UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

NOVAS MATRIZES VÍTREAS À BASE DE InF_3 PARA APLICAÇÕES EM FIBRAS ÓPTICAS ESPECIAIS PARA TELECOMUNICAÇÕES *nz*

OK
BILL JORGE COSTA

USP/IFSC/SBI

8-2-001306

Tese apresentada à Área Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

São Carlos

1999

Costa, Bill Jorge

Novas matrizes vítreas à base de InF_3 para aplicações em fibras ópticas especiais para telecomunicações. São Carlos, 1999:

195p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq.

1. Vidro fluoreto. 2. Índio. 3. Síntese.

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE *BILL JORGE COSTA*, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/10/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *YOUNÈS MESSADDEQ* (Orientador) (UNESP / Araraquara)

Prof. Dr. *BERNHARD JOACHIM MOKROSS* (IFSC-USP)

Prof. Dr. *VALMOR ROBERTO MASTELARO* (IFSC-USP)

Prof. Dr. *ERVINO CARLOS ZIEMATH* (UNESP / Rio Claro)

Prof. Dr. *OSCAR PEITL FILHO* (UFSCar)

AGRADECIMENTOS

O autor agradece todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho. Devem ser mencionados especificamente:

- Prof. Dr. **Younès Messaddeq** pela orientação desta tese, apoio e confiança em nós depositada durante o seu desenvolvimento.
- Prof. Dr. **Bernard Joachim Mokross** pelos ensinamentos de termodinâmica e estado vítreo, colaboração na leitura do texto e importantes sugestões.
- Prof. Dr. **Marcel Poulain** pelas inúmeras frutíferas discussões sobre vidros de fluoretos nos últimos 4 anos.
- Prof. Dr. **Sidney J.L. Ribeiro** pelo auxílio nas medições espectroscópicas, suas interpretações e valorosas sugestões.
- Prof. Dr. **Luiz Antonio de Oliveira Nunes** pela análise espectroscópica.
- Dr. **Ronan Lebullenger** pela ajuda no laboratório de vidros e nas tentativas frustradas de colocarmos a torre de puxamento em plena operação.
- Prof. Dr. **José A. Eiras** (DF-UFSCar), Prof. Dr. **Carlos M. Lepienski** (DF-UFPr) e Eng. **Guaraci Robert** (Tecpar) pelas medições de propriedades mecânicas.
- Prof. Dr. **João D. Rollo** pela utilização do microscópio óptico do Laboratório de Transformação de Fases do DM - EESC - USP.
- **Lilia C. Courrol** (IPEN-SP) pelos experimentos espectroscópicos e toda a atenção.
- Minha esposa **Silvia** pela cuidadosa digitação e correção do texto deste trabalho e pela paciência durante todo o desenrolar deste estudo.

- Os técnicos **Geraldo Frigo** e **Manoel Roncon** do Laboratório Multi-usuários do IFSC pela constante amizade e companheirismo.
- **Élderson Cássio Domenicucci** do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC pelo valioso auxílio com as fotos no microscópio óptico.
- **Marcelo de A. P. da Silva** e **Nelson J.H. Gallo** do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFSC pelas análises de MEV.
- **Isabel Rosani** secretária do Grupo de Teoria da Matéria Condensada, **Érica**, **Wladerez** e **Ivani** da Seção de Alunos e todas as funcionárias da biblioteca do IFSC pela constante atenção.
- Os técnicos da Oficina de Óptica do IFSC na pessoa de **Luiz Antonio de Oliveira** pela lapidação e polimento de diversas amostras vítreas.
- **Éder José dos Santos** e **Natalício Ferreira Leite** (Tecpar) e **Jacy Delgado Vila** (UNESP) pelas análises químicas.
- O CNPq pela concessão de bolsa de estudo.
- O Instituto de Tecnologia do Paraná - Tecpar pelo apoio financeiro e facilidades concedidas que permitiram a realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

À minha esposa Silvia, meus filhos Jonathan e Julian e meus pais Reny e Manif Costa pelo amor, compreensão e sacrifícios.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: AS FIBRAS ÓPTICAS NAS TELECOMUNICAÇÕES	5
1.1 - INTRODUÇÃO	5
1.2 - UM BREVE HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DAS FIBRAS ÓPTICAS E DOS AMPLIFICADORES ÓPTICOS PARA TELECOMUNICAÇÕES	6
1.3 - GENERALIDADES DAS FIBRAS E DOS AMPLIFICADORES ÓPTICOS	12
1.4 - CONCLUSÃO	25
CAPÍTULO 2 - ESTUDO DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)	26
2.1 - INTRODUÇÃO	26
2.2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	28
2.2.1 - SÍNTESE DOS VIDROS	28
2.2.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS	29
2.2.2.1 - Temperaturas características de transformação e estabilidade	32

