectadas algumas impurezas presentes nos vidros durante a análise, mas a grande maioria apresentou teores inferiores a < 1 *p.p.m.* A *tabela 4.6* apresenta os elementos identificados e as respectivas quantidades (em *p.p.m.*).

Tabela 4.6 **– Impurezas encontradas nas amostras de vidro (em p.p.m.).**

(p.p.m.)	*Ce*	*Cu*	*Er*	*Fe*	*La*	*Mg*	*Mo*	*Na*	*Pb*	*Pr*	*Sc*	*Sm*	*Sr*
NAB136	*0,5*	*0,2*	*0,2*	*0,01*	*0,1*	*0,01*	*0,1*	*0,2*	*0,4*	*7,5*	*0,01*	*3,1*	*0,06*
NAB152560	*0,7*	*0,3*	*0,3*	*0,01*	*0,2*	*0,01*	*0,2*	*0,3*	*0,6*	*9,8*	*0,02*	*4,1*	*0,08*
NAB226	*0,9*	*0,4*	*0,4*	*0,01*	*0,2*	*0,01*	*0,2*	*0,2*	*0,8*	*12,6*	*0,02*	*5*	*0,1*

Foi observada uma maior concordância entre os valores medidos e os valores teóricos para os vidros ***NAB136*** e ***NAB152560*** do que para o vidro ***NAB226***. As impurezas encontradas que possuem os maiores teores foram o ***Pr*** e o ***Sm***. No geral, tanto bons resultados da análise de composição quanto das impurezas foram obtidos.

Pode-se dizer ainda que, para o vidro ***NAB136,*** principalmente, a síntese do material resultou num vidro com uma composição muito próxima da teórica, possuindo uma ótima qualidade com relação tanto à composição quanto à pureza.

4.2.4 – Densidade

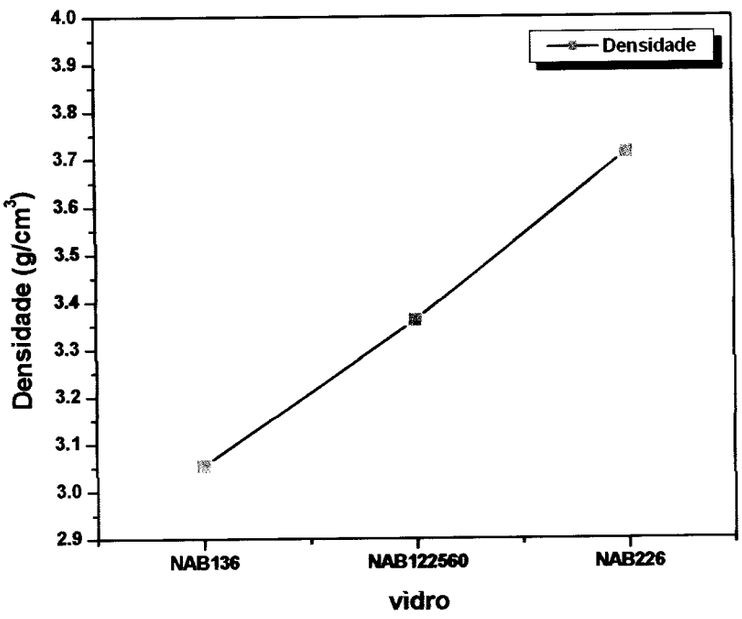


Figura 4.16 **– Curva de densidade dos vidros *NAB136, NAB152560* e *NAB226*.**

Medidas de densidade foram realizadas nos vidros ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226***. Foi utilizado o princípio de Arquimedes para determinar o volume por deslocamento de líquido de imersão. Para cada vidro foram realizadas medidas em *10* amostras. A *figura 4.16* apresenta um gráfico, no qual observa-se o aumento da densidade com a concentração de Nd_2O_3 nos vidros.

