

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E MANUFATURA

ISADORA GUILHERME CORRADINE

**Arquitetura de cristais induzida por laser de femtossegundos em vidros de
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$**

São Carlos

2021

Isadora Guilherme Corradine

**Arquitetura de cristais induzida por laser de femtossegundos em vidros de
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$**

Versão Corrigida

Trabalho de conclusão de curso apresentado para a completa formação em Engenharia de Materiais e Manufatura na Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C823a Corradine, Isadora
Arquitetura de cristais induzida por laser de femtossegundos em vidros a base de Bi₂O₃-B₂O₃ e Bi₂O₃-B₂O₃-GeO₂ / Isadora Corradine; orientadora Juliana Mara Pinto de Almeida. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

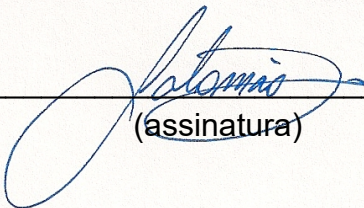
1. Óptica não linear. 2. Escrita Direta a Laser.
3. Ataque Químico. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Isadora Guilherme Corradine
Título do TCC: Arquitetura de cristais induzida por laser de femtossegundos em vidros de Bi ₂ O ₃ .B ₂ O ₃ e Bi ₂ O ₃ .B ₂ O ₃ .GeO ₂
Data de defesa: 19/07/2021

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Doutor Juliana Mara Pinto de Almeida (orientador)	APROVADO
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira	APROVADO
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Danilo Manzani	APROVADO
Instituição: IQSC - Físico-Química	

Presidente da Banca: **Professor Associado Rafael Salomão**



(assinatura)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Edilaine e Gustavo e à minha irmã Paola por sempre estarem presentes na minha vida, me apoiarem em todas as decisões e me incentivarem a ser uma pessoa melhor.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha orientadora, professora Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida por ter acreditado em mim e me escolhido para desenvolver esse projeto durante a graduação sob a sua orientação, pelos ensinamentos, paciência e dedicação a este projeto, sem os quais nós não teríamos conseguido duas premiações de menção honrosa.

A todos os colaboradores do Grupo de Fotônica - IFSC sempre dispostos a me ajudarem a manusear os equipamentos do aparato experimental e me esclarecerem diversas dúvidas.

Ao técnico Cassio, do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas – IFSC, por ter me ajudado na preparação das amostras vítreas e todo o suporte dado durante as experimentações dos ataques químicos.

A todos os colaboradores, professores e colegas que tive a oportunidade de conhecer durante o curso de Engenharia de Materiais e Manufatura na Universidade de São Paulo.

Aos meus pais, Edilaine e Gustavo, por sempre terem me dado suporte e me incentivado a valorizar a educação de qualidade.

A Universidade de São Paulo e a CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

O controle espacial da cristalização em escala reduzida é fundamental para a obtenção de vitrocerâmicas com propriedades ópticas interessantes. Em contrapartida, o método tradicional de cristalização de vidros ocorre via tratamento térmico, o qual impossibilita o crescimento de cristais em regiões selecionadas do material, especialmente em escala micrométrica. Visando a obtenção de cristais ópticos não lineares para aplicações em dispositivos fotônicos, este trabalho tem como objetivo aplicar a técnica de escrita direta a laser seguida de ataque químico em vidros de $B_2O_3-Bi_2O_3$ (BB) e $B_2O_3-Bi_2O_3-GeO_2$ (BBG). A escolha da composição das matrizes vítreas deu-se em função de interessantes propriedades ópticas como elevada densidade, índice de refração e coeficiente óptico não linear. As amostras vítreas foram preparadas pela técnica de fusão e moldagem e aplicado tratamento térmico para alívio de tensões. Em seguida, as amostras foram irradiadas pela sua translação em relação ao feixe de laser nos eixos XYZ utilizando um laser de femtossegundos (Ti:Safira) operando em 1 kHz, 120 fs em 775 nm. Com o objetivo de analisar-se a ablação provocada pela interação do laser com o vidro, foram alterados alguns parâmetros, sendo eles: duas velocidades de varredura do feixe do laser - 50 e 100 $\mu\text{m/s}$ – e a energia do pulso – de 12 a 32 nJ para a amostra BB e de 5 a 55 μJ para a amostra BBG. Foi realizada uma etapa adicional de ataque químico com soluções aquosas de KOH, HNO_3 e H_3PO_4 , variando-se a concentração e o tempo de imersão da amostra, a fim de se obter a cristalização nas regiões irradiadas. Após o ataque químico, foi observado o controle micro espacial em ambas as amostras e a formação de diversas fases cristalinas. A identificação da morfologia e estruturas cristalinas deu-se pelas técnicas de caracterização de materiais como microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e difração de raios-X. O resultado deste trabalho demonstra a relevância do método utilizado para o controle espacial da cristalização em escala micrométrica já que é possível determinar previamente as regiões de nucleação e crescimento de cristais, contribuindo para aplicações na óptica não linear em lasers de estado sólido (fase $\alpha-Bi_2B_8O_{15}$) e calorímetros eletromagnéticos compactos de alta resolução (fase $Bi_4Ge_3O_{12}$). Vale mencionar que este trabalho de conclusão de curso é decorrente da realização de iniciação científica junto ao Grupo de Fotônica no período de Julho/2017 – Julho/2018.

Palavras chave: Óptica não linear; Escrita Direta a Laser; Ataque Químico.

ABSTRACT

Crystallization spatial control in a reduced scale is fundamental to obtain glass ceramics with interesting optical properties. In contrast, the traditional glass crystallization method occurs by heat treatment, which impossibilities crystal growth confined to selected areas, especially in micrometer scale. Aiming the obtention of nonlinear optical crystals for applications in photonic devices, this project has as its main goal to apply the method described above to the glasses $B_2O_3-Bi_2O_3$ (BB) and $B_2O_3-Bi_2O_3-GeO_2$ (BBG). The glassy matrices were chosen given its interesting optical properties as high density, refractive index and non-optical linear coefficient. The samples were prepared by the melt quenching technique followed by heat treatment to stress relief. Then, they were irradiated by a femtosecond laser (Ti:Sapphire) operating at 1 kHz, 120 fs in 775 nm. The samples were translated in relation to the beam on the axes xyz stage to the laser beam and a CCD camera was used to monitor the process in real time. For analyzing the ablation caused by the interaction between the laser beam and the sample, some parameters were changed like the beam scan speed - 50 and 100 $\mu\text{m/s}$ – and the pulse energy - 12 to 32 nJ on BB and 5 to 55 μJ on BBG. An additional step of chemical etching in aqueous solutions of KOH, HNO_3 and H_3PO_4 was applied, varying the concentration and the sample immersion time, aiming to obtain the crystallization on the irradiated areas. After the chemical etching, it was observed the micro spatial control in both samples and the formation of different crystals. Crystal's identification was made by some characterization techniques such as optical and scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and UV-VIS absorption and X-ray diffraction. The result of this research shows the relevance of the spatial control in micrometer scale since it is possible to determinate previously nucleation areas and crystal growth, contributing for applications in nonlinear optics in solid state lasers ($\alpha-Bi_2B_8O_{15}$ phase) and compact high-resolution electromagnetic calorimeters ($Bi_4Ge_3O_{12}$ phase). It is important to mention that this conclusion work is due to a scientific research with Photonics Group during July/2017 to July/2018.

Keywords: Nonlinear optics; Microfabrication; Chemical Etching

Sumário

1	Introdução	18
2	Objetivo.....	19
3	Revisão bibliográfica.....	19
3.1	Micro Fabricação Induzida Por Laser de Femtossegundos	19
3.2	Controle da cristalização induzida por laser de femtossegundos seguida de ataque químico.....	21
3.3	Fases cristalinas do sistema BB e BBG	22
4	Materiais e Métodos.....	24
4.1	Preparação das amostras vítreas.....	24
4.2	Caracterização térmica, estrutural e óptica	26
4.3	Controle espacial da cristalização induzida a laser	27
5	Resultados e Discussões.....	29
5.1	Produção e Caracterização das amostras	29
5.2	DLW (imagens microscopia óptica, gráfico e larguras)	32
5.3	Processo de Cristalização.....	35
5.3.1	Ataque Químico em Solução de KOH	35
5.3.2	Ataque Químico em Solução de Ácido Fosfórico	39
5.3.3	Ataque Químico em Solução de Ácido Nítrico	42
6	Conclusões	47
	REFERÊNCIAS.....	48
	APÊNDICE	52
	ANEXO.....	55

1 Introdução

Materiais vitrocerâmicos são cerâmicas policristalinas que foram submetidas a um processo de cristalização, normalmente realizado via tratamento térmico. O fato de o material possuir estruturas cristalinas em um meio amorfo é vantajoso para algumas aplicações devido às interessantes propriedades termomecânicas e elétricas alcançadas, às quais não poderiam ser obtidas em um material sem organização atômica espacial. As propriedades das vitrocerâmicas são determinadas pelas microestruturas das fases cristalinas presentes a depender, portanto, da composição do vidro bem como da adição de agentes nucleantes e dos tratamentos térmicos empregados (SHAO, 2005). Um exemplo de material vitrocerâmico são as matrizes dielétricas de vidro, por exemplo a base de lítio tetraborato ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e contendo nano e micro cristaltos ferroelétricos como o Bi_2WO_6 , as quais possuem interessantes propriedades físicas como pizeletricidade, eletro-ópticas e não linearidade óptica (MURUGAN, 2001).

Contudo, algumas aplicações exigem o controle espacial em escala reduzida durante a microfabricação que não pode ser obtido via tratamento térmico. Isso porque, durante o tratamento térmico convencional, a cristalização ocorre por toda a amostra inviabilizando o crescimento de cristais em regiões selecionadas (ALMEIDA, 2016). Em 1994, a microfabricação assistida por laser de femtossegundos foi utilizada pela primeira vez durante o ablacionamento em escala micrométrica em superfícies de sílica e prata (GATTASS, 2008). Desde então, a tecnologia de escrita direta a laser (do inglês *direct laser writing*– DLW) tem possibilitado o controle espacial em escala reduzida em materiais transparentes, o que tem resultado em vantagens únicas não obtidas pelos métodos de fabricação tradicionais (GATTASS,2008).

Quando comparado a lasers de pulsos longos, os pulsos do laser de femtossegundos permitem que altas intensidades de picos sejam atingidas com baixas energias de pulso, sendo capaz de reduzir as zonas térmica e de choque afetadas do material devido à absorção multifotônica que ocorre durante a interação do laser com o material (SKRUIBIS,2018) Essa característica do laser permite que seja possível uma microfabricação de alta precisão no material e, ao mesmo tempo, que os danos térmicos e mecânicos sejam reduzidos (MAĆCERNYTE, 2019).

Nesse trabalho estudou-se a arquitetura de microcristais em duas amostras vítreas a base de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (BB) e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (BBG) combinando a técnica de escrita direta com o laser de femtossegundos, que tem como função a modificação permanente de uma área focal do material, seguida de ataque químico da superfície, onde ocorre de fato a formação das estruturas 3D em meio amorfo. Cristais e vidros do sistema bismuto boro tem atraído muita atenção em função das suas excelentes propriedades, incluindo uma ampla faixa de formação de vidro de 20-80% mol Bi_2O_3 , alta densidade e índices de refração e altos coeficientes de geração do segundo e terceiro harmônico (BAJAJ,2009). Além disso, essa matriz possibilita a produção de pelo menos cinco fases cristalinas estáveis, sendo elas $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, BiB_3O_6 , $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ e uma fase metaestável BiBO_3 (BAJAJ, 2008). Tem-se também fases como $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, BiB_3O_6 e BiBO_3 , as quais apresentam polimorfismo (BAJAJ,2008). Contudo, poucos estudos foram feitos com fases cristalinas contendo Boro, o que mostra a relevância das fases com Boro obtidas neste trabalho.

Já a adição do óxido de germânio à primeira composição vítrea deu-se em função da facilidade de conversão em diferentes fases cristalinas a depender da proporção entre $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$ (POLOSAN, 2017). Dentre os cristais que podem ser formados a partir desse sistema vítreo, destacam-se as fases Bi_2GeO_5 e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (também conhecida como BGO). O primeiro cristal por conta das suas propriedades ferroelétricas e o segundo devido ao seu uso em cintiladores. Além disso, o cristal BGO dopado com íons terra-rara tem recebido atenção para aplicações em lasers (YANG, 2017).

2 Objetivo

O objetivo desse trabalho é obter a arquitetura de cristais em escala micrométrica, na superfície de vidros do sistema $75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{GeO}_2]$ com $x=0$ e 0,14 (% mol), destacando a formação de fases cristalinas contendo Boro, que apesar de ser um elemento relevante para a composição dos vidros, ainda é pouco explorado no que diz respeito à sua cristalização localizada.