2.2.2.2 - Densidade e índice de refração	49
2.2.2.3 - Expansão térmica	53
2.2.2.4 - Transmissão no infravermelho	61
2.3 - CONCLUSÃO	65
CAPÍTULO 3 - ESTUDO DA RESISTÊNCIA À DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS VIDROS DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) EM MEIO AQUOSO	67
3.1 - INTRODUÇÃO	67
3.2 - O COMPORTAMENTO DOS VIDROS FLUOROINDATOS EM MEIO AQUOSO	68
3.2.1 - ENSAIO DE DURABILIDADE QUÍMICA EM MEIO AQUOSO	70
3.3 - CONCLUSÃO	85
CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E VISCOSIDADE DOS VIDROS DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)	86
4.1 - INTRODUÇÃO	86
4.2 - PROPRIEDADES ELÁSTICAS	88
4.2.1 - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS E, G, K e ν	91
4.3 - MICRODUREZA	97
4.3.1 - DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA	99
4.4 - TENACIDADE À FRATURA	102
4.4.1 - DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA	104

4.5 - VISCOSIDADE	114
4.5.1- DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE	115
4.6 - CONCLUSÃO	120
 CAPÍTULO 5 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS FLUOROINDATOS DOPADOS COM ÍONS Nd⁺³ e Mn⁺²	 121
5.1 - INTRODUÇÃO	121
5.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	123
5.3 - ESPECTROSCOPIA DO ÍON Mn ⁺²	126
5.4 - ESPECTROSCOPIA DO ÍON Nd ⁺³ E CÁLCULOS DE JUDD-OFELT	131
5.4.1 - CÁLCULOS DE JUDD-OFELT	133
5.5 - ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA Mn ⁺² → Nd ⁺³ EM VIDROS FLUOROINDATOS	139
5.6 - CONCLUSÃO	147
 CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREPARAÇÃO DE PRÉ-FORMAS	 149
6.1 - INTRODUÇÃO	149
6.2 - ENSAIOS PRELIMINARES PARA A PREPARAÇÃO DE PRÉ-FORMAS	150
6.3 - CONCLUSÃO	158
 CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	 159
7.1 - CONCLUSÕES FINAIS	159
7.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	160
 ANEXO A	 162

ANEXO B	163
ANEXO C	181
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Experimento de Tyndall.	6
Figura 1.2: Cronologia da capacidade de transmissão de mensagens mostrando crescimento exponencial em função do tempo.	9
Figura 1.3: Estrutura básica de uma fibra óptica típica para telecomunicações.	12
Figura 1.4: Reflexão interna total da luz de uma fonte pontual.	13
Figura 1.5: Fibra óptica com núcleo, casca e jaqueta protetora.	15
Figura 1.6: Principais tipos de fibras ópticas.	18
Figura 1.7: Diagramas de níveis de energia para os íons do elemento érbio (Er).	23
Figura 1.8: Esquema básico de um amplificador óptico de fibra dopada.	24
Figura 2.1: Região do diagrama de formação vítrea do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	27
Figura 2.2: Difratoograma de raios-X de um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF .	31
Figura 2.3: Difratoograma de raios-X de um vidro fluoroindato deste trabalho parcialmente cristalizado.	32
Figura 2.4: Curva de DSC típica de um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	33
Figura 2.5: Definição da temperatura de transição vítrea, T_g .	34
Figura 2.6: Gráfico de $\log \phi$ contra T_g para um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	36
Figura 2.7: Evolução da temperatura de transição vítrea, T_g , em função da porcentagem molar de GaF_3 .	42
Figura 2.8: Evolução da temperatura do início da cristalização, T_x , em função da porcentagem molar de GaF_3 .	43
Figura 2.9: Evolução do parâmetro $(T_x - T_g)$ em função da porcentagem molar de GaF_3 .	43

Figura 2.10: Variação da densidade em função do teor de GaF_3 para os vidros do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	51
Figura 2.11: Variação do índice de refração em função do teor de GaF_3 para os vidros do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	51
Figura 2.12: Diagrama de energia potencial-distância interatômica demonstrando o aumento na separação interatômica devido ao aumento da temperatura.	55
Figura 2.13: Curva de expansibilidade térmica de um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	57
Figura 2.14: Espectros de transmissão no IV dos vidros IGGd4, IGGd8 e de um vidro fluorozirconato tipo ZBLAN.	63
Figura 3.1: Micrografia de MEV da camada de corrosão superficial em um vidro do sistema InF_3 - BaF_2 - SrF_2 - ZnF_2 - MgF_2 após ensaio em meio aquoso.	69
Figura 3.2: Difratoograma de raios-X do produto de corrosão mostrado na micrografia da figura 3.1.	69
Figura 3.3: Micrografias de MEV da superfície do vidro IGGd4 após 72 horas em contato com uma solução aquosa não tamponada.	71
Figura 3.4: Espectros de transmissão do vidro IGGd4 antes e após o teste de resistência química na água.	72
Figura 3.5: Difratoograma de raios-X do produto de corrosão superficial do vidro IGGd4.	73
Figura 3.6: Variação do pH da solução aquosa de ataque em função do tempo, com destaque para a mudança entre 0 e 120 minutos de ensaio.	74
Figura 4.1: Ilustração esquemática dos diferentes tipos de tensão e as respectivas deformações elásticas produzidas em um sólido.	89
Figura 4.2: Ilustração do padrão de um ecograma típico da técnica pulso-eco, incluindo curva de decaimento exponencial.	92
Figura 4.3: Diagrama esquemático simplificado da montagem	