Spess e *Shelby* [*8*] apresentaram um resultado similar para os vidros preparados. À medida que aumentaram a concentração de Nd_2O_3 nas matrizes vítreas, foi observado um aumento significativo na densidade dos vidros. Este resultado é de certa forma esperado uma vez que há uma grande diferença entre os pesos moleculares do Nd_2O_3 e dos outros óxidos componentes do vidro.

A *tabela 4.7* apresenta os valores das medidas de densidade dos vidros, com os respectivos erros obtidos. Pode-se observar que os resultados foram bastante precisos.

Tabela 4.7 **– Medidas de densidade para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.**

Vidros	*Densidade* (g/cm^3)	*Erro* (g/cm^3)
NAB136	*3,05*	*0,01*
NAB152560	*3,36*	*0,02*
NAB226	*3,71*	*0,01*

A densidade do cristal *NAB* com estrutura hexagonal e grupo espacial *P6/mmm* obtida por *Yangyang et al.* [*5*] foi de *4,02* g/cm^3. A ficha cristalográfica de número *JCPDS-702050*, que corresponde ao *NAB* com estrutura romboédrica e grupo espacial *R32*, apresenta a densidade com o valor de *4,154* g/cm^3. A composição do vidro mais próxima do cristal *NAB* é a ***NAB136***, que possui um valor de densidade bem menor que o do cristal.

Esse fato é uma conseqüência da deformação reticular e da estrutura desordenada que caracteriza os vidros, resultando numa densidade menor que a do cristal.

Foi calculada a quantidade de íons para os vidros estudados a partir dos valores obtidos de densidade e das medidas de análise de composição descritas na seção anterior, onde foram medidas as concentrações, em *p.p.m.*, para o elemento *Nd*. A *figura 4.17* ilustra a concentração iônica para os vidros estudados.

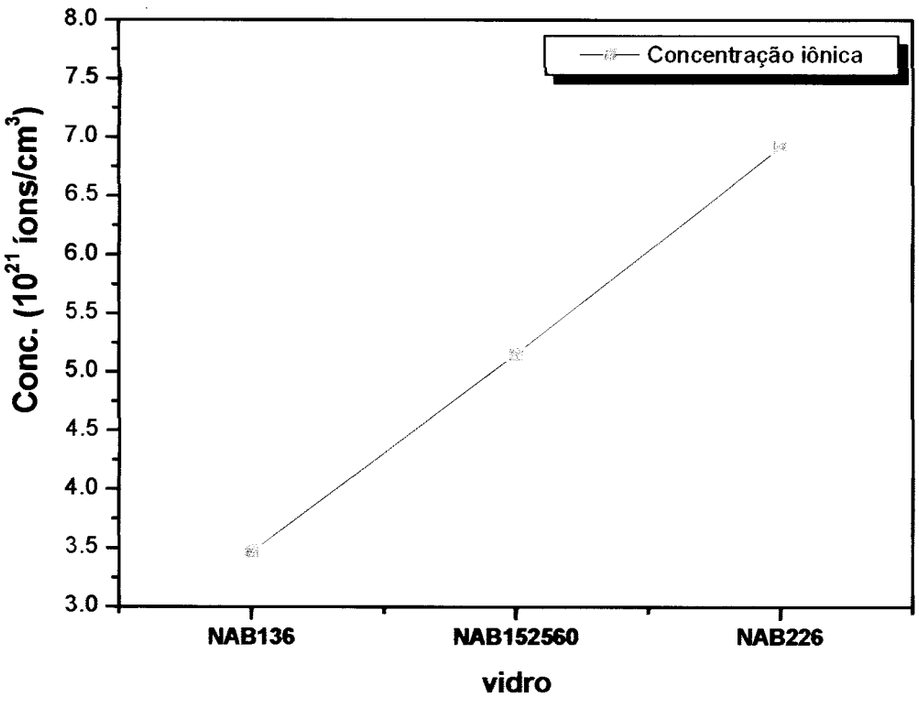


***Figure 4.17* – Concentração iônica de *Nd* para os vidros *NAB136, NAB152560* e *NAB226*.**

Xueyuan et al. [*10*] relataram que a concentração de *Nd* incorporada no cristal $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* foi $5{,}43 \times 10^{21}$ cm^{-3}. O vidro ***NAB152560*** é o que possui o resultado mais próximo em comparação com o cristal. Na *tabela 4.8* são apresentados esses valores de concentração de forma mais precisa.