3 Revisão Bibliográfica

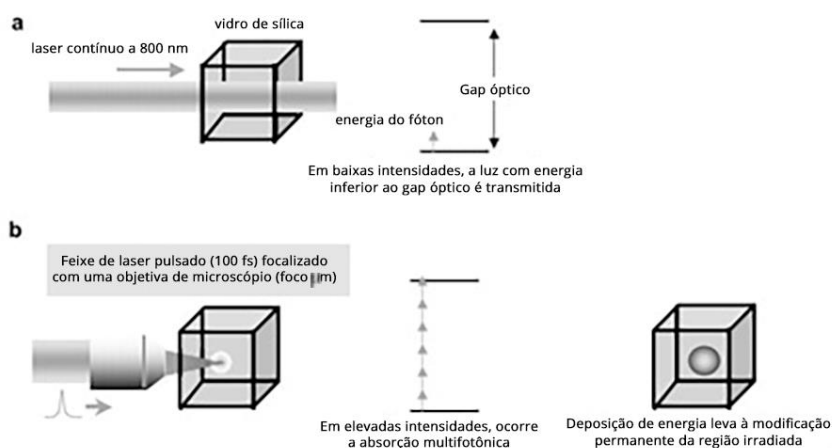
3.1 Micro Fabricação Induzida por Laser de Femtossegundos

As primeiras pesquisas sobre modificações no material induzidas por lasers datam praticamente da data de invenção do laser em 1960 (BERESNA, 2014). Logo

após o seu descobrimento, o laser era utilizado como uma ferramenta de corte e soldagem devido à sua alta taxa de fabricação e qualidade do material obtida, quando comparado a métodos convencionais de produção (ELIJAH, 2009). Posteriormente, com a necessidade de produzir-se estruturas de menor dimensão, o laser passou a ser utilizado para a produção de materiais em escala micrométrica através da remoção seletiva de material pela técnica de microfabricação (LIU, 1997). No início do desenvolvimento da técnica de microfabricação via laser, a alta duração do pulso impossibilitava a obtenção de uma elevada resolução espacial por conta do intenso efeito térmico, o qual não permitia que o confinamento da modificação microestrutural ocorresse apenas nas regiões irradiadas (BERESNA, 2014).

Porém, através do avanço da estabilidade e escalabilidade da energia gerada por um feixe de laser, tem-se a revolução dos lasers ultrarrápidos em 1990 com o desenvolvimento dos lasers de femtossegundos (10^{-15} s). A utilização de cristais de Ti:safira viabilizou durações de pulsos de laser ultracurtos, que permitiram alcançar intensidades superiores a 10^{13} W/cm² (JUNG, 1997). Isso significa que, considerando um laser do sistema cw (do inglês continuous wave), onde um feixe de luz contínuo de baixa intensidade incide sobre o vidro com energia do fóton inferior à energia do gap óptico, o vidro irá transmitir a luz (Figura 1 a). Em contrapartida, quando se tem a incidência de um pulso ultracurto (100 fs) de 1 μ J sobre uma área de aproximadamente 10^{-7} cm² do vidro a intensidade é tão elevada que a interação feixe-vidro promove uma absorção não linear e pode resultar em um dano permanente na superfície ou no bulk do material transparente (Figura 1 b) (KROL, 2007).

Figura 1 - Ilustrações das diferentes interações laser – material da luz com comprimento de onda de 800 nm a: (a) baixa intensidade resultantes de um laser cw e (b) alta intensidade resultante de um pulso ultracurto



O mecanismo de ruptura óptica causado pela incidência do laser de femtossegundos em materiais transparentes consiste, inicialmente, na geração de um plasma formado devido à alta intensidade do feixe e a absorção subsequente da energia do laser pelo plasma modifica permanentemente o material. O processo de transferência da energia de plasma para a rede, responsável por provocar um dano irreversível na área atingida, ainda não é bem compreendido (ALMEIDA, 2012).

O fenômeno de absorção multifotônica e ionização que ocorre durante o processo descrito acima permite que a deposição de energia seja confinada apenas ao volume focal do feixe de laser (CIRIOLO, 2020). Desse modo, através da varredura do laser na amostra, a escrita direta a laser modifica o índice de refração, coeficiente de absorção, morfologia entre outras propriedades nas regiões irradiadas, de modo que seja possível produzir componentes ópticos 3D integrados (KROL, 2007).

Além disso, outras aplicações se dão desde a integração de substrato de metais nobres altamente eficientes com chips micro fluidos para uso na Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) (CHEN MA, 2017) até a fabricação de micro-super capacitores (MSCs) – capacitores de 2.8 F/cm^3 de estruturas plana e multicamadas em folhas de poliimida (WANG, 2017). Desse modo, a escrita direta com o laser de femtossegundos tem-se mostrado cada vez mais interessante devido às funcionalidades diversas obtidas e com propriedades superiores obtidas decorrentes da utilização dessa técnica quando comparada a métodos de fabricação convencionais.

3.2 Controle da cristalização induzida por laser de femtossegundos seguida de ataque químico

O método convencional de produção de cristais em vidros ocorre via tratamento térmico, no qual a amostra é cristalizada por toda a sua extensão. Contudo, para aplicações em circuitos fotônicos integrados e dispositivos ópticos não lineares, o controle espacial da cristalização em escala reduzida é necessário (HONMA, 2003). Portanto, tem-se procurado por métodos de cristalização alternativos e a técnica que tem ganhado maior destaque é a escrita direta a laser, assistida pelo laser de femtossegundos, devido às características vantajosas deste processo já mencionadas acima.

O controle microespacial da cristalização induzida por laser de femtossegundos seguida de ataque químico é um processo ainda mais inovador, pois além de obter-se a cristalização espacial seletivamente nas áreas irradiadas pelo laser, o ataque

químico subsequente é responsável pela cristalização do vidro através da dissolução da matriz e/ou precipitação dos elementos da solução. Esta metodologia foi estudada pela primeira vez em um vidro de borato de chumbo (ALMEIDA, 2016). Após o método de escrita direta a laser (DLW), o vidro foi submetido a uma imersão em solução básica de KOH, à temperatura ambiente, produzindo cristais de β -PbO e $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nas regiões previamente irradiadas (ALMEIDA, 2016). Vale ressaltar que o uso do ataque químico após a microfabricação é comumente utilizado para a remoção seletiva de material nas áreas modificadas estruturalmente como no trabalho de Wang (2019) e não para a finalidade de cristalização como demonstrado neste trabalho.

Apesar de a microfabricação com o laser de femtossegundos já ter sido muito explorada para o processamento de estruturas na superfície do material, essa técnica ainda encontra limitações quanto à flexibilidade do controle da morfologia gerada (HUANG, 2019). No estudo de Hongbo Xie et al. (2019) obteve-se o controle micro e nano espacial de duas morfologias para o aprimoramento de propriedades da safira relacionadas à sua alta reflexividade superficial no intervalo do visível seu coeficiente térmico de expansão relevantes para a aplicação desse material em optoeletrônica e microeletrônica. Foram obtidas, portanto, as geometrias piramidal e tetraédrica de cristais $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, com o uso do laser de femtossegundos seguido de ataque químico com ácido sulfúrico. A formação dessas duas estruturas deu-se em função da variação da potência do laser e da temperatura do ataque químico.

3.3 Fases cristalinas do sistema BB e BBG

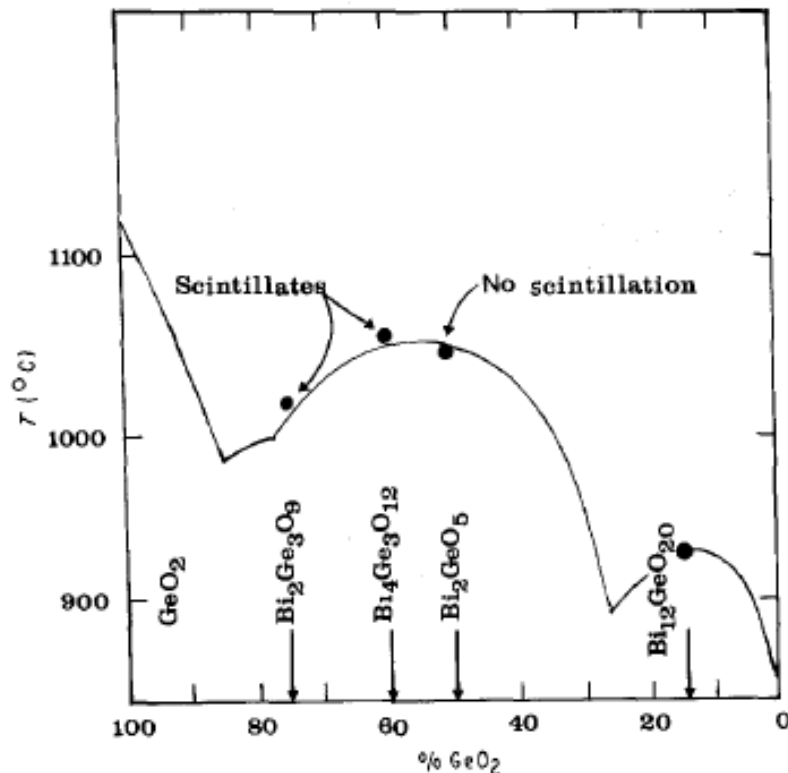
Recentemente, muitos pesquisadores têm estudado composições de vidros transparentes na presença de nano/micro cristais produzidos por técnicas que controlam a cristalização, com o objetivo de obter vitrocerâmicas com interessantes aplicações no campo óptico e eletrônico. O sistema vítreo a base de Bismuto e Boro tem chamado muita atenção quando comparado a outros vidros devido à sua alta suscetibilidade óptica não linear de terceira ordem, o que o permite ter aplicações em dispositivos fotônicos (SYLAJA, 2019), especialmente quando há o controle espacial da cristalização de cristais ópticos não lineares em substratos amorfos (NISHII, 2015). Além disso, essa matriz vítrea também possui outras propriedades interessantes como a elevada densidade, alto índice de refração e geração de segundo e terceiro harmônico (BAJAJ, 2008). Levin e Daniel demonstraram pela primeira vez o diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e encontraram diversas fases estáveis, tendo como os cinco principais compostos termodinamicamente estáveis a selenita de Boro

$\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, Bismuto triborato BiB_3O_6 e octaborato de Bismuto $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ (LEVIN, 1962).

A adição do óxido de Germânio à matriz vítrea BB deu-se em função de que, atualmente, vidros óxidos de metais pesados possuem aplicações interessantes em dispositivos óptico-eletrônicos. Dentre esses óxidos, o germanato de Bismuto merece destaque pelas suas propriedades eletro-ópticas, eletromecânicas e cintilantes (POLOSAN, 2017). Além disso, a elevada gama de fases cristalinas que vidros germanatos de Bismuto podem ser convertidos, a depender da proporção entre $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2$, também foi um fator determinante para a escolha da composição (POLOSAN, 2017).

O sistema estudado por Gormist (GORSMIT, 1986) et al. e Lartigue (LARTIGUE, 1988) contém quatro fases de Bismuto germanato, sendo estas as fases eulita $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$, selenita $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{12}$, Aurivillius Bi_2GeO_5 e benitoite Bi_2GeO_9 a depender da proporção entre Bi_2O_3 e GeO_2 , como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$



Fonte: Instituto de Mineralogia, Geoquímica e Petrografia

Neste sistema destaca-se a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ denominada BGO, uma das fases mais recorrentes no processo de cristalização de vidros, a qual é uma fase cristalina obtida sinteticamente que possui a mesma estrutura (eulita) do mineral $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

(HERNANDES, 2002). Desde 1950 esse cristal tem sido estudado por conta das suas propriedades eletro-ópticas, eletro-mecânicas e luminescentes (GÉVAY, 1987). Porém, apenas em 1980 os cristais BGO chamaram muita atenção devido à possibilidade de substituição de cintiladores tradicionais como o NaI (TI) e o CsI (Na) por conta das suas propriedades físicas semelhantes a cintiladores tradicionais (DIMESSO, 1991).

Além disso, outras importantes aplicações do BGO dão-se no ramo da medicina nuclear (raio-X e emissão de pósitron em tomografia), em pesquisa fundamental (telescópios para raios gama em astrofísica e física nuclear), na indústria (controle de processos de fusão), para a construção de calorímetros eletro-magnéticos de alta resolução e aplicações em sensores de voltagem de sistemas de potência elétricos como medidores de corrente e voltagem (DIMESSO, 1991).

4 Materiais e Métodos

4.1 Preparação das Amostras Vítreas

Os dois principais compostos utilizados na preparação das duas amostras vítreas foram o óxido de boro (B_2O_3) e o óxido de bismuto (Bi_2O_3). O óxido de germânio foi utilizado apenas na segunda amostra em menor proporção. Algumas características dos precursores estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Precursores utilizados na preparação das amostras

Composto	Procedência	Grau de Pureza (%)
B_2O_3	Alfa Aesar	98,5
Bi_2O_3	Aldrich	99,9
GeO_2	Alfa Aesar	99,99

Fonte: Própria autora.

Todos os reagentes foram pesados (Mettler Toledo AG285) nas frações molares observadas na Tabela 2, sendo que as estequiometrias das amostras seguiram as referências (BAJAJ, 2009) e (SOUZA, 2010), respectivamente.