utilizada na determinação das constantes elásticas pela técnica do pulso-eco.	94
Figura 4.4: Geometria do indentador para determinação da microdureza Vickers.	99
Figura 4.5: Indentação Vickers no vidro IGGd4 fotografada em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão.	101
Figura 4.6: Linha reta de tensão-deformação (lei de Hooke) com fratura frágil de um vidro (curva a) e com fratura dúctil (tenacidade) de um metal (curva b).	103
Figura 4.7: Diferentes morfologias de trincas produzidas por indentações.	105
Figura 4.8: Esquema do padrão de deformação de indentação/fratura produzido por um indentador Vickers.	106
Figura 4.9: Indentações Vickers no vidro IGGd4 e trincas resultantes fotografadas em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão.	109
Figura 4.10: Indentações Vickers no vidro IGGd8 e trincas resultantes fotografadas em microscópio óptico em transmissão.	110
Figura 4.11: Indentações Vickers nos vidros IGGd4 e IGGd8 e trincas resultantes fotografadas em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão.	111
Figura 4.12: Diagrama esquemático da montagem usada na determinação da viscosidade pela técnica das placas paralelas.	116
Figura 4.13: Diagrama de $\log \eta - 1/T$ para o vidro IGGd4 na região de baixa temperatura.	117
Figura 5.1: Diagrama dos níveis de energia para o sistema $3d^5$ em um campo cristalino octaédrico (Diagrama de Tanabe-Sugano).	127
Figura 5.2: Arranjo de íons fluor (F^-) ao redor de íons manganês (Mn^{+2}) no fluoreto de manganês.	128
Figura 5.3: Espectro de excitação do íon Mn^{+2} no vidro IMn2 (dopado com 10 moles % de Mn).	128

Figura 5.4: Espectro de emissão do íon Mn^{+2} no vidros IMn2 obtido à temperatura ambiente.	130
Figura 5.5: Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{+3} .	132
Figura 5.6: Espectro de absorção do íon Nd^{+3} no vidro INd1 dopado com 0,5 moles % de neodímio.	133
Figura 5.7: Espectro de luminescência na região do IV do vidro INd1.	136
Figura 5.8: Diagrama esquemático do processo de transferência de energia.	140
Figura 5.9: Espectros de absorção do íon Nd^{+3} em vidros fluoroindatos deste trabalho com diferentes teores de manganês.	141
Figura 5.10: Espectros de emissão dos vidros dopados com íons Mn^{+2} e Nd^{+3} em diferentes concentrações.	142
Figura 5.11: Diagrama de energia ilustrando a transferência de energia $Mn^{+2} \rightarrow Nd^{+3}$.	143
Figura 5.12: Curvas típicas de decaimento exponencial para o nível 4T_1 (Mn^{+2}) em vidros fluoroindatos deste trabalho.	145
Figura 5.13: Curvas típicas de decaimento exponencial para o nível ${}^4F_{3/2}$ (Nd^{+3}) em vidros fluoroindatos deste trabalho.	145
Figura 6.1: Preparação de pré-formas através do processo <i>build-in-casting</i> .	151
Figura 6.2: Pré-forma preparada pelo método <i>build-in-casting</i> .	152
Figura 6.3: Fotografia de um detalhe da seção transversal de uma pré-forma produzida por <i>build-in-casting</i> , obtida em microscópio óptico em reflexão.	153
Figura 6.4: Preparação de pré-formas através do processo <i>rotational casting</i> .	154
Figura 6.5: Pré-forma preparada pelo processo <i>rotational casting</i> .	156
Figura 6.6: Fotografia da seção transversal de uma pré-forma produzida por <i>rotational casting</i> obtida em microscópio óptico em transmissão.	157
Figura 6.7: Fotografia da seção transversal de uma pré-forma obtida por <i>rotational casting</i> obtida em microscópio óptico em reflexão.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Principais fatores intrínsecos e extrínsecos que governam as perdas totais observadas em uma fibra óptica.	21
Tabela 1.2: Alguns elementos de terras raras, seus números atômicos e suas configurações eletrônicas.	22
Tabela 2.1: Principais composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF), em moles percentuais.	30
Tabela 2.2: Temperaturas características para as composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	38
Tabela 2.3: Parâmetros de estabilidade das composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	41
Tabela 2.4 : Temperaturas características e diferença ($T_x - T_g$) de vidros fluorozirconatos citados na literatura.	44
Tabela 2.5: Dados para o cálculo e energias de ligação (E_b) e de dissociação (E_d) para os fluoretos InF_3 e GaF_3 calculadas através das equações (2.5) e (2.6).	46
Tabela 2.6: Alguns cátions formadores de vidros de fluoretos de metais pesados e modificadores de rede.	47
Tabela 2.7: Raios iônicos (r), forças de campo (F_s) para os íons F^{-1} , Ga^{+3} e In^{+3} , e relações F_c / F_a .	48
Tabela 2.8: Valores de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) das composições mais estáveis do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).	50
Tabela 2.9: Coeficientes de expansão térmica ($\bar{\alpha}$) para os vidros IGGd4 e IGGd8.	56
Tabela 2.10: Composições selecionadas para preparação de pré-formas em função do índice de refração e temperaturas características.	58
Tabela 3.1: Resultados da análise química da solução aquosa de ataque do vidro IGGd4, as técnicas experimentais utilizadas e os limites de detecção.	75
Tabela 3.2: Massas extraídas por unidade de área (M_L) e velocidades de	