***Tabela 4.8* – Valores da concentração iônica de *Nd* para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.**

Vidro	*Concentração de Nd^{3+} ($ions/cm^3$)*
NAB136	$3,2 \times 10^{21}$
NAB152560	$4,9 \times 10^{21}$
NAB226	$6,5 \times 10^{21}$

4.2.5 – Absorção óptica

A *figura 4.18* mostra as curvas de transmitância para as amostras vítreas *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.

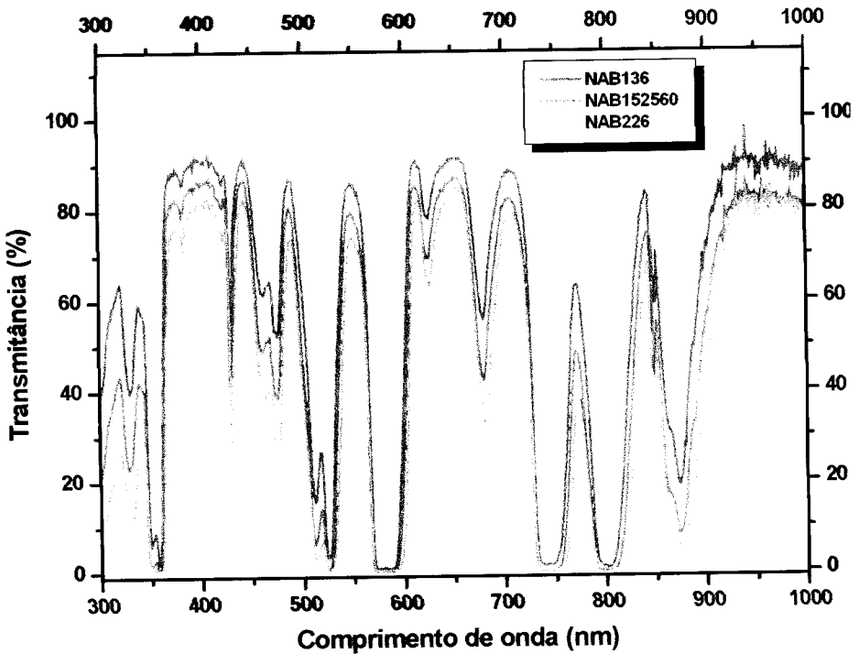
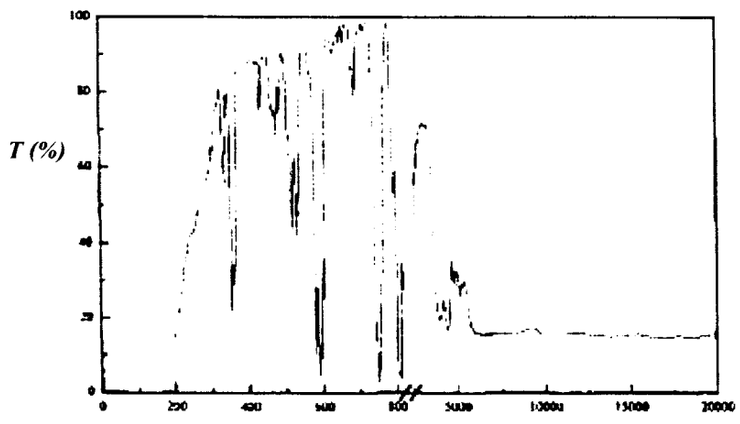


***Figura 4.18* – Curvas de transmitância para os vidros *NAB136*, *NAB152560* e *NAB226*.**

Os espectros de absorção foram obtidos à temperatura ambiente, no intervalo de comprimento de onda de *300-1000 nm*. As espessuras das amostras foram de, respectivamente, *1,27;* 1,*20* e *1,15 mm*. Para estas medidas, foi utilizado um espectrofotômetro *Perkin Elmer* modelo *Lambda 900*.