Tabela 2 – Composições nominais das amostras $75B_2O_3-25[(1-x) Bi_2O_3-x GeO_2]$

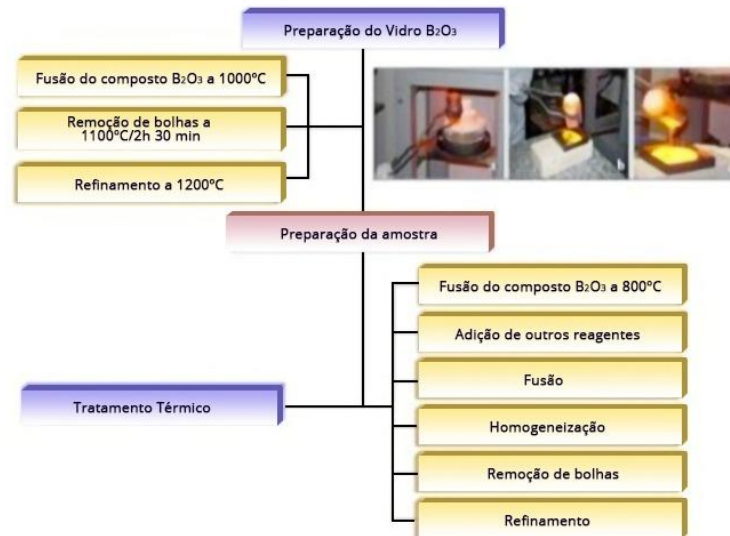
Denominação	Amostra	Composição nominal (% em mol)
BB	$3B_2O_3-Bi_2O_3$	$75 B_2O_3.25 Bi_2O_3$
BBG	$3B_2O_3-Bi_2O_3-GeO_2$	$75 B_2O_3.25(0,86Bi_2O_3.0,14 GeO_2)$

Fonte: Própria autora.

As massas dos precursores para cada amostra foram, 6.2117g de B_2O_3 e 13.8262g de Bi_2O_3 da primeira, enquanto da segunda amostra foram utilizados

10.0256g B_2O_3 , 19.256g de Bi_2O_3 e 0.7176g de GeO_2 . A técnica de preparação escolhida foi a fusão e moldagem, utilizando-se um forno elétrico (EDG 1800 Equipamentos), um cadinho de platina e molde de aço-inoxidável. O processo de produção das amostras pode ser observado na Figura 3, onde especificam-se todas as etapas realizadas.

Figura 3 - Etapas da preparação das amostras vítreas



Fonte: ALMEIDA, 2009

As condições de síntese, incluindo temperatura e tempo em que cada amostra foi submetida encontram-se na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Condições de preparo das amostras de cada etapa

Amostra	Fusão	Homogeneização	Remoção de Bolhas	Recozimento
$B_2O_3.Bi_2O_3$ - BB	800°C/1h20min	820°C/10min	870°C/10min	400°C/12h
$B_2O_3.Bi_2O_3.GeO_2$ - BBG	800°C/15min	850°C/20min	950°C/5min	400°C/12h

Fonte: Própria autora.

Vale observar que a preparação do composto de óxido de boro é realizada antes, pois o mesmo deve ser adicionado primeiramente ao cadinho de platina e cobrir a sua superfície interna para que, depois, seja adicionado o óxido de bismuto uma vez que este pode reagir com a platina. O tratamento térmico foi realizado para alívio de tensões internas na amostra.

Após esse procedimento de síntese, ambas as amostras passaram por processos de lapidação, e polimento iniciado com o uso do abrasivo Al_2O_3 a uma granulometria de 15 μm , chegando até 0,3 μm , visando à obtenção de superfícies

polidas para as análises ópticas e para a irradiação com laser de femtossegundos. O processo de repolimento foi repetido em algumas amostras de ambos os vidros dada a quantidade de ataques químicos realizados. Essa abordagem permite a reutilização das amostras, uma vez que os cristais produzidos se concentram apenas na superfície, evitando a produção de novas amostras, dado o custo dos reagentes.

4.2 Caracterização Térmica, Estrutural e Óptica

Análise Térmica Diferencial – DTA

A técnica DTA é uma análise na qual é medida a diferença de temperatura em um forno entre a substância e um material de referência termicamente inerte, quando submetidos a uma programação controlada de temperatura. Foi utilizado o equipamento DSC 2910 (TA Instrumentes) e a amostra foi aquecida em um calorímetro a uma taxa constante de 10°/min em atmosfera de ar sintético. Na análise térmica diferencial foram observados tanto a transição vítrea quanto o pico de cristalização (transformação exotérmica) dos monólitos BB (massa de aproximadamente 36.8mg) e BBG (massa de cerca de 38 mg). Ambas as temperaturas de transições foram medidas pelo princípio da intersecção das retas.

Espectroscopia de absorção UV-VIS

A fim de se determinar o espectro de absorção linear das amostras vítreas investigadas, utilizou-se um espectrômetro SHIMADZU UV-1800, no intervalo de 200 – 1100nm.

Microscopia Óptica

Utilizou-se o microscópio óptico ZEISS para observação e a medição das linhas produzidas durante a microfabricação com o laser de femtossegundos.

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A técnica do MEV se baseia na presença de um feixe de elétrons para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos com altíssima resolução (DEDAVID, 2007). No presente projeto, fez-se uso dessa técnica em um aparelho MEV-Hitachi TM 3000 para a observação de padrões cristalinos nas amostras estudadas.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que pode ser usada eficientemente para a determinação de vibrações características associadas às moléculas de um dado material (OSELLAME, 2012). Os espectros foram obtidos através de um microscópio confocal (Alpha 300 s AR – Witec Focus Innovations). Foi utilizado um

laser de argônio refrigerado a ar (Melles Griot, modelo 35-LAL-515-230) operando em 514 nm.

Difração de raios – X (DRX)

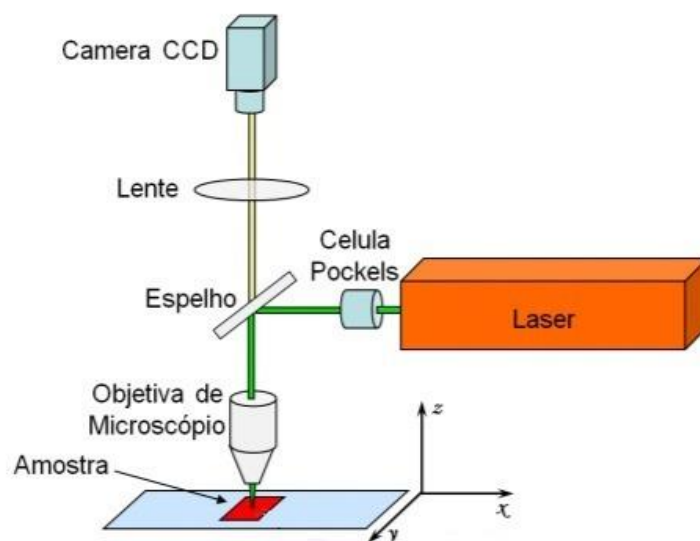
Essa técnica baseia-se na incidência de raios-X monocromáticos sobre a superfície da amostra, podendo sofrer difração, caso atinjam estruturas cristalinas. Utilizou-se neste projeto, o difratômetro de raios-x com monocromador de grafite e tubo de Cu (Rigaku, modelo ULTIMA IV), a 40 kV e 30 mA, no intervalo de varredura 2θ entre 20 e 50°, com passo de 0,02°. Para a análise qualitativa dos padrões de raios-X das fases cristalinas presentes nesse trabalho foi utilizada a base de dados JCPDS (do inglês: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

4.3 Controle Espacial da Cristalização Induzida a Laser

Escrita direta a laser

Em ambas as amostras foi utilizado um laser de femtossegundos, laser Clarck, com pulsos de 120 fs, em 775 nm e taxa de repetição de 1 kHz. Durante o experimento, a amostra é transladada nas direções XYZ (com velocidade controlada através do motor de passo) em relação ao feixe de laser, o qual interage com o vidro através de um aparato experimental estruturado por uma objetiva de microscópio responsável por focalizar e gerar elevadas intensidades de luz na superfície da amostra. Vale ressaltar que a escrita direta a laser é acompanhada em tempo real por uma câmera CCD como pode ser observado no aparato experimental ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema simplificado do aparato experimental de micro estruturação por ablação



Fonte: CARDOSO, 2010

As regiões ablacionadas pelo laser são produzidas para induzir ou acelerar o processo de cristalização controlada espacialmente. Além disso, tem-se o controle de três variáveis, as quais irão influenciar o processo de microestruturação do vidro relacionado tanto com a região como com a dimensão cristalizada na amostra, são elas: energia do pulso, velocidade de varredura e abertura numérica das lentes objetivas.

Cristalização em solução aquosa

Após o processo de escrita direta a laser, as amostras microestruturadas foram imersas em béqueres de 15 – 100 mL contendo soluções aquosas alcalinas e ácidas de modo a promover o ataque químico e subsequente cristalização guiada pela microfabricação do feixe de laser. A fim de se obter cristais de diferentes composições, as soluções utilizadas e as suas respectivas concentrações foram: hidróxido de potássio em água (com concentrações entre 5 e 10 mg/L), ácido clorídrico, água oxigenada (30%), ácido nítrico (65%) e ácido fosfórico (85%) todos os ácidos em água com concentração de $5 \times 10^{-3} \text{g/L}$ e ácido oxálico di-hidratado com concentração de 0.05 mol/L , conforme sumarizado na Tabela 4. Vale ressaltar que os resultados provenientes dos ataques em ácido clorídrico, água oxigenada e ácido oxálico não serão apresentados na sessão de resultados deste trabalho, mas sim no apêndice, pela não identificação de todas as fases cristalinas formadas e/ou pela inconclusividade do resultado da técnica de difratometria de raios-X.

Tabela 4 – Relação entre composto e concentração usados no ataque químico

Composto	Concentração	Tempo (min)
KOH	$2 \times 10^{-3} \text{g/L}$	60
HCl	$5 \times 10^{-3} \text{g/L}$	13
H ₂ O ₂ (30%)	$5 \times 10^{-3} \text{g/L}$	5 (BB), 10 (BBG)
HNO ₃ (65%)	$5 \times 10^{-3} \text{g/L}$	5
H ₃ PO ₄ (85%)	$5 \times 10^{-3} \text{g/L}$	2
(COOH) ₂ .2H ₂ O	0.05 mol/L	10

Fonte: Própria Autora

Nesta etapa de ataque químico variou-se a concentração e o tempo de imersão da amostra na solução para que fosse obtida a otimização entre esses parâmetros para cada uma das amostras, de tal modo que a cristalização ficasse o mais próximo possível às áreas ablacionadas. Durante essa etapa do processo, os cristais presentes na superfície das amostras vítreas foram constantemente observados no microscópio eletrônico de varredura com o intuito de obter-se a melhor combinação entre a concentração da solução e o tempo.

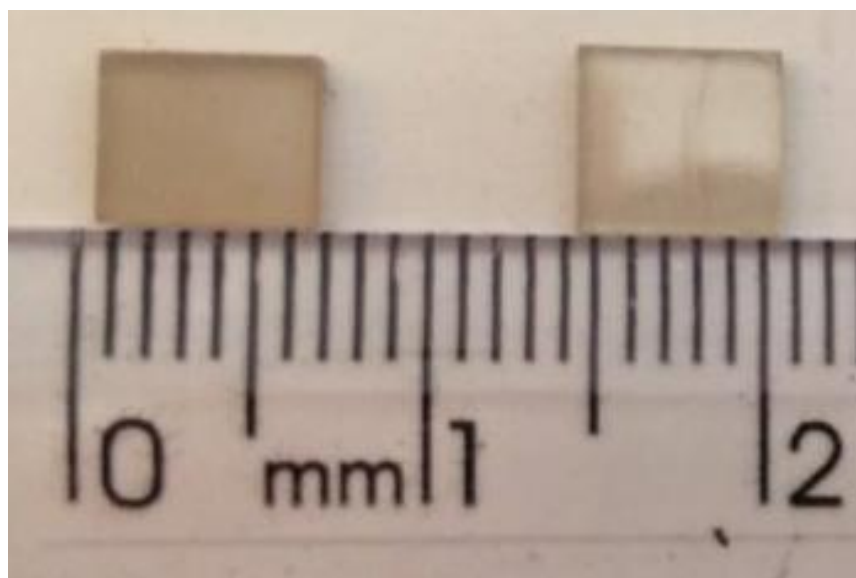
A identificação dos cristais formados foi feita através do método de difração de raios-X para a amostra BB e, posteriormente, o gráfico obtido foi comparado à amostra BBG. Além disso, utilizou-se complementarmente a técnica de espectroscopia Raman para identificação das morfologias cristalinas formadas.

5 Resultados e Discussões

5.1 Produção e Caracterização das Amostras

As amostras vítreas foram produzidas pelo fluxo demonstrado na Figura 3 e com as composições citadas na Tabela 2. Após isso, as amostras foram cortadas como pode ser observado na Figura 5, resultando em monólitos de dimensões, 6x8,5x1,5 mm e 7x5x1,5 mm. Percebe-se que não há presença de bolhas e devitrificação, o que demonstra a qualidade da produção das amostras. Vale ressaltar que esta Figura foi obtida antes de realizar-se a lapidação e o polimento e, por isso, a amostra BB aparenta não estar homogênea.