lixiviação normalizadas (VLN) para os cátions detectados na solução aquosa de ataque do vidro IGGd4.	76
Tabela 3.3: Solubilidade em água dos sais de fluoretos metálicos cristalinos componentes do vidro IGGd4 à 25 °C.	79
Tabela 4.1: Dados experimentais das determinações das velocidades ultrassônicas longitudinal (V_L), transversal (V_T), média (V_M) e atenuação nos vidros IGGd4 e IGGd8.	95
Tabela 4.2: Módulos elásticos dos vidros IGGd4 e IGGd8 calculados de acordo com as equações (4.13) a (4.16).	95
Tabela 4.3: Constantes elásticas de vidros fluorozirconatos e fluoroindatos.	96
Tabela 4.4: Microdureza Vickers (H_V) dos vidros IGGd4 e IGGd8.	101
Tabela 4.5: Dados de tenacidade à fratura (K_{IC}) calculados a partir do comprimento médio das trincas (C), da microdureza Vickers (H_V) e do módulo de Young (E).	108
Tabela 4.6: Dados de tenacidade à fratura por indentação (K_{IC}) para vidros de diferentes composições relatados na literatura científica.	113
Tabela 4.7: Dados de viscosidade (η) para o vidro IGGd4.	116
Tabela 5.1: Concentrações de Nd^{+3} e Mn^{+2} , em moles %, incorporadas à matriz IGGd4 para o estudo de propriedades espectroscópicas.	124
Tabela 5.2: Temperaturas características T_g , T_x e T_p e parâmetro de estabilidade ($T_x - T_g$) para os vidros da tabela 5.1.	125
Tabela 5.3: Densidade (ρ) e índice de refração (linha-D do sódio, $\lambda = 589,3$ nm) para os vidros dopados com Nd^{+3} e Mn^{+2} .	125
Tabela 5.4: Energia das transições observadas para o íon Mn^{+2} no vidro IMn2, no MgF_2 (cristal) e nos vidros ZBLA e BIZYT.	129
Tabela 5.5: Forças de oscilador e parâmetros de intensidade (Ω_λ) para o íon Nd^{+3} no vidro fluoroindato INd1.	134
Tabela 5.6: Parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Nd^{+3} em diversas	

matrizes vítreas à base de fluoretos de metais pesados e cristais (10^{-20} cm ²).	135
Tabela 5.7: Parâmetros das propriedades radiativas para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ do vidro INd1.	137
Tabela 5.8: Tempo de vida radiativa (τ_R), tempo de vida experimental (τ_{exp}) e eficiência quântica (η) da transição laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ para o vidro INd1.	137
Tabela 5.9: Comparação entre as propriedades de fluorescência da transição laser ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) para o íon Nd ⁺³ no vidro INd1 e em vidros à base de ZrF ₄ .	138
Tabela 5.10: Tempos de vida (τ) para os níveis 4T_1 dos íons Mn ⁺² e $^4F_{3/2}$ dos íons Nd ⁺³ .	146
Tabela 5.11: Eficiência quântica (η) para a transferência de energia Mn ⁺² $\rightarrow$ Nd ⁺³ .	147