As bandas que aparecem na figura acima se referem ao comportamento característico do íon Nd^{+3} *[11]*. As curvas obtidas para os vidros apresentaram aspectos similares com relação às posições das bandas em função do comprimento de onda. À medida em que a concentração de Nd^{3+} aumenta, é verificado um decréscimo na transmitância. A região de maior transmissão está compreendida no intervalo de *370-425 nm*, sendo que o vidro ***NAB136*** alcançou uma transmitância máxima de *91%*. Esta região espectral, no visível, corresponde à cor violeta (*390-455 nm*), que é a característica das amostras vítreas preparadas.

Jung et al. [*12*] reportaram em seu trabalho uma curva de transmitância para o cristal *NAB*, que é apresentada na *figura 4.19*.



Comprimento de onda (nm)

Figura 4.19* – Curva de transmitância para o cristal de *NAB [12].

Há uma grande similaridade entre as curvas do cristal e dos vidros aqui estudados com relação à posição dos picos, no intervalo espectral de ***300-800 nm***. Fazendo-se uma comparação entre o cristal ***NAB*** e o vidro ***NAB136***, que possui a composição mais próxima do ***NAB***, a transmitância do cristal apresenta um valor superior em vários intervalos de comprimento de onda. Apesar do cristal *NAB* possuir um maior teor de *Nd* (*12,5 mol%*) do que o vidro ***NAB136*** (***10 mol%***), é observada uma maior absorção na matriz vítrea.

Na *figura 4.20* é apresentada a curva do coeficiente de absorção óptica para o vidro *NAB136*. Esta curva consiste de um amplo número de linhas que são atribuídas a transições que ocorrem na camada *4f* do íon Nd^{3+} [*13*]. São transições que vão do estado fundamental $^4I_{9/2}$ [*14-16*] aos estados excitados indicados na figura abaixo e na *tabela 4.9*.