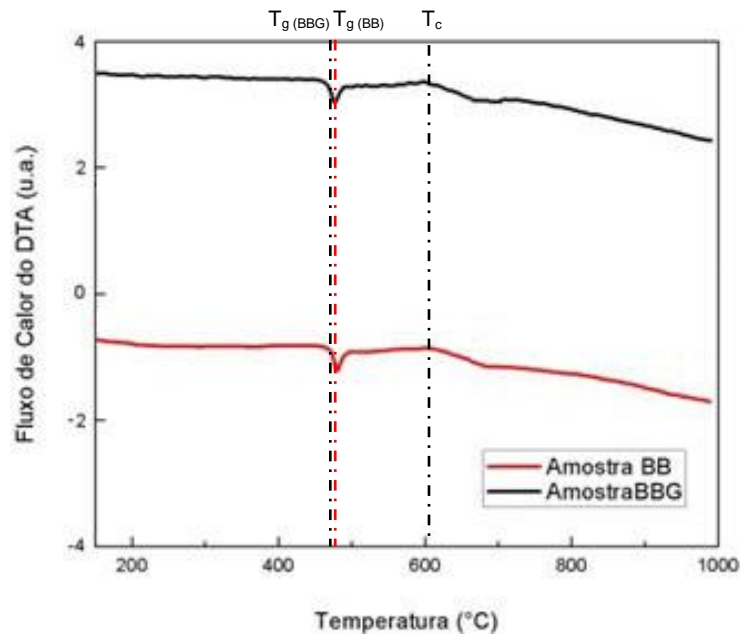
Figura 5 - Amostras BBG à esquerda e BB à direita



Fonte: Própria autora

Realizou-se o ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para caracterização térmica das amostras BB e BBG. Na Figura 6 pode-se observar o gráfico das amostras obtido pela técnica de DTA e as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de possível cristalização (T_c), devido à baixa intensidade do pico exotérmico ilustrado, encontradas estão dispostas na Tabela 5. A temperatura de transição vítrea da amostra BB encontrada foi de 473°C , semelhante à temperatura encontrada no projeto de BAJAJ, (2009). É notável que a adição de GeO_2 na composição principal ($\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) ocasionou em uma estreita queda da T_g para 464° . A diferença entre as temperaturas de transição vítrea das amostras BB e BBG pode ser explicada com base no trabalho de Souza (2010), onde o aumento da concentração de Bi_2O_3 em um vidro do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ promove a diminuição do volume molar, o que ocasiona em um menor espaço livre na estrutura vítrea e pode estar correlacionado, portanto, ao aumento da temperatura de transição vítrea. Isto pode ser explicado pela formação de tetraedros GeO_4 na amostra BBG, representados pela banda em 166 cm^{-1} (ZHANG, 2007) no Raman que será apresentado na sessão de resultados, que promovem uma diminuição da densidade, contribuindo assim, para uma maior flexibilização da estrutura vítrea.

Figura 6 - DTA obtido das amostras BB e BBG com indicação da temperatura de transição vítrea e possível temperatura de cristalização



Fonte: Própria autora

Tabela 5 – Temperaturas de transição obtidas no ensaio de DTA

Amostra	Temperatura de Transição Vítrea (°C)	Temperatura de Cristalização (°C) *
BB	473 ± 2	612 ± 2
BBG	464 ± 2	608 ± 2

Fonte: Própria autora

*Possível temperatura de cristalização

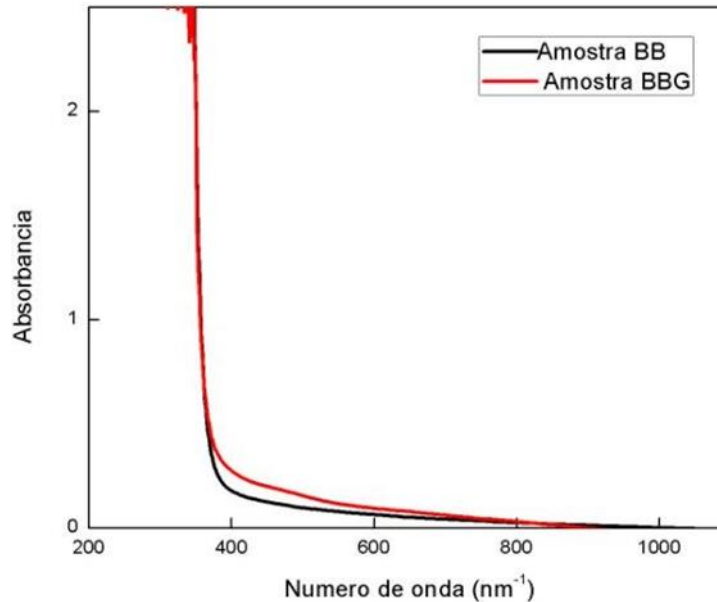
A espectroscopia UV-VIS foi realizada a fim de determinar-se o espectro de absorção linear das matrizes vítreas. Na Figura 7 pode-se observar o resultado desta técnica, na qual o material absorve a energia da luz em um comprimento de onda abaixo de 390 nm e acima desse comprimento o material torna-se transparente. Dada a equação de energia:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda, pode se obter a energia do gap óptico (E_{gap}). Como a borda de absorção (do inglês cut-off) está em 390 nm, a energia para um elétron ser removido da banda de valência e atingir a banda de condução é de aproximadamente $E_{\text{gap}} = 3,18$ eV. Para

o laser Clarck utilizado, a energia do fóton é de 1,55 eV e, sendo assim, o processo de absorção de dois fótons pode resultar na transição da banda de valência para a banda de condução, configurando a absorção de multifótons.

Figura 7 - Espectro de absorção UV-VIS das amostras BB e BBG



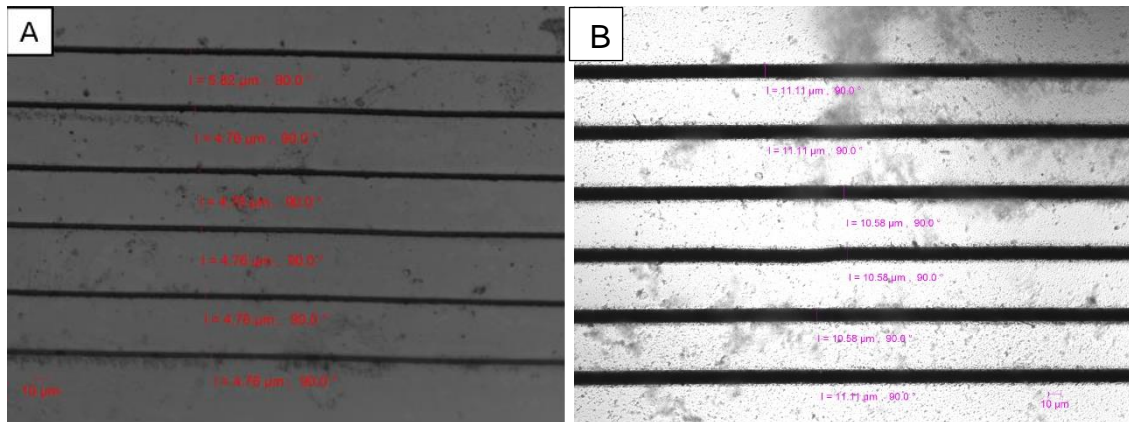
Fonte: Própria autora

5.2 DLW (imagens microscopia óptica, gráfico e larguras)

Através da escrita direta a laser (do inglês: direct laser writing) é possível determinar como o feixe de laser modifica a superfície dos vidros pela ablação provocada variando-se alguns parâmetros, como a abertura numérica da objetiva, a velocidade de varredura e a energia do pulso. Neste trabalho foram variados apenas os dois últimos parâmetros, pois constatou-se que cada amostra possuía uma única lente capaz de ablacionar suficientemente a amostra. Portanto, foram utilizadas lentes objetivas de $NA = 0.4$ e de $NA = 0.25$ para as amostras BB e BBG, respectivamente. As energias do pulso utilizadas variaram entre 5 – 55 μJ para a amostra BBG e 12 – 32 nJ para a amostra BB enquanto as velocidades de varredura do laser utilizadas foram de 0,05 mm/s e 0,1 mm/s. A taxa de repetição do laser utilizada foi de 1 kHz para ambas as amostras.

Uma das maneiras de se observar como é dada a interação do laser com a amostra é através da dimensão da ablação produzida. Assim, através do manuseio do microscópio óptico, foi realizada a medição das larguras das linhas produzidas variando-se a potência utilizada e mantendo constante a velocidade de varredura, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Linhas ablacionadas pelo laser Clarck com velocidade de varredura de 0,1 mm/s. A) Amostra BB com abertura numérica de 0.40 e energia do pulso de 30 nJ. B) Amostra BBG com abertura numérica de 0.25 e energia do pulso de 10 μ J



Fonte: Própria autora

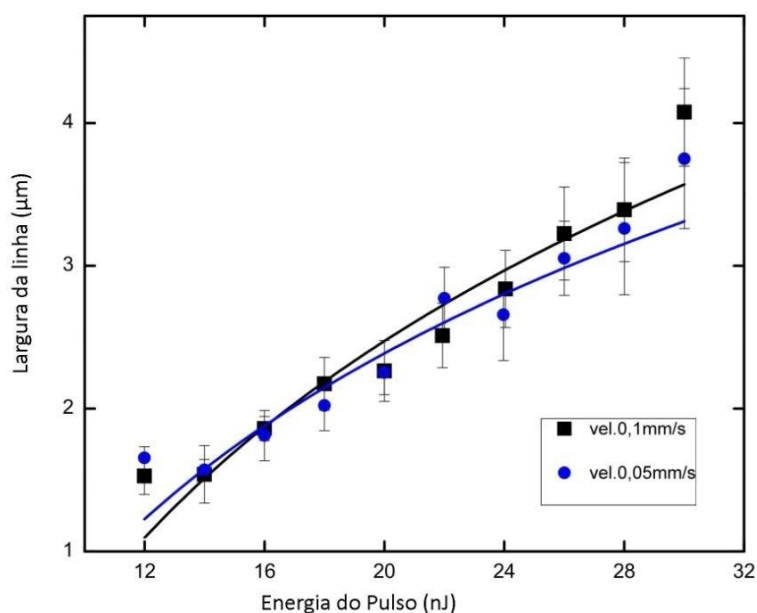
Após a medição da largura das linhas microfabricadas, calculou-se a energia mínima necessária para provocar dano no material através da seguinte equação:

$$L \cong \alpha^{-1} \ln(E/E_{th}) \quad (2)$$

Onde L se refere à largura da linha ablacionada pelo laser para uma determinada energia de pulso, α^{-1} a profundidade de penetração óptica, E a energia do pulso e E_{th} a mínima energia que provoca tal dano no material (comumente denominada como limiar de dano). Portanto, para uma dada energia de pulso utilizada, obtém-se uma linha microfabricada de determinada largura e, através da equação [2] tem-se E_{th} . Desse modo, obtiveram-se dois gráficos ilustrados nas Figuras 9 e 10 para cada uma das amostras vítreas (BB e BBG, respectivamente) cujas linhas seguem a equação [2] e cada uma destas representa uma velocidade de varredura utilizada.

O gráfico da Figura 9 refere-se ao experimento da amostra BB utilizando-se o laser Clarck, mantendo-se constante a lente de abertura numérica em 0.4. A energia mínima capaz de provocar dano na amostra calculada pela equação foi de 7.00 nJ para a velocidade de 0,05 mm/s e 8.1 nJ para a velocidade de 0,1 mm/s.

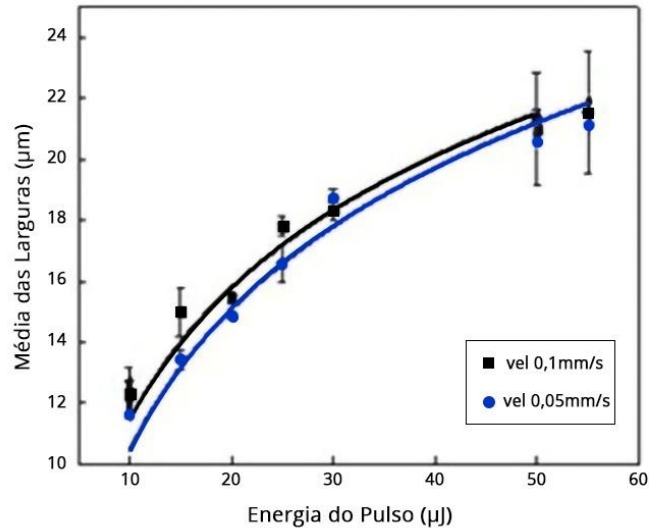
Figura 9 - Largura das linhas ablacionadas com o laser Clarck na superfície da amostra BB em função da energia do pulso, para duas velocidades de varredura. As linhas contínuas representam o ajuste obtido pela equação [2]



Fonte: Própria autora

O mesmo comportamento foi observado na amostra BBG ilustrado na Figura 10 através do uso do laser de femtossegundos Clarck, mantendo-se constante a abertura numérica de 0.25. A energia referente ao limiar de dano foi novamente calculada pela equação [2] e resultou no valor de 2.1 µJ para a velocidade de 0,1 mm/s e 1.6 µJ utilizando-se a velocidade de 0,05 mm/s. É interessante notar a diferença na magnitude da energia utilizada na técnica de escrita direta a laser provocada pela presença do óxido de germânio (GeO₂), tendo em vista que a E_{th} da amostra BBG é muito maior quando comparada à amostra BB.