RESUMO

Novas composições vítreas do sistema pseudo-ternário $\text{InF}_3\text{-GaF}_3\text{-GdF}_3$ com teores constantes de $(\text{ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NaF})$ foram estudadas. Os melhores vidros preparados mostraram propriedades físicas e químicas superiores às aquelas relatadas para outros vidros à base de fluoretos de metais pesados. Destacam-se a melhor estabilidade térmica contra a devitrificação, expressa por exemplo pelos valores do parâmetro de estabilidade $T_x\text{-}T_g$ ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) e a boa capacidade de transmissão na região do infravermelho do espectro eletromagnético ($\sim 7\text{ }\mu\text{m}$). Demonstrou-se também que os vidros investigados têm uma boa resistência química contra a corrosão em meio aquoso e um comportamento mecânico satisfatório, o que os torna atraentes para aplicações práticas. Um estudo envolvendo a dopagem de algumas composições com os elementos manganês e neodímio, objetivando a melhoria da capacidade de emissão do sistema através do processo de transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ foi realizado e resultou em vidros com boa qualidade óptica para aplicações potenciais em fibras para amplificação óptica e lasers. Testes preliminares visando a preparação de pré-formas com estrutura casca-núcleo, efetuados através dos processos *build-in-casting* e *rotational casting* utilizando alguns vidros selecionados, revelaram que a produção de pré-formas sem a ocorrência de cristalização dos vidros ou trincamento das mesmas é viável.

ABSTRACT

New vitreous compositions in the pseudo-ternary system $\text{InF}_3\text{-GaF}_3\text{-GdF}_3$ with constant concentrations of $(\text{ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NaF})$ were studied. The best glasses prepared showed better physical and chemical properties than those reported for other heavy metal fluoride-based glasses. A better thermal stability against devitrification expressed by the values of the stability parameter $T_x\text{-}T_g$ ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) and a good transmitting capacity ($\sim 7\text{ }\mu\text{m}$) in the infrared region of the electromagnetic spectrum are relevant properties. It was also demonstrated that the glasses investigated have a good chemical resistance to corrosion in aqueous medium and a satisfactory mechanical behavior, what make them attractive materials for practical applications. Doping some compositions with manganese and neodymium, aiming better glass emission properties through the energy transfer process $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$, resulted in glasses of good optical quality for applications in fibers for optical amplification and lasers. Preliminary tests involving the preparation of preforms using the build-in-casting and rotational casting techniques revealed that the production of preforms without the occurrence of crystallization of the glasses or cracking of the preform is feasible.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A ciência dos vidros tem sido e ainda é dominada pelos vidros a base de óxidos, a exemplo dos silicatos, fosfatos, boratos e suas combinações. Os vidros de silicatos particularmente têm sido usados no campo da óptica desde os primórdios do desenvolvimento de componentes tais como lentes oftálmicas, prismas, vidros para transmissão no ultravioleta (UV) e outras aplicações. O progresso da tecnologia da sílica tornou possível o emprego deste material na fabricação de fibras ópticas para telecomunicações com baixas perdas e milhares de quilômetros de fibras de vidro de sílica são manufaturados rotineiramente nos dias de hoje. Entretanto, nas fibras ópticas de vidros de sílica convencionais, o comprimento de onda de operação está limitado à região entre 0,6 e 1,8 μm e a perda teórica mínima^[1] é da ordem de 0,2 dB/km^[1]. Algumas aplicações emergentes das fibras ópticas tais como amplificação óptica (telecomunicações), condução do feixe de laser, espectroscopia remota, diagnósticos médicos, entre outros, motivaram a pesquisa de novos vidros ópticos operando em maiores comprimentos de onda e com perdas ópticas ainda menores. Uma segunda geração de fibras ópticas com acesso à região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético, opaca às fibras preparadas com vidros de óxidos, foi então produzida: os vidros para aplicação no infravermelho podem ter transparência até 20 μm ^[2]. Um importante grupo de

^[1] dB/km = decibéis por quilômetro. A conversão para absorbância pode ser feita utilizando 1 $\text{cm}^{-1} = 10^6 \text{ dB/km}$.

vidros, dentre os diversos existentes na comunidade dos materiais ópticos, começou a emergir como candidato preferencial para algumas das aplicações acima mencionadas. São os vidros de fluoretos de metais pesados, HMFG (da nomenclatura inglesa *Heavy Metal Fluoride Glasses*), descritos pela primeira vez pelos irmãos Poulain^[3,4], os quais despertaram um grande interesse mundial pelas suas notáveis propriedades e passaram a ser extensivamente estudados. Apresentam uma faixa contínua de transparência maior do que a da sílica, desde o UV (a partir de $\sim 0,25 \mu\text{m}$) até o IV ($\sim 7-8 \mu\text{m}$)^[5] e são um dos poucos materiais ópticos não-cristalinos que têm acesso à região do IV. Fibras de vidros de fluoretos que operam no IV médio ($1-5 \mu\text{m}$) podem, teoricamente, apresentar perdas consideravelmente mais baixas do que $\sim 0,5-1,0 \text{ dB/km}$ comumente atingidas pelas fibras de vidros à base de silicatos operando em $0,9-1,3 \mu\text{m}$ ^[5].