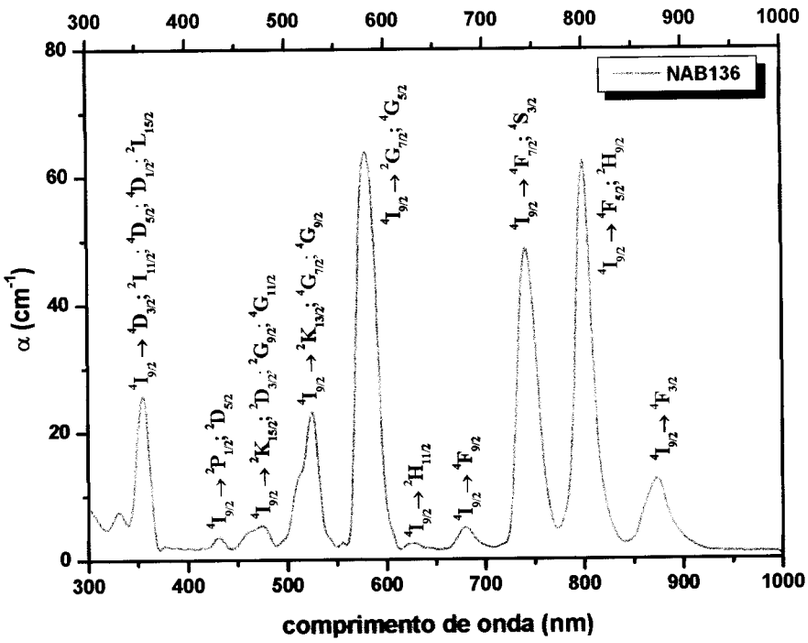


Figura 4.20 **– Curva da medida de absorção atômica do vidro *NAB136*.**

Os picos com maior intensidade de absorção se situam na região próxima a *580nm* e *800nm*, respectivamente. Estas bandas de absorção, para os cristais dopados com neodímio, são de grande interesse devido ao elevado pico de absorção [*17*]. Quanto mais intensas estas bandas melhor para o bombeio com laseres de diodo (*800nm*) tais como $AsGa_{1-x}Al_x$ *[17]* e laseres de corante (*580nm*) *[11]*.

Tabela 4.9 **– Transições eletrônicas a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ do vidro *NAB136*.**

Estado Excitado	*λ (nm)*	*E (cm^{-1})*
$^4F_{3/2}$	*873*	*11455*
$^4F_{5/2}$; $^2H_{9/2}$	*800*	*12500*
$^4F_{7/2}$; $^4S_{3/2}$	*742*	*13478*
$^4F_{9/2}$	*679*	*14728*
$^2H_{11/2}$	*627*	*15949*
$^2G_{7/2}$; $^4G_{5/2}$	*580*	*17241*
$^2K_{7/2}$; $^4G_{7/2}$; $^4G_{9/2}$	*525*	*19048*
$^2K_{15/2}$; $^2G_{3/2}$; $^2G_{9/2}$; $^4G_{11/2}$	*474*	*21097*
$^2P_{7/2}$; $^2D_{5/2}$	*430*	*23256*
$^4D_{3/2}$; $^2I_{11/2}$; $^4D_{5/2}$; $^4D_{1/2}$; $^2L_{15/2}$	*355*	*28169*

4.3 – Fusão a laser (LHPG)

O objetivo desta etapa foi de preparar fibras vítreas da composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)* através da técnica de fusão a laser. Este método proporciona uma enorme variação da temperatura num curto intervalo de tempo ("*quenching*"). A técnica de fusão a laser utilizada é conhecida como *LHPG* (*Laser Heated Pedestal Growth*), sendo

utilizada para crescer fibras cristalinas a partir de um nutriente, que é o pó na composição desejada previamente extrudado (pedestal).

Em várias amostras preparadas foram encontradas diversas dificuldades na obtenção das fibras. Problemas como devitrificação, alternância de fases e instabilidade no puxamento da fibra foram algumas das dificuldades encontradas.

***Tabela 4.10* – Parâmetros utilizados na técnica de *LHPG* para a composição *NAB*.**

Amostra	*v fibra (mm/min.)*	*v nutriente (mm/min.)*	*P (W)*	*Sentido de puxamento*	*Comp. da fibra (mm)*
1	*1,2*	*0,9*	*7*	↑	*5*
2	*2,1*	*1,6*	*7*	↑	*6*
3	*3*	*2,3*	*6,8*	↑	*12*
4	*3,4*	*2,4*	*6,5*	↑	*9*
5	*3,8*	*5*	*7*	↓	*13*
6	*4,4*	*6*	*6,5*	↓	*15*
7	*5*	*3,9*	*6,5*	↑	*10*
8	*6,4*	*8,4*	*7,4*	↑	*3*
9	*2,8*	*4,2*	*7*	↓	*8*
10	*2,6*	*3*	*7*	↓	*20*
11	*2,6*	*3*	*7,5*	↓	*17*
12	*3,6*	*3,4*	*8*	↑	*11*
13	*6*	*6,5*	*6*	↓	*9*

Foram variados parâmetros de velocidade de puxamento, potência aplicada, e sentido de puxamento ("normal" e "*pulling down*"), na tentativa de obtenção das fibras. O sentido de puxamento dito como "normal" significa de baixo para cima (↑), e o sentido "*pulling down*" refere-se ao sentido contrário, ou seja, de cima para baixo (↓), na direção

vertical. A tabela a seguir mostra alguns dos parâmetros utilizados no puxamento das fibras.