Figura 10 - Largura das linhas ablacionadas com o laser Clarck na superfície da amostra BBG em função da energia do pulso, para duas velocidades de varredura. As linhas contínuas representam o ajuste obtido pela equação



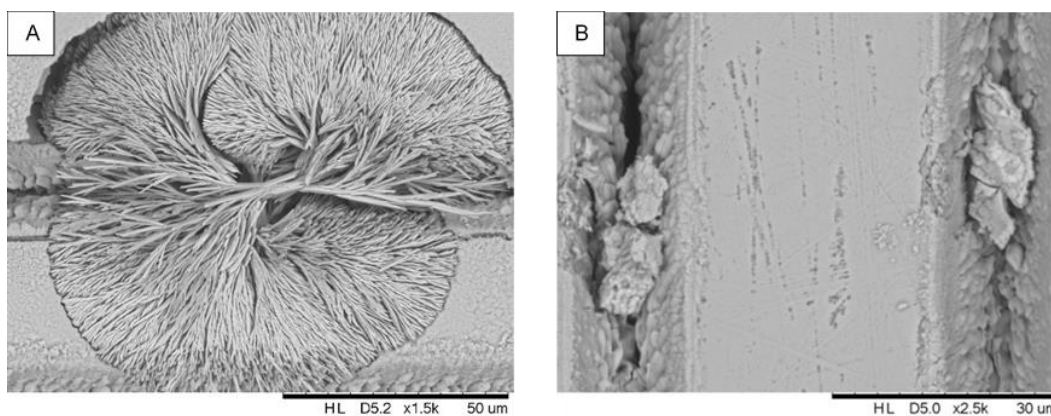
Fonte: Própria autora

5.3 Processo de Cristalização

5.3.1 Ataque Químico em Solução de KOH

O primeiro ataque químico realizado foi em solução aquosa de KOH à concentração de $2 \times 10^{-3} \text{g/L}$ e tempo inicial de 63h para a amostra BB e 72h para a amostra BBG com o objetivo de observar se haveria cristalização. Houve a formação de cristais durante o ataque químico na amostra BB e, posteriormente, o controle da cristalização foi obtido para uma concentração de $2 \times 10^{-3} \text{g/L}$ durante 60 minutos como pode ser observado nas imagens de MEV da Figura 11A). É discutível a formação de cristais após o ataque químico em KOH na amostra BBG, como pode ser observado na Figura 11B), na qual não é evidenciada a formação de qualquer estrutura cristalina.

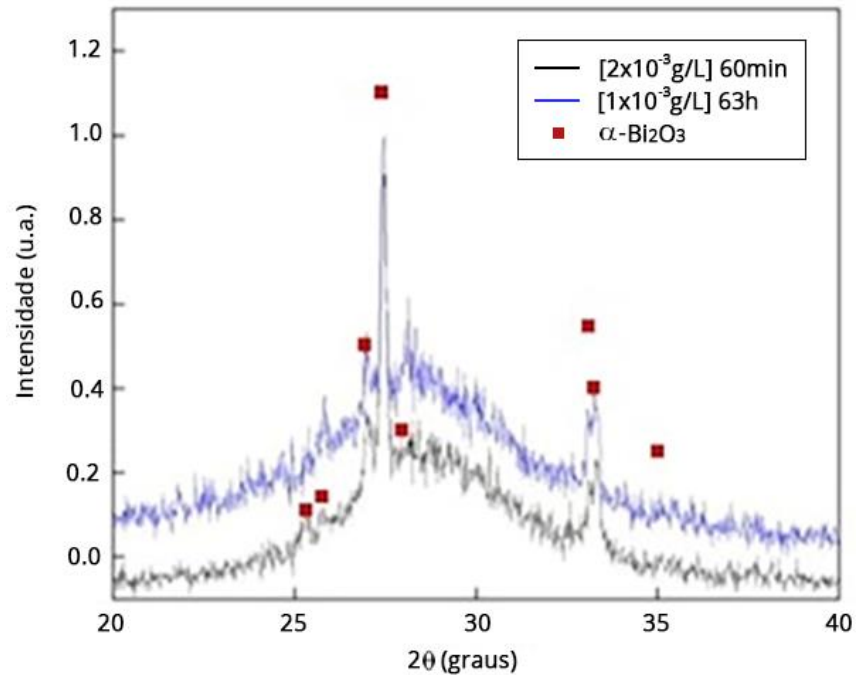
Figura 11 – Imagens de MEV após ataque químico em solução aquosa de KOH. A) Amostra BB com concentração de 2×10^{-3} g/L após 60 min. B) Amostra BBG com concentração de 1×10^{-3} g/L após 72h



Fonte: Própria autora

A identificação dos cristais formados na amostra BB foi confirmada por duas técnicas de caracterização de materiais. Inicialmente, realizou-se o DRX obtendo como resultado o gráfico ilustrado na Figura 12, na qual é possível observar que, para ambas as concentrações utilizadas de 1×10^{-3} e 2×10^{-3} g/L, houve a formação da mesma fase cristalina tendo em vista que os picos resultantes da difração são os mesmos. A identificação do cristal formado foi feita pela comparação dos picos com a base de dados JCPDS (ficha 41 – 1449) e observou-se que a fase formada foi a α - Bi_2O_3 com estrutura cristalina monoclinica.

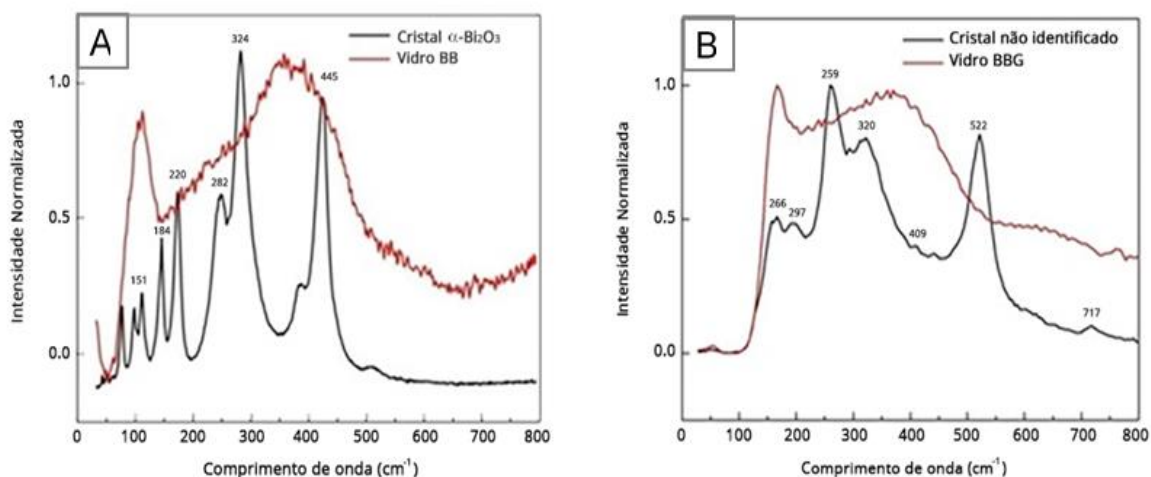
Figura 12 - DR-X realizado na amostra BB após ataque em solução de KOH durante 63 horas à concentração de 1×10^{-3} g/L na linha azul e 60 minutos à concentração de 2×10^{-3} g/L na linha preta. Os pontos vermelhos indicam o cristal formado pela ficha 41 - 1449 da base de dados JCPDS



Fonte: Própria autora

Posteriormente, para a confirmação do resultado obtido do DRX, foi realizada a técnica de espectroscopia Raman cujo gráfico resultante está ilustrado na Figura 13. A fase cristalina foi confirmada novamente como sendo a α -Bi₂O₃ (BETSCH, 1997) e os seus picos podem ser observados na Figura 13)A. Neste gráfico pode-se observar que a curva formada por picos bem definidos se refere à fase cristalina, enquanto as bandas largas são características do material vítreo, o qual não apresenta organização estrutural a longo alcance. Na Tabela 6 tem-se a comparação dos picos obtidos com dados da literatura.

Figura 13 - Espectro Raman das matrizes vítreas (representado pela linha vermelha) e dos cristais formados em ataque de KOH em concentração de 2×10^{-3} g/L durante 60 minutos em ambas as amostras (representado pela linha preta). A) Linha vermelha representa a amostra BB antes do ataque químico e a linha preta representa o cristal α -Bi₂O₃. B) Linha vermelha representa a matriz vítrea BBG e a linha preta representa os picos do cristal não identificado formado



Fonte: Própria autora

Tabela 6 - Comparação dos picos da espectroscopia Raman do cristal formado na amostra BB durante o ataque em KOH à concentração de 2×10^{-3} g/L em 60 minutos com dados da literatura (BETSCH, 1997)

Deslocamento Raman α -Bi ₂ O ₃	
Literatura (cm ⁻¹)	Obtido (cm ⁻¹)
151	154
184	185
210	213
282	283
314	314
446	446

Fonte: Própria autora

Vale destacar que os espectros Raman das matrizes amorfas serão ilustrados apenas neste tópico do trabalho, tendo em vista que ela é a mesma para cada uma das amostras BB e BBG, independente do ataque químico realizado.

Foi realizada também a técnica de espectroscopia Raman na amostra BBG como ilustrado na Figura 13) B. Dada a alta interação do laser de argônio com a amostra, é possível que tenha ocorrido a formação de cristais durante este processo.

Na Tabela 7 tem-se duas possíveis fases cristalinas cujos comprimentos de onda das frequências Raman se assemelham aos obtidos pela fase formada na amostra BBG. A fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (ZHANG,2007) e o cristal $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ (EGORYSHEVA, 2005) apresentaram 5 picos do Raman próximos ao da fase obtida, enquanto os 2 picos restantes (representados por um hífen na Tabela 7) não possuem atribuição e, por este motivo, não foi possível identificar a fase formada.

Tabela 7 - Frequências do Raman da fase cristalina formada não identificada na amostra BBG e dos cristais $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$

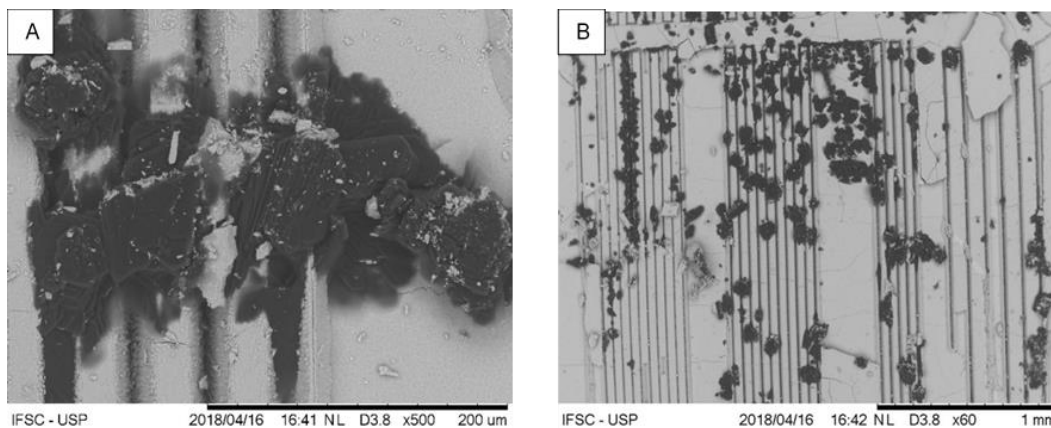
Frequência obtida (cm^{-1})	Frequência ref. (ZHANG,2007) (cm^{-1}) – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Frequência ref. (EGORYSHEVA, 2005) (cm^{-1}) - $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$
166	163	168
197	197	192
259	263	-
320	-	321
409	396	405
521	-	518
717	717	-

Fonte: Própria autora

5.3.2 Ataque Químico em Solução de Ácido Fosfórico

O ataque químico em solução de H_3PO_4 (85%) foi inicialmente realizado nas amostras BB e BBG com concentração de 5×10^{-3} g/L durante 60 minutos para fosse obtida uma ampla cristalização na superfície das amostras, como pode ser observado na imagem de MEV da Figura 14.

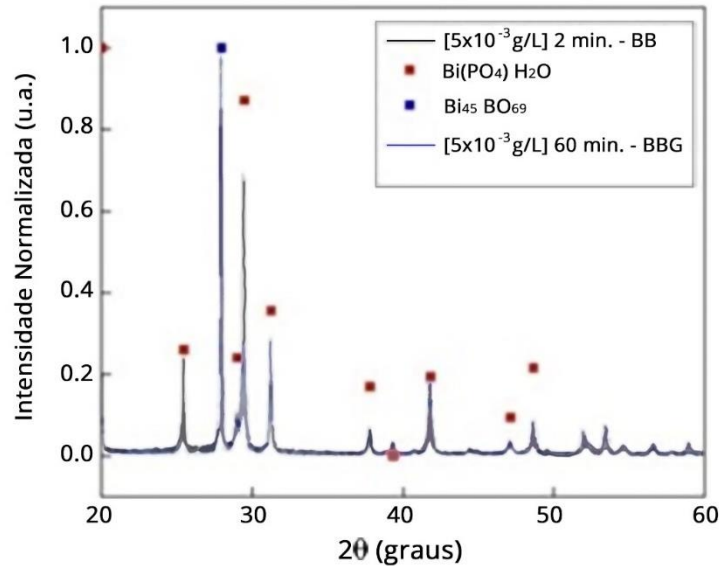
Figura 14 - Imagens de MEV após ataque químico em solução aquosa de H_3PO_4 . A) Amostra BB e B) Amostra BBG. Ambas as amostras permaneceram em concentração de 5×10^{-3} g/L durante 60 minutos



Fonte: Própria autora

Através da técnica de DR-X foi identificado a formação de duas fases cristalinas formadas pelo ataque químico em concentração de 5×10^{-3} g/L e durante 2 minutos na amostra BB e 60 minutos na amostra BBG. As fases obtidas em ambas as amostras foram $\text{Bi}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ficha 80-0208) – sistema cristalino hexagonal - e $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ (ficha 42-0194) – estrutura cristalina tetragonal. Os gráficos das amostras estão ilustrados na Figura 15 e cada coloração de pontos dispostos na imagem refere-se à morfologia de um dos cristais identificados.