Os primeiros vidros de fluoretos de metais pesados sintetizados eram do sistema $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{NaF}$ ^[3] e posteriormente a formação vítrea foi observada em numerosos sistemas multicomponentes contendo fluoretos de elementos tais como Al, Y, La, Th, Pb, entre outros^[5-9]. Apesar das diversas fases vítreas descobertas e caracterizadas, o desenvolvimento industrial ainda é restrito a somente alguns vidros fluorozirconatos e fluoroaluminatos. Isto é explicado pelas dificuldades encontradas na sua produção, visto a elevada reatividade química e a tendência à cristalização que os líquidos formadores destes vidros apresentam. Além disso, os vidros fluoretos de metais pesados tendem a devitrificar quando aquecidos acima da temperatura de transição vítrea (T_g)^[10-11] pois para estes vidros um curto intervalo de temperatura separa T_g da temperatura de cristalização ($\sim 100^\circ\text{C}$), dificultando o seu processamento. Alguns grupos específicos são particularmente estudados, a exemplo dos fluorozirconatos. O fluoreto multicomponente ZBLAN^[†], de composição

^[†] Acrônimo formado pelas iniciais dos elementos Zr, Ba, La, Al e Na.

molar catiônica $53\text{ZrF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 4\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$, é um dos melhores candidatos para a produção de fibras. A matriz tipo ZBLAN foi adotada (ou adaptada) por muitos pesquisadores^[12-14] e suas variações formam a base de praticamente todas as fibras ópticas de vidros de fluoretos atualmente pesquisadas. Entretanto, a demanda por vidros com janelas ópticas mais largas resultou em estudos sobre a formação vítrea em outros sistemas, muitos deles sem a presença de tetrafluoreto de zircônio (ZrF_4).

Os vidros fluoroindatos, cuja matriz é composta de fluoreto de índio, InF_3 (formador de vidro), surgiram como um importante grupo emergente de vidros próprios para a transmissão no IV médio. Foram descritos pela primeira vez por Poulain e Mazé^[15] e vários sistemas multicomponentes têm sido investigados^[16-23]. Apresentam melhor estabilidade térmica e são mais transparentes ao infravermelho do que os fluorozirconatos, indicando que possuem menores energias de fonon. São portanto promissores para aplicações em fibras ópticas ativas para uso em amplificação óptica^[16-24]. Além de suas notáveis qualidades ópticas, apresentam durabilidade química superior em soluções não tamponadas, quando comparados aos vidros de ZrF_4 . Embora apresentem uma melhor estabilidade do que aquela observada nos vidros fluorozirconatos, os fluoroindatos ainda são suscetíveis à cristalização quando aquecidos acima de T_g , tomando a manufatura de fibras um desafio. Em consequência, composições com baixas taxas de cristalização são necessárias para minimizar a formação de microcristais durante o processamento.

Com base no exposto, os objetivos deste trabalho envolvem a síntese, caracterização e otimização de novas matrizes vítreas a base de InF_3 que possam conduzir à obtenção de fibras ópticas apropriadas para aplicações em telecomunicações, a exemplo dos amplificadores ópticos. O desenvolvimento desta pesquisa é apresentado da seguinte forma: o Capítulo 1 contém uma revisão bibliográfica abordando um histórico do desenvolvimento e as generalidades das

fibras e amplificadores ópticos para telecomunicações. O Capítulo 2 descreve as novas composições de vidros do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 com teores constantes de (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) preparadas neste trabalho e suas características principais. Ênfase foi dada à estabilidade das novas matrizes frente ao fenômeno da devitrificação, bem como às propriedades físicas gerais tais como as temperaturas características de transformação, índice de refração, densidade, coeficientes de dilatação e transmissão no IV. No Capítulo 3 é enfocada a resistência contra a decomposição química em meio aquoso dos vidros fluoroindatos investigados. Um estudo sobre as propriedades mecânicas (constantes elásticas, microdureza e tenacidade à fratura) e a viscosidade desses materiais é apresentado no Capítulo 4. As propriedades espectroscópicas dos vidros dopados com íons neodímio (Nd^{+3}) e manganês (Mn^{+2}), visando sua aplicação em fibras para uso em amplificação óptica, é relatada no Capítulo 5. No Capítulo 6 são descritos os testes preliminares envolvendo a obtenção de pré-formas com estrutura casca-núcleo com algumas composições selecionadas. As conclusões finais do trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 7.

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AS FIBRAS ÓPTICAS NAS TELECOMUNICAÇÕES

1.1 - INTRODUÇÃO

A crescente demanda pelos serviços de comunicação nos últimos 50 anos fez surgir uma clara necessidade de novos meios de transmissão capazes de transportar maiores quantidades de dados. Atualmente, a utilização de fibras de vidro para a condução de informações como sinais luminosos modulados está substituindo rapidamente a transmissão de dados através de cabos metálicos tradicionais. Esta revolução, iniciada há mais de 20 anos atrás com a introdução da primeira fibra óptica de baixa perda, promete continuar sua apreciável evolução.