Dentre os parâmetros, ***v*** é a velocidade de puxamento dada em ***mm/min***, e ***P*** é a potência aplicada no nutriente para efetuar a fusão do material no processo de puxamento. A *figura 4.21* apresenta algumas das fibras obtidas pelo método de fusão a laser.

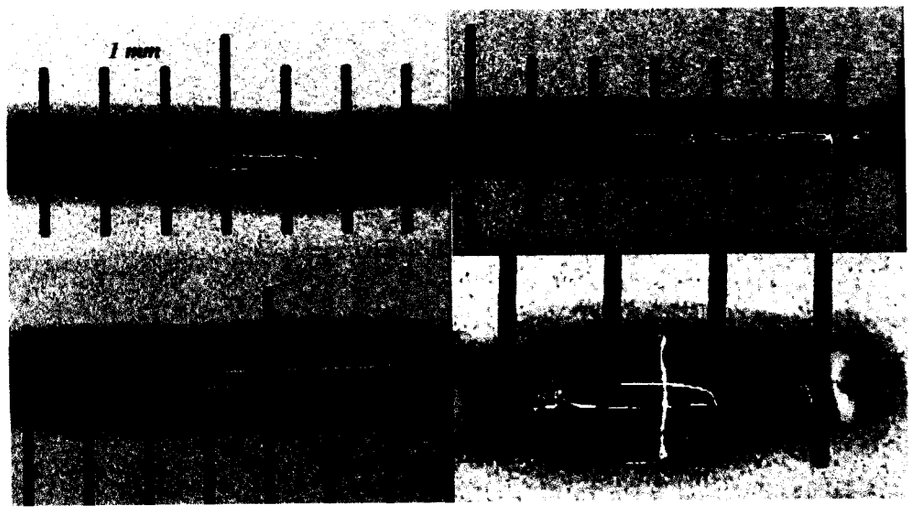


Figura 4.21 **– Imagens das fibras obtidas a partir de técnica de fusão a laser (*LHPG*).**

Todos as amostras obtidas através desta técnica não apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que não foram obtidas fibras totalmente vítreas. Durante os experimentos foi observada uma alta instabilidade no puxamento das fibras a serem formadas. As fibras obtidas apresentaram um diâmetro irregular ao longo do eixo longitudinal. Em algumas delas, houve também a formação de fases vítreas e cristalinas ao longo da fibra.

Em todos os experimentos, ocorreu a evaporação de um material que se agregou no suporte utilizado para prender o pedestal durante a produção da fibra. O pó depositado

sobre o suporte, de cor branca e extremamente fino, era volatilizado da fibra durante o processo de fusão das mesmas.

A *figura 4.9* mostra imagens do suporte que prende o pedestal antes e após o puxamento da fibra.

***Figura 4.22* – Imagens do suporte que prende os pedestais para produzir fibras no *LHPG*. (a) Antes do experimento. (b) Após o puxamento da fibra.**

4.3.1 – Difratometria de raios X

Foram realizadas medidas de *difratometria de raios X* para o pó volátil que ficou agregado ao suporte do pedestal a fim de se verificar o composto evaporado durante o processo. A *figura 4.23* apresenta o difratograma obtido.

Pelo difratograma de raios X foi identificada a fase B_2O_3 como a fase majoritária presente no pó. As fichas utilizadas para identificar o composto B_2O_3 foram *JCPDS-060297* e *JCPDS-760671*. Os outros picos, indicando a presença de uma ou mais fases minoritárias, não puderam ser identificados no presente estudo.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