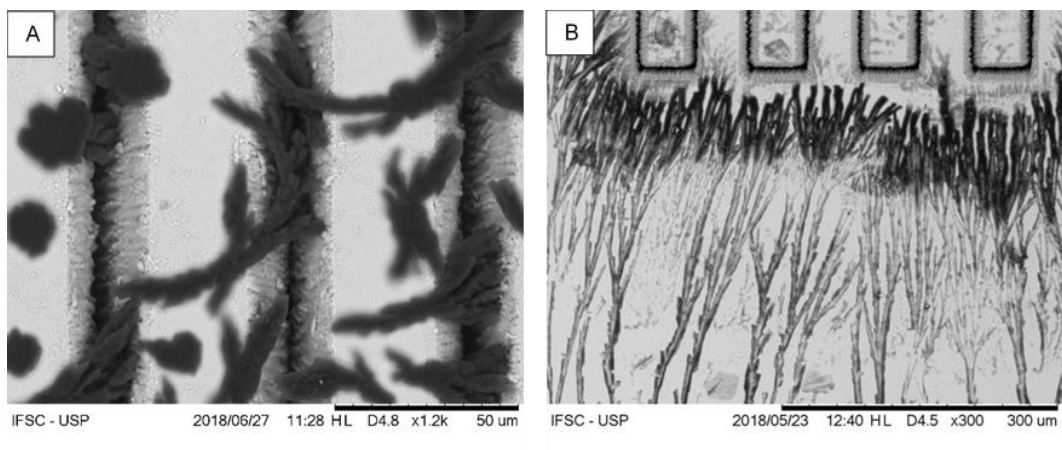
Figura 15 - DR-X realizado após ataque químico em solução de H_3PO_4 com concentração de $5 \times 10^{-3} \text{g/L}$ na amostra BB durante 2 minutos representado pela linha preta e na amostra BBG durante 60 minutos representado pela linha azul. Os pontos azuis referem-se à fase $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ (JCPDS 42-0194) e os pontos vermelhos ao cristal $\text{Bi}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 80-0208), ambas as fases formadas durante o ataque



Fonte: Própria autora

O controle espacial da cristalização em escala micrométrica nas linhas irradiadas foi obtido apenas para a amostra BB com concentração de $5 \times 10^{-3} \text{g/L}$ e tempo de imersão de 2 minutos. Na amostra BBG, apesar de a cristalização não ter ocorrido dentro das linhas onde o laser modificou estruturalmente a amostra, a morfologia cristalina encontra-se ao redor das mesmas como pode ser observado na Figura 16, o que sugere que o controle espacial do processo foi obtido.

Figura 16 - Imagens de MEV após ataque químico em solução de H_3PO_4 . A) Amostra BB e B) Amostra BBG. Ambas as amostras permaneceram em concentração de $5 \times 10^{-3} \text{g/L}$ durante 2 minutos

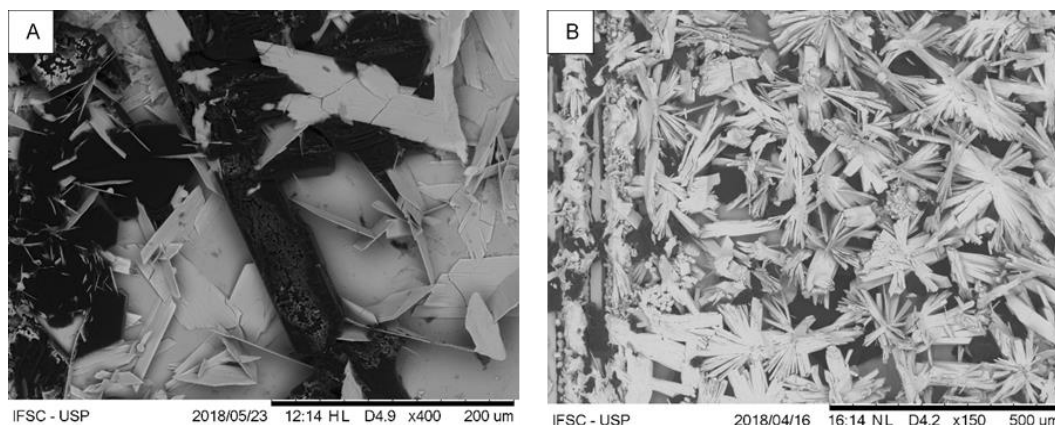


Fonte: Própria autora

5.3.3 Ataque Químico em Solução de Ácido Nítrico

O segundo ataque químico realizado foi com HNO_3 (65%) feito com concentração de 5×10^{-3} g/L durante o intervalo de 60 minutos com a mesma finalidade de 5.3.2. As imagens de MEV das duas morfologias cristalinas obtidas durante o ataque das amostras BB e BBG estão dispostas na Figura 17.

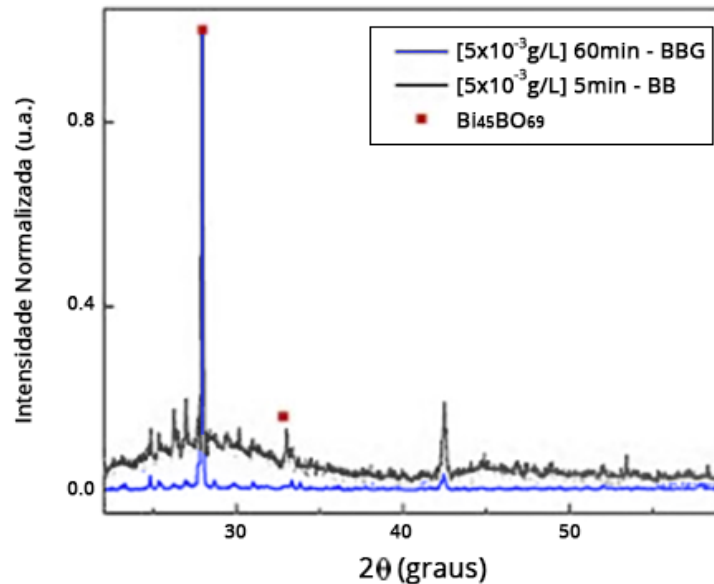
Figura 17 – Imagens de MEV obtidas após ataque químico em solução de HNO_3 . A) Amostra BB e B) Amostra BBG. Ambas as amostras em concentração de 5×10^{-3} durante 60 min



Fonte: Própria autora

Após ataque químico com concentração de 5×10^{-3} g/L e tempo de 5 minutos na amostra BB e 60 minutos na amostra BBG, foi realizada a técnica de DR-X para as duas matrizes vítreas e o seu resultado está ilustrado na Figura 18. Através dessa técnica, foi possível identificar apenas uma das fases cristalinas formadas como sendo a $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ (mesmo cristal obtido com o ataque em H_3PO_4), a qual está representada pelos picos sinalizados em vermelho no gráfico. Possivelmente a segunda fase cristalina está representada pelo pico em 42.53° , porém devido à baixa intensidade dos picos realizou-se o Raman para identificação.

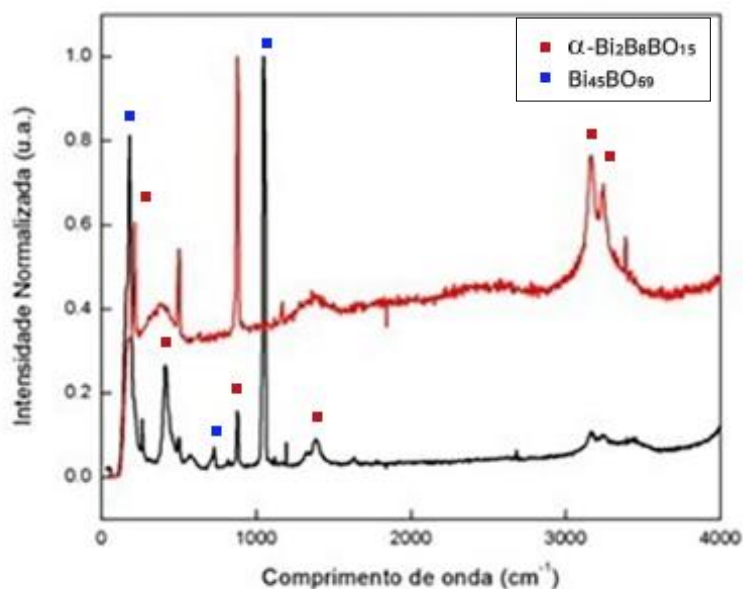
Figura 18 - DR-X realizado após ataque químico em solução de HNO_3 com concentração de 5×10^{-3} g/L na amostra BB durante 5 minutos representado pela linha azul e na amostra BBG, com a mesma concentração de BB, durante 60 minutos representado pela linha preta. O ponto vermelho refere-se à fase $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ (JCPDS 42-0194) formada durante o ataque



Fonte: Própria autora

A sobreposição dos gráficos do DR-X indica que possivelmente foram formadas as mesmas fases cristalinas nas duas amostras e, por isso, o Raman foi realizado apenas no vidro BBG. Comparando-se os picos obtidos no Raman ilustrado na Figura 19 com a literatura (EGORYSHEVA, 2005) demonstrados na Tabela 8, concluiu-se que o cristal alfa- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ também foi formado. Nesta mesma Figura, a terminologia alfa e beta referem-se, respectivamente, aos cristais alfa- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ e $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$. Apesar de o Raman da fase $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ não ter sido encontrado na literatura, acredita-se que as frequências 178 e 1047 (cm^{-1}) são referentes à esta fase.

Figura 19 - Espectroscopia Raman realizada em duas posições distintas da amostra BBG após ataque em solução química de HNO_3 com concentração de 5×10^{-3} g/L durante 60 minutos. A linha vermelha refere-se aos picos da fase cristalina $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, enquanto a linha preta representa também os picos deste cristal juntamente aos picos da fase $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$, ambos identificados na legenda. Ambas as fases formadas durante o ataque químico



Fonte: Própria autora

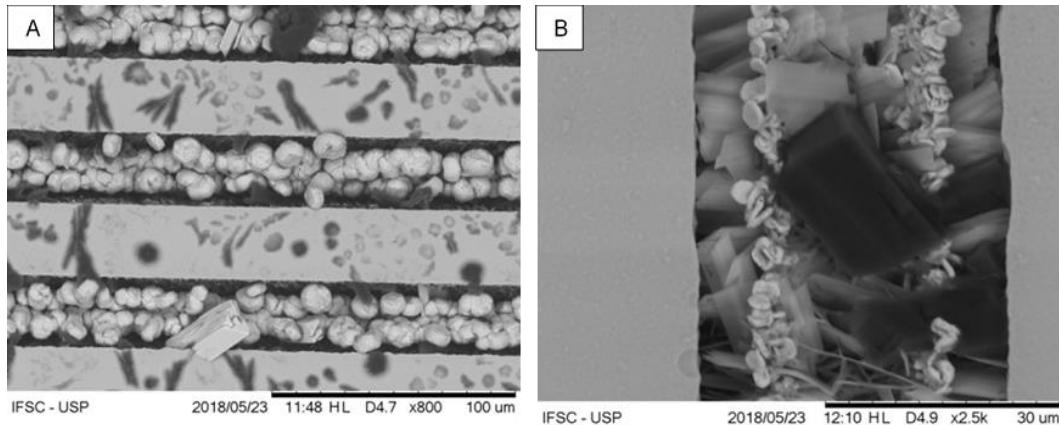
Tabela 8 - Frequências do Raman no BBG com ataque em HNO_3 e comparação com a literatura da fase alfa- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$

Frequência ref. (EGORYSHEVA, 2005) (cm^{-1}) - α - $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$	Frequência obtida (cm^{-1})
192	190
405	411
725	727
1233	1233

Fonte: Própria autora

Neste ataque químico, o controle da cristalização foi obtido para ambas as amostras com a concentração de 5×10^{-3} g/L durante 5 minutos e as imagens de MEV que representam essa situação estão ilustradas na Figura 20.

Figura 20 - Imagens de MEV após ataque químico em HNO_3 com concentração de 5×10^{-3} g/L durante 20 minutos. A) Amostra BB e B) Amostra BBG



Fonte: Própria autora

5.3.4 Reações Sugeridas

De acordo com os cristais e outros produtos formados nos ataques, foi feita uma suposição das possíveis reações químicas que ocorreram em cada um dos ataques químicos. A Tabela 9 apresenta uma sumarização dos cristais produzidos, com exceção da primeira fase cristalina obtida na amostra BBG. Apesar da não identificação da fase, acredita-se que ela possivelmente é o cristal BGO ou o cristal $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ pela semelhança das frequências do Raman representados na Tabela 7.

Tabela 9 - Cristais produzidos em cada ataque químico

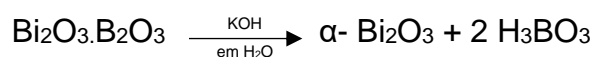
Ataque Químico	KOH	H_3PO_4	HNO_3
BB	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$	$\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$
BBG	*	$\text{Bi}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$	$\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$

Fonte: Própria autora

É válido notar que, para os ataques ácidos, houve a formação de pelo menos um cristal contendo o elemento Boro, enquanto esse padrão aparentemente não é seguido para ataques básicos. Além disso, em soluções ácidas, a composição vítrea parece não influenciar na formação dos cristais, enquanto em meio básico houve formação de cristais distintos nas amostras. Vale ressaltar que, devido à não identificação da fase formada no ataque em KOH na amostra BBG, e como os cristais formados nos ataques ácidos são os mesmos nas duas amostras, serão demonstradas apenas as possíveis reações ocorridas com a amostra BB, já que a presença de Germânio parece não influenciar na fase formada.