A grande vantagem da comunicação através de fibras ópticas é a velocidade: os sinais são transportados de uma extremidade à outra de uma fibra na velocidade da luz ($300.000 \text{ km.s}^{-1}$), o que confere ao sistema uma notável capacidade de transmissão de informações em comparação aos sistemas convencionais. Além disso, a combinação de fatores tais como um custo razoável, confiabilidade, insensibilidade às perturbações eletromagnéticas e uma reduzida

atenuação dos sinais transmitidos fez das telecomunicações o domínio privilegiado das aplicações das fibras ópticas.

1.2 - UM BREVE HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DAS FIBRAS ÓPTICAS E DOS AMPLIFICADORES ÓPTICOS PARA TELECOMUNICAÇÕES

O conceito de comunicação óptica tem uma história surpreendentemente longa, originando-se nas torres de sinalização construídas na França ao final do século XVIII as quais foram posteriormente substituídas pela telegrafia, e tendo continuidade na história mais recente pelo uso de lâmpadas de sinalização para comunicação entre navios no mar. A possibilidade de guiar a luz por um cilindro dielétrico era conhecida há muitos anos e foi demonstrada, por exemplo, pelo clássico experimento de Tyndall em 1854^[25] usando um filete d'água conforme ilustra a Figura 1.1.

Figura 1.1: Experimento de Tyndall. A luz é guiada através do filete de água^[25].

O efeito observado, entretanto, não passava de uma curiosidade científica e não foi aplicada com qualquer intenção séria: era um método ineficiente pois a água "quebrava" os raios de luz.

A primeira patente de um sistema de comunicação óptica foi depositada em 1880^[26,27]. Nesta época, apenas alguns anos após ter inventado o telefone, Alexander Graham Bell exercitava seu fértil gênio inventivo estudando a possibilidade de transmitir a voz através de um feixe luminoso, surgindo daí o fotofone, capaz de transportar o som a 200 metros de distância. O aparelho usava uma célula de selênio fotosensível para detectar variações na intensidade de um feixe luminoso. Este método, bem como os outros anteriormente citados, dependia da atmosfera como meio de transmissão, o qual não era confiável em virtude da sua heterogeneidade e instabilidade.

Em 1954, Van Heel^[28] tentou a transmissão de imagens através de um feixe de fibras transparentes para eliminar os efeitos da atmosfera. Os experimentos iniciais mostraram que o recobrimento das fibras com um material de baixo índice de refração produzia uma transmissão satisfatória. Esta descoberta levou os guias de onda dielétricos de uma posição de curiosidade científica para outra de exploração prática. Entretanto, as perdas por espalhamento e absorção nos materiais disponíveis na ocasião eram extremamente elevadas para aplicações em sistemas de comunicações. Neste aspecto, os vidros ópticos de alta qualidade passaram a ser os materiais mais interessantes por apresentarem as menores perdas e não serem afetados pela atmosfera.

Nos anos seguintes, dois importantes eventos colaboraram para que as fibras ópticas se tornassem o meio preferido para as comunicações atual e futura. O primeiro foi a demonstração prática do primeiro laser em 1960^[29], o que motivou os engenheiros de comunicação com a oportunidade de utilizá-lo como uma fonte de ondas transportadoras para a obtenção de larguras de banda extremamente

amplas. Contudo, ainda não existia um suporte de transmissão adequado, enquanto que a proteção do feixe de laser em um tubo sob vácuo ou lentes do sistema guia era difícil e cara^[30]. No segundo, estudos teóricos e experimentais de Kao e Hockham em 1966^[31] indicaram que uma fibra de vidro construída com uma estrutura tipo núcleo-casca representaria um possível guia de onda prático com significativo potencial para ser uma nova forma de meio de comunicação. O índice de refração do núcleo deveria ser cerca de 1% maior do que o da casca. Este tipo de estrutura guiaria as ondas eletromagnéticas ao longo da fronteira entre as duas regiões de diferentes índices de refração. Ainda segundo aqueles pesquisadores, perdas ópticas abaixo de 20 dB/km poderiam ser obtidas se a presença de metais de transição no vidro, principalmente o íon Fe^{+2} , fosse reduzida a menos do que 1 parte por milhão já que tais elementos eram os principais responsáveis pela absorção e pela atenuação da radiação observada nos vidros inorgânicos.