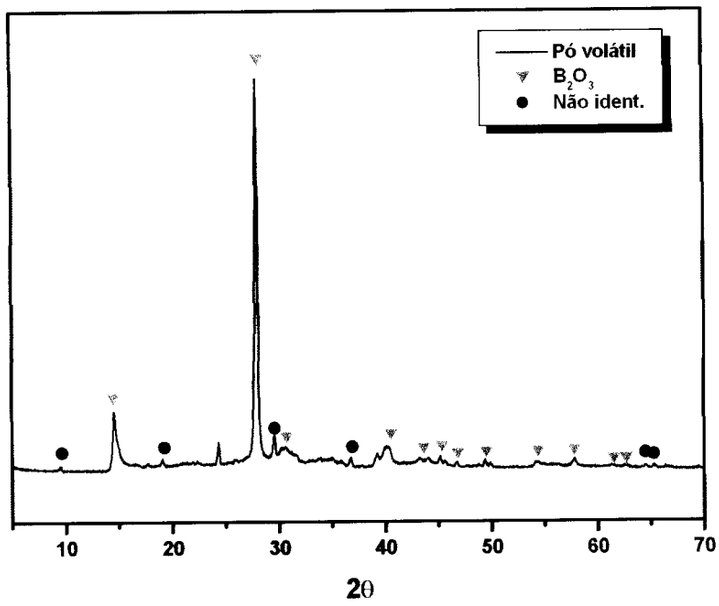


Figure 4.23 **– Difratograma de raios X do pó volatilizado durante o puxamento das fibras no *LHPG*.**

4.4 – Referências bibliográficas

[1] JCPDS f-722476

[2] WANG G.; HE M.; LUO Z.; Structure of *β-$NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB)* crystal. Mat. Res. Bull. Vol 26, p. 1085-1089, 1991.

[3] JCPDS f-791477

[4] JCPDS f-120756

[5] Yangyang Ji, Jingkui Liang, **Zhan Chen and Sishen Xie**; **J. Am. Ceram. Soc., 74** [2] 444-46 (1991).

[6] Chakraborty, I. N., Shelby, J. E. & Condrate, R. A. (1984). J. Am. Ceram. Soc. **67** (12), 782.

[7] Chakraborty, I. N., Day, D. E., Lapp, J. C. & Shelby, J. E. (1985). J. Am. Ceram. Soc. **68** (7), 368.

[8] M. S. Spess & J. E. Shelby; Formation and Properties of neodymium aluminoborate glasses. Physics and Chemistry of Glasses Vol. 33 N° 3 June 1992.

[9] J. Madarász, E. Beregi, J. Sxtatisz, I. Földvári and G. Pokol; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **64** 1059-1065 (2001).

[10] Xeyuan Chen et al.; "Comparison of optical spectra of Nd^{3+} in $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB),* $Nd:GdAl_3(BO_3)_4$*(NGAB)* and $Nd:Gd_{0,2}Y_{0,8}Al_3(BO_3)_4$*(NGYAB)* crystals. J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 1171-1178.

[11] PECORARO, Édison. "Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/ Yb^{3+}". (1999) *IFSC/USP.*

[12] S.T. Jung , D.Y. Choi, S.J. Chung. Crystal growth of $NdAl_3(BO_3)_4$ from $K_20/MoO_3/Nd_20_3/B_20_3/KF$ flux. Journal of Crystal Growth 160 (1996) 305-309.

[13] M. Ajroud; M. Haouari; H. Ben Ouada; H. Maaref; A. Brenier and C. Garapon. "Investigation of the spectroscopic properties of Nd^{3+} doped phosphate glasses". J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) 3181-3193.

[14] V. Mehta; G. Aka; A. L. Dawar; A. Mansingh. "Optical properties and spectroscopic parameters of Nd^{3+} doped phosphate and borate glasses.

[15] D. C. Brown, in: High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems, Springer Series in Optical Sciences, vol. 25, Springer, Berlim, 1981.

[16] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite; Appl. Opt. 2 (1963) 7.

[17] JAQUE D. *et al*, Journal of Applied Physics. **90** 561 (2001) "Optical characterization and laser gain modeling of a $NdAl_3(BO_3)_4$ *(NAB)* microchip laser crystal".