Deve-se levar em conta nesta análise que não se sabe se o cristal formado na amostra BBG referente ao ataque em KOH ocorreu durante a espectroscopia Raman ou após o ataque químico nesta solução. Isto porque não foi observada qualquer morfologia após este ataque químico no MEV. Portanto, essa reação não será demonstrada aqui.

Já a reação entre o composto alcalino e a amostra BB sugerida pode ser explicada pela lixiviação que a solução aquosa de KOH provoca na matriz de Óxido de Boro, contribuindo para o aumento de íons de Bismuto em um processo semelhante a uma matriz Boro-Chumbo no projeto de Almeida (2016) os quais, posteriormente, se ionizam com o Oxigênio formando o cristal α -Bi₂O₃. Além disso, é suposto que ocorre a formação do ácido bórico como na reação química a seguir:



Quanto às soluções em meio aquoso ácido, observa-se que na segunda reação com o ácido fosfórico houve a formação de um cristal contendo o Fósforo, enquanto em solução de ácido nítrico não houve a formação de cristais contendo Nitrogênio. Isso ocorreu devido à força ácida, por meio da qual o H₃PO₄ (K_a = 2) caracteriza-se como um ácido fraco e, portanto, não possui a capacidade de ionizar-se como o HNO₃ (K_a = 24), caracterizado como um ácido forte, ou seja, com uma constante de ionização ácida maior que o H₃PO₄ (REDLICH, 1943; JOWETT, 1929).

Além disso, a presença do pico em 569 cm⁻¹ no ensaio de Espectroscopia Raman representado na Figura 19 corresponde ao mesmo pico obtido no trabalho de Applegarth (2017) referente à solução aquosa de Boro B₄O₅(OH)₄⁻². Devido à alta capacidade de ionização do ácido nítrico em solução aquosa, como explicado anteriormente, acredita-se que esta solução está completamente dissociada como na reação química (em que foi feito apenas o balanceamento das cargas) a seguir:



A obtenção da fase cristalina α -Bi₂B₈O₁₅ é de extrema importância já que ela é não centro simétrica (ZAVARTSEV, 2005), o que a confere aplicações na óptica não linear e em lasers de estado sólido. Além disso, cristais ópticos não lineares em substratos amorfos tem sido amplamente estudado devido às suas aplicações em dispositivos ópticos, especialmente quando há o controle da sua produção em escala reduzida (NISHII, 2015), como neste projeto.

Já na solução aquosa ácida com H₃PO₄, ocorreu a formação de um cristal com PO₄ através da precipitação dos elementos da solução. Sugestiona-se que houve

também a formação do ácido bórico de acordo com a seguinte reação química não balanceada:



6 CONCLUSÕES

Neste projeto foi demonstrado o controle espacial da cristalização em escala micrométrica em duas matrizes vítreas induzida pelo laser de femtossegundos seguido de ataque químico em soluções aquosas ácidas e básicas. Tendo em vista a possibilidade de determinar-se previamente as regiões de crescimento dos cristais, este método se mostra mais adequado à produção de dispositivos fotônicos e outras aplicações no ramo da óptica não linear quando comparado ao método de cristalização tradicional, via tratamento térmico, o qual impossibilita o controle espacial das fases formadas.

Ademais, algumas das vantagens em utilizar-se o laser de femtossegundos é que ele permite uma microfabricação de alta precisão no material e, ao mesmo tempo, faz com que os danos térmicos e mecânicos sejam reduzidos, de modo que seja obtida uma modificação microestrutural em um volume reduzido no vidro, o que é interessante para a produção de vitrocerâmicas.

Através da escrita a laser seguida de ataque químico nas matrizes vítreas a base de $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (BB) e $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ (BBG), obtiveram-se cristais com propriedades muito interessantes como a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, a qual por possuir estrutura não-centro simétrica, tem aplicabilidade em lasers de estado sólido. Além disso, foram obtidas ao menos duas fases cristalinas a base de Boro, sobre as quais tem-se poucos estudos na literatura, o que mostra a relevância das fases obtidas neste projeto.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. M. P.; ALMEIDA, G. F. B.; HERNANDES A. C.; MENDONÇA C. R. Architecture of lead oxide microcrystals in glass: a laser and etching based method. **Royal Society of Chemistry**, São Carlos, p. 5959 – 5964, 2016.

ALMEIDA, J. M. P.; **Propriedades ópticas não lineares e microestruturação em vidros boratos com laser de femtossegundos**, 2012, Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BAJAJ, A.; KHANNA, A. Crystallization of bismuth borate glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 21, 2009.

BAJAJ, A.; KHANNA A.; CHEN, B.; LONGSTAFFE, J.; ZWANGIGER, U.; ZWANGIGER, J.W.; GÓMEZ Y.; GONZÁLEZ F. Structural investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 355, p. 45-53, 2009.

BERESNA, M.; GECEVICIUS, M.; KAZANSKY P.G. Ultrafast laser direct writing and nanostructuring in transparent materials. **Advances in Optics and Photonics**, 6, p. 293 – 339, 2014.

CIRIOLO, A.G.; Vázquez¹, M.; FREZZOTI, A.; VOZZI, C.; OSELLAME, R.; STAGIRA, S. Femtosecond laser-micromachining of glass microchip for High Order Harmonic generation in gases. **Micromachines**, 11, 165, 2020.

DEDAVID, B. A.; GOMES, G. I.; MACHADO G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. **EDIPUCRS**, 2007.

DIMESSO L.; GNAPPI G.; MONTENERO A. The crystallization behaviour of bismuth germanate glasses. **Journal of Materials Science**, 26, 4215 – 4219, 1991.

ELIJAH KANNATEY-ASIBU, J. Principles of laser materials processing, New Jersey: John & Sons, Inc, p. 819, 2009.

GATTASS, R.; MAZUR, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. **Nature Publishing Group**, vol 2, Abril 2008.

GORSMIT, G.; DRIEL V.; ELSENAAR M.A.; R.J., et al. Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds. **J. Cryst. Growth**, vol. 75, pp. 551-560 (1986).

HERNANDES, A. C.; MACEDO, Z.S. Laser Sintering of Bismuth Germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) **Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.**, 85, 1870-72, 2002.

JOWETT, M.; MILLET H. The Ionization Constants of Phosphoric Acid. Contribution from the Muspratt laboratory of physical and electrochemistry, vol. 51, p. 1004 -1010, 1929.

HUANG, J.; Jiang, L.; Li, X.; Wang, A.; Wang, Z.; Wang, Q.; Hu, J.; Qu, L.; Cui, T.; Lu, Y. Fabrication of highly homogeneous and controllable nanogratings on silicon via chemical etching-assisted femtosecond laser modification. **Nanophotonics**, 8 (5), 869-878, 2019.

HONMA, T.; BENINO, Y.;FUJIWARA, T.;KOMATSU, T.;SATO, R. Technique for writing of nonlinear optical single-crystal lines in glass. **Applied Physics Letters**, 83, 2796-2798, 2003.

KROL, D. M. Femtosecond laser modification of glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354, 416-424, 2008.

LINDE D.; TINTEN, K.; BIALKOWSKI J. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime. **Applied Surface Science**, 109/110, 1-10, 1997.

LIU, X.; DU, D.; MOUROU, G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 33, n. 10, p. 1706-1716, 1997.

MAČERNYTE, L.; SKRUIBUS, J.; VAIČAITIS, V.; SIRUTKAITIS, R.; BALACHNINAITE, O. Femtosecond Laser Micromachining of Soda–Lime Glass in Ambient Air and under Various Aqueous Solutions. **Micromachines**, 10, 354, 2019.

MA, Z.C.; ZHANG, Y; Liu, X.B.; ZHANG, H.; CHEN, Q.; SUN H. Femtosecond Laser Direct Writing of Plasmonic Ag/Pd Alloy Nanostructures Enables Flexible Integration of Robust SERS Substrates. **Advanced Materials Technologies**, 2, 1600270, 2017.

MURUGAN, S. G; VARMA, K.B.R. Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate±bismuth tungstate glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 279, 1 – 13, 2001.

OSALLAME, R.; CERULLO, G.; RAMPONI, R. Femtosecond Laser Micromachining – Photonic and Microfluid Devices in Transparent Materials, 3-10, 2012.

POLOSAN, S. Crystallisation of bismuth germanate glasses below their glass transition temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 472, 55-60, 2017.

REDLICH, O.; BIGELEISEN, J. Raman Spectra and the Ionization of Nitric Acid. Department of Chemistry – The Ionization of Strong Electrolytes, vol. 65, p. 1883 – 1886, 1943.

SHAO, H.; LIANG, K.; ZHOU, F.; WANG, G.; HU A. Microstructure and mechanical properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass–ceramics. **Materials Research Bulletin**, 40, 499 – 506, 2005.

SYLAJA R.R.; ANJANA, P. S.; GOPAKUMAR, N. P.; MENDEZ, C. B. Structural and dielectric studies of MBi₂B₂O₇(M = Sr&Ba) glass- Bi₂₄B₂O₃₉ microcrystal composites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 512, 189-196, 2019.

SKRUIBIS, J.; BALACHNINAITE, O.; BUTKUS, S.; VAICAITIS, V.; SIRUTKAITIS, V. Multiple-pulse Laser induced breakdown spectroscopy for monitoring the femtosecond

laser micromachining process of glass. **Optics and Laser Technology**, 111, 295-302, 2019.

SOUZA, S. R. de. **Propriedades térmicas, estruturais, e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea**, 2010, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TISSOT, P.; LARTIGUE, H. Study of the system GeO₂-Bi₂O₃. **Thermochim. Acta**, vol. 127, pp. 377-383, 1988.

WANG, S.; YU, Y.; LI, R.; FENG G.; WU Z.; COMPAGNINI, G.; GULINO, A.; FENGE, Z.; HU, A. High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets. **Electrochimica Acta**, 241, 153-161, 2017.

WANG, C.; TIAN, Y.; LUO, Z.; ZHANG, F.; DING, K.; DUAN, J. Convex grid-patterned microstructures on silicon induced by femtosecond laser assisted with chemical etching. **Optics and Laser technology**, 119, 2019.

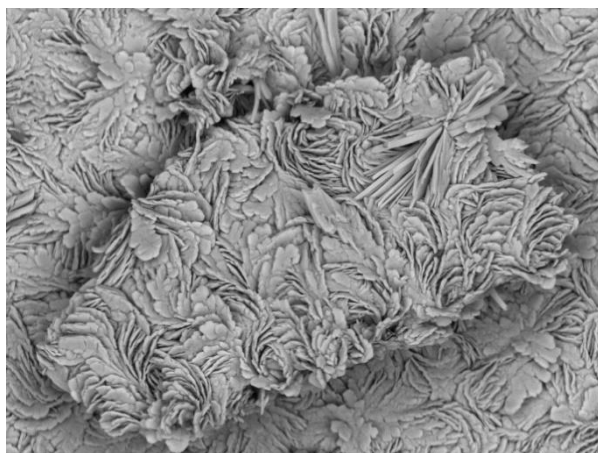
XIE, H.; JOSHUA, R.S.; YANG, J.; GUO, C. Controllable fabrication of polygonal micro and nanostructures on sapphire surfaces by chemical etching after femtosecond laser irradiation. **Optical Materials Express**, vol. 9, No. 7, 2019.

YANG, C.; SHINOZAKI, K.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Nano-crystallization and highly oriented crystal line patterning of Sm³⁺-doped Bi₂GeO₅ and Bi₄Ge₃O₁₂ in bismuth germanate-based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 459, 116 – 122, 2017.

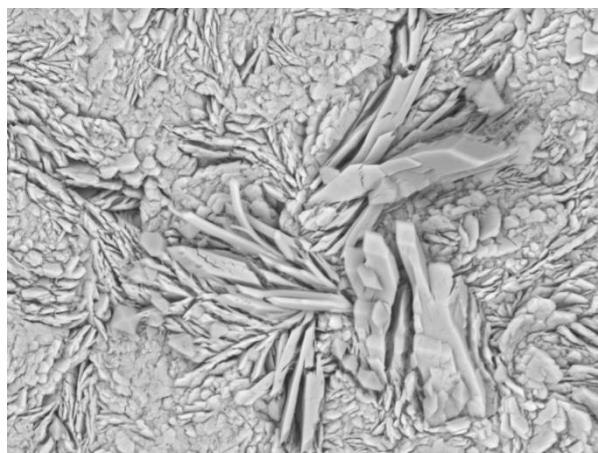
ZAVARTSEVA, F. Y.; ZAVARTSEVA, G. M.; ZAVARTSEVA, V. B.; KUTOVOË, S. A.; ZAGUMENNYË, A. I. Growth and Structure of a-Bi₂B₈O₁₅ Crystals. **Crystallography Reports**, Vol. 51, No. 4, pp. 705 – 709, 2006.