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

O objetivo principal foi preparar e estudar algumas propriedades de vidros do sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 com alta concentração de Nd_2O_3. Foram preparados cinco materiais deste sistema: ***NAB51580*** (*5mol%Nd_2O_3-15mol%Al_2O_3-80mol%B_2O_3*), ***NAB136*** (*10mol%Nd_2O_3-30mol%Al_2O_3-60mol%B_2O_3*), ***NAB*** (*12.5mol%Nd_2O_3-37,5mol%Al_2O_3-50mol%B_2O_3*), ***NAB152560*** (*15mol%Nd_2O_3-25mol%Al_2O_3-60mol%B_2O_3*) e ***NAB226*** (*20mol%Nd_2O_3-20mol%Al_2O_3-60mol%B_2O_3*).

Para o ***NAB51580*** ocorreu separação de fases amorfas em duas camadas distintas, uma rica em B_2O_3 e outra rica em Nd_2O_3. Não foi possível formar o vidro a partir da composição ***NAB***, que possui a mesma composição do cristal $NdAl_3(BO_3)_4$, onde ocorreu cristalização do material.

Os outros três materiais, ***NAB136, NAB152560*** e ***NAB226***, formaram vidro com relativa facilidade e, de acordo com os resultados de ATD, apresentaram uma estabilidade vítrea entre *96* a *130 °C*. *Spess e Shelby* prepararam materiais similares aos materiais aqui estudados, inclusive o ***NAB51580*** que, segundo os autores, apresentou cristalização superficial. Medidas de *ATD* indicaram que os três vidros não apresentaram mudança significativa na temperatura de transição vítrea (T_g ~ *685 °C*) com o aumento da concentração de neodímio.

O vidro ***NAB136*** foi submetido a um tratamento térmico de *820 °C* por *2h*, no qual ocorreu cristalização parcial do material. Medidas de difração de raios X indicaram a

presença das fases cristalinas $Al_4B_2O_9$ e *NAB* havendo ainda a presença da fase cristalina $NdBO_3$.

As medidas de análise de composição dos vidros ***NAB136***, ***NAB152560*** e ***NAB226*** indicaram que as composições preparadas apresentaram valores próximos aos valores nominais, sendo que o melhor resultado obtido foi para o ***NAB136.*** Os vidros apresentaram ainda baixos teores de impurezas.

Medidas de densidade revelaram que à medida que o teor de Nd_2O_3 na matriz vítrea foi acrescida, a densidade do vidro aumentou com a concentração deste óxido (*3,05 - 3,71* g/cm^3). A concentração iônica de Nd^{3+} calculada para os vidros foi de $3,2 \times 10^{21}$ *a* $6,5 \times 10^{21}$ *íons*/cm^3.

Medidas de absorção óptica (*AO*) no intervalo espectral de *300-1000 nm* mostraram intensas bandas de absorção que aumentam também com a concentração de Nd^{3+}. As bandas mais intensas estão posicionadas em *580 nm* e *800 nm.*

O pó precursor da composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB),* utilizado no método de fusão a laser (*LHPG*) foi calcinado a *1000* ^oC por *12 h.* Medidas de difração de raios *X* revelaram a presença majoritária da fase *NAB*, havendo ainda as fases secundárias $Al_4B_2O_9$ e $NdBO_3$.

Pelo método de LHPG, utilizado para puxar fibras da composição $NdAl_3(BO_3)_4$*(NAB)*, não foi possível obter fibras vítreas uniformes devido à tendência de cristalização do vidro.

Como sugestões para futuros trabalhos, se propõe a investigação da formação vítrea no sistema Nd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 de forma a tentar estender o diagrama anteriormente apresentado por *Spess e Shelby.* Uma vez que se obteve com sucesso vidros com composições não relatadas anteriormente, pode ser possível a obtenção de vidros para outras composições. Sugere-se, ainda, o estudo detalhado da cristalização de vidros desse