APÊNDICE

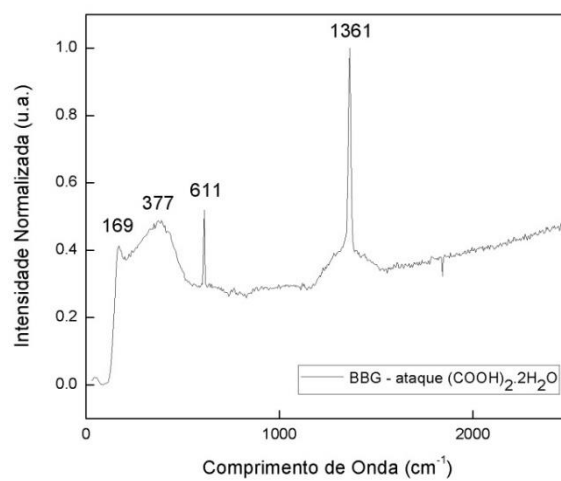
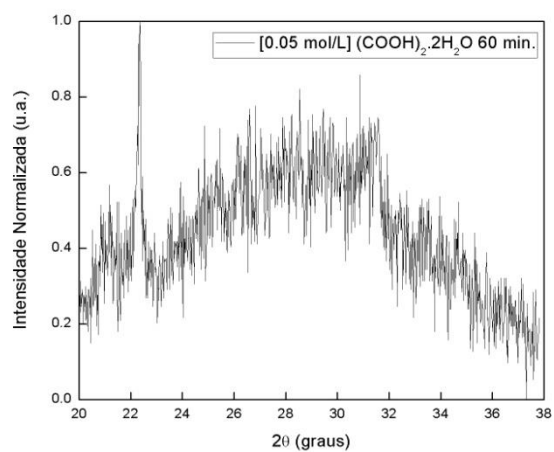
APÊNDICE A – RESULTADOS ÁCIDO OXÁLICO DI-HIDRATADO



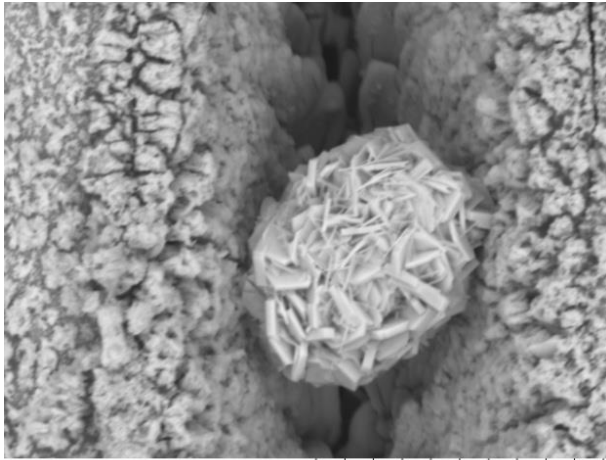
IFSC - USP 2018/03/21 11:35 NL D5.5 x1.5k 50 um



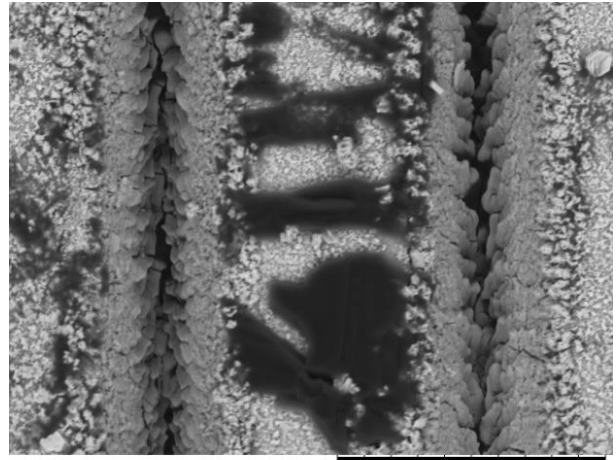
IFSC - USP 2018/03/28 13:58 HL D4.4 x2.5k 30 um



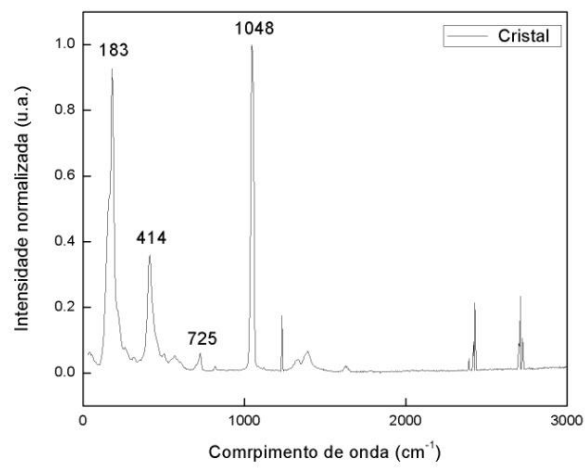
APÊNDICE B – RESULTADOS ÁGUA OXIGENADA

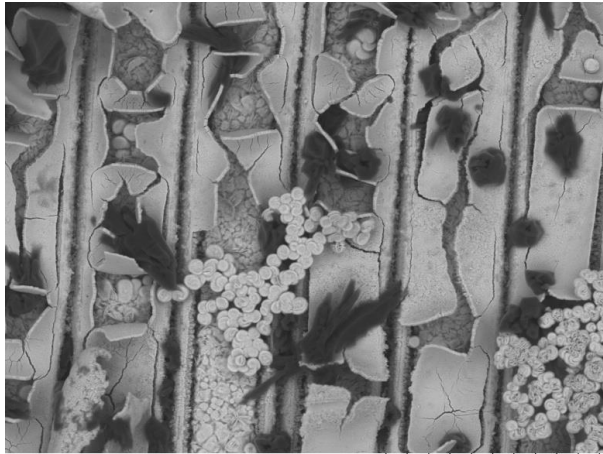


IFSC - USP 2018/06/27 09:04 HL D4.6 x4.0k 20 um



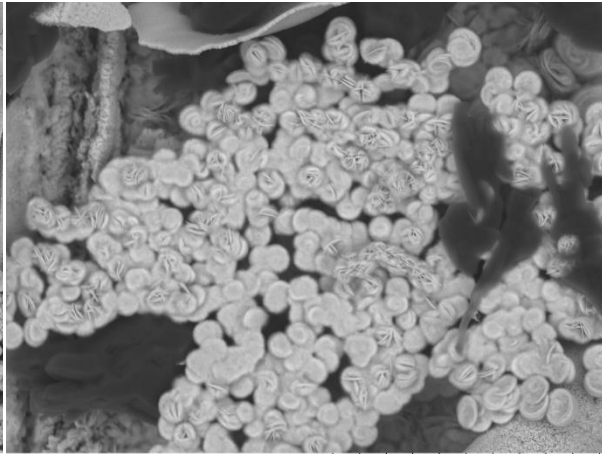
IFSC - USP 2018/06/27 10:34 HL D4.5 x1.5k 50 um



APÊNDICE C – RESULTADOS ÁCIDO CLORÍDRICO

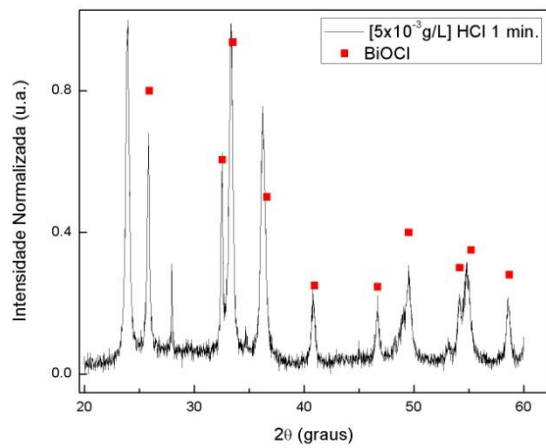
IFSC - USP

2018/02/28 10:45 NL D4.8 x600 100 um



IFSC - USP

2018/02/28 10:42 NL D4.8 x1.5k 50 um



ANEXO

ANEXO A – FICHA DR-X Bi₄Ge₃O₁₂

77-0497		Wavelength= 1.54060					C				
Bi ₄ (GeO ₄) ₃		2 θ	Int.	h	k	l	2 θ	Int.	h	k	l
Bismuth Germanium Oxide											
		20.657	672	2	1	1	71.685	1	8	0	0
		23.896	8	2	2	0	72.974	68	7	4	1
		26.766	999*	3	1	0	74.253	1	8	2	0
		31.789	978	3	2	1	75.525	26	6	5	3
		34.049	126	4	0	0	76.789	109	8	2	2
		38.214	15	4	2	0	78.048	82	8	3	1
		40.158	20	3	3	2	80.547	53	7	5	2
		42.026	384	4	2	2	81.790	9	8	4	0
		43.829	268	5	1	0	83.028	21	9	1	0
		47.269	42	5	2	1	84.264	7	8	4	2
		48.919	13	4	4	0	85.497	67	9	2	1
		50.529	144	5	3	0	86.728	20	6	6	4
		53.642	302	5	3	2	87.956	50	8	5	1
		55.152	98	6	2	0					
		56.635	178	5	4	1					
		59.528	117	6	3	1					
		60.943	42	4	4	4					
		62.338	154	7	1	0					
		63.716	11	6	4	0					
		65.078	53	5	5	2					
		66.424	49	6	4	2					
		67.757	7	7	3	0					
		70.386	31	7	3	2					
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter:		d-sp: Calculated									
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 10.20											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)											
Ref: Radaev, S.F et al., Kristallografiya, 35, 361 (1990)											
Sys.: Cubic		S.G.: I43d (220)									
a: 10.524(3)	b:	c:	A:	C:							
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 7.099	Dm:	ICSD # : 039227									
Peak height intensity. R-factor: 0.000. Single-crystal data used. PSC: c176. Mwt: 1245.68. Volume[CD]: 1165.58.											



ANEXO B – FICHA DR-X BiPO₄·H₂O

80-0208		Wavelength= 1.54060						C			
Bi(PO ₄)(H ₂ O)0.67		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Bismuth Phosphate Hydrate											
		14.624	562	1	0	0	58.912	81	1	0	4
		20.049	999*	1	0	1	60.105	22	2	2	2
		25.471	311	1	1	0	61.208	40	4	0	0
		29.002	293	1	1	1	62.225	91	3	1	2
		29.494	879	2	0	0	63.036	20	0	4	1
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		31.264	765	0	1	2	63.157	72	1	1	4
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 6.36		32.626	9	2	0	1	65.219	7	0	2	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		37.815	227	1	1	2	67.392	5	3	2	0
Ref: Romero, B et al., Inorg. Chem., 33, 1869 (1994)		39.357	70	2	1	0	68.357	25	4	0	2
		40.747	32	0	2	2	69.131	80	3	2	1
		41.840	474	1	2	1	71.035	33	1	3	3
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 ₁ 21 (152)		44.457	43	1	0	3	71.219	109	1	2	4
a: 6.9885(2) b: c: 6.4867(2) A: C: 0.9282		44.894	14	3	0	0	71.359	61	4	1	0
α : β : γ : Z: 3 mp:		47.140	157	3	0	1	73.056	37	1	4	1
Ref: Ibid.		48.670	413	2	1	2	74.239	91	2	3	2
		49.536	38	1	1	3	74.781	26	0	1	5
		51.934	170	0	2	3	75.099	55	3	0	4
		52.322	120	2	2	0	76.833	29	4	0	3
Dx: 5.738 Dm: 5.660 ICSD #: 067986		53.445	144	0	3	2	78.064	41	4	1	2
		54.337	15	2	2	1	78.596	13	1	1	5
		54.632	96	3	1	0	80.687	30	5	0	1
		56.590	88	1	3	1	80.795	18	2	2	4
Peak height intensity. R-factor: 0.036. PSC: hP24.03. Mwt: 316.02. Volume[CD]: 274.36.		58.709	27	2	1	3	82.496	9	3	2	3

2 θ	Int	h	k	l
82.671	37	1	3	4
82.805	35	3	3	0
84.431	9	3	3	1
84.673	21	4	2	0
85.571	34	0	5	2
86.093	30	2	1	5
86.227	25	1	4	3
86.293	25	2	4	1
88.259	10	0	4	4
89.287	5	3	3	2
89.809	11	0	3	5



ANEXO C – FICHA DR-X Bi₄₅BO₆₉

42-0194		Wavelength= 1.5406					*				
Bi45B069		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Bismuth Boron Oxide		16.221	<1	1	1	0	94.287	4	6	4	1
		27.983	100	2	0	1	103.408	1	4	4	4
		31.612	16	0	0	2	106.082	1	8	0	0
		32.828	31	2	2	0	109.031	3	4	2	5
		38.439	1	3	0	1					
Rad.: CuK α λ : 1.5406 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.		40.227	<1	3	1	1					
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 12.2		41.246	1	2	1	2					
Ref: Troemel, M., Delicat, U., Ducke, J., Muench, E., Inst.		45.306	<1	3	2	1					
Anorg. Chem., Frankfurt, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1991)		46.209	25	2	2	2					
		47.098	13	4	0	0					
		49.728	<1	1	0	3					
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ 1c (114)		54.094	13	2	0	3					
a: 7.712 b: c: 5.658 A: C: 0.7337		55.697	25	4	2	1					
α :		57.835	9	4	0	2					
β :		66.017	2	0	0	4					
γ : Z: 0.174 mp:		68.825	3	4	4	0					
Ref: Ibid.		74.473	8	4	2	3					
		75.656	3	2	2	4					
Dx: 9.032 Dm: SS/FOM: F ₂₉ = 19(.0121 , 127)		75.798	5	6	0	1					
		77.700	4	4	4	2					
		78.383	4	6	2	0					
Color: Orange		84.971	2	4	0	4					
Prepared by melting oxides at 920 C for 3 minutes and quenching		86.927	5	6	2	2					
to room temperature. 8 metal atoms per cell. Also called:		90.367	1	2	0	5					
β^* -Bi ₂ O ₃ \PSC: tP20.01. Mwt: 10518.89. Volume[CD]:		92.981	2	6	0	3					
336.51.											



© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.01