Em 1970, Kapron et al.^[32] relataram a obtenção de um guia de ondas com uma atenuação menor do que 20 dB/km operando em $0,6328 \mu\text{m}$ (comprimento de onda do laser de He-Ne). Pela primeira vez relatou-se uma transmissão maior do que 1% em uma distância de 1 km. Esta fibra de vidro era de sílica dopada com dióxido de titânio e com uma casca de sílica pura. Foi produzida pela técnica de Deposição Química de Vapor, CVD (da nomenclatura inglesa *Chemical Vapor Deposition*) nos laboratórios da Corning Glass Works. Posteriormente este grupo de pesquisa elevou a transmissão para mais do que 40% em 1 km. Em 1975, a própria Corning manufactureu a primeira fibra óptica comercial^[26,30,33].

Um considerável progresso foi observado desde então e nas décadas seguintes a fabricação de vidros e fibras ópticas foi aperfeiçoada. Nos anos 80, as fibras ópticas passaram a ser amplamente empregadas em telefonia e transmissões de televisão e em 1990 o uso doméstico das fibras iniciou sua escalada com o anúncio pela General Instruments nos Estados Unidos^[33] de seu

sistema digital de televisão de alta definição, HDTV (da nomenclatura inglesa *High Definition Television*). Atualmente, fibras de baixo custo e perdas mínimas são produzidas rotineiramente para aplicações diversas na área das telecomunicações. A Figura 1.2 apresenta alguns eventos cronológicos que contribuíram para o estado atual das telecomunicações e mostra um aumento na capacidade de mensagem (número de canais de voz) desde o século passado. Considera-se que tal aumento, tornado possível pela revolução advinda do uso das fibras ópticas, deva prosseguir no futuro à medida que sistemas mais velozes utilizarem uma sempre crescente fração da largura de banda óptica potencial. É previsto que o número de canais de voz passe de 1.300 a 90 Mb/s para 24.000 a 1,7 Gb/s^[34].

Figura 1.2: Cronologia da capacidade de transmissão de mensagens mostrando crescimento exponencial em função do tempo^[34].

Apesar das fibras ópticas transportarem sinais entre pontos distantes, a intensidade da luz propagada invariavelmente é atenuada após vários quilômetros devido a uma variedade de mecanismos. A energia de qualquer comprimento de onda que atravessa uma fibra sofre uma diminuição porque parte da luz é absorvida pelo material e parte é espalhada. Estas duas fontes de atenuação são o resultado de diversos fatores intrínsecos e extrínsecos tais como transições eletrônicas, contaminações de metais de transição, irregularidades dimensionais e outras imperfeições da fibra.

Para aumentar o alcance de um sistema de transmissão por fibras, é necessário a introdução de equipamentos de regeneração e amplificação do sinal luminoso. Repetidores eletrônicos têm sido empregados com tal finalidade porém, a perspectiva de utilizar amplificadores ópticos, mais eficientes e de manutenção mais barata, tem motivado inúmeros estudos nesta área. Duas opções emergiram: os amplificadores à base de semicondutores e os amplificadores de fibras ópticas dopadas com íons de terras raras (TR). Estes últimos, constituídos por fibras cujos núcleos contém elementos que podem amplificar a luz em determinados comprimentos de onda, despertaram um grande interesse na comunidade científica. Estudos iniciais sobre o uso de fibras de vidro de sílica dopadas com TR para a obtenção de amplificadores ópticos de alto ganho resultaram em grande incentivo para a pesquisa deste assunto^[35]. Experimentos preliminares com um amplificador de fibra de sílica dopada com érbio (Er^{+3}) operando em $1,5\text{ }\mu\text{m}$ ^[36] comprovaram a aplicabilidade prática daquele dispositivo em sistemas de comunicações. Com o seu desenvolvimento tecnológico, os denominados EDFAs (da nomenclatura inglesa *Erbium Doped Fiber Amplifiers*) foram originalmente usados em sistemas de comunicações de longa distância (de São Paulo ao Rio de Janeiro, por exemplo) e atualmente são também empregados em redes locais (a exemplo de um rede de televisão à cabo)^[33]. Entretanto, os amplificadores de fibras

dopadas com Er^{+3} somente fornecem amplificações ópticas em $1,5\text{ }\mu\text{m}$, limitando a operação dos sistemas a esta terceira janela de telecomunicações^[*]. Como a maioria dos sistemas instalados em todo o mundo opera em $1,3\text{ }\mu\text{m}$ (região na qual as fibras ópticas de vidros de sílica apresentam a menor atenuação), um amplificador operando nesta região do espectro poderá fornecer um meio alternativo e potencialmente simples através do qual a infra-estrutura de fibras ópticas já existente possa atingir os níveis de menor atenuação e maior velocidade de transmissão de dados exigidos pelo crescimento constante das redes mundiais.

Apesar dos esforços no sentido de se produzir um amplificador prático operando em $1,3\text{ }\mu\text{m}$, somente nos últimos anos foram relatados resultados animadores. Ohishi et al^[37], por exemplo, descrevem a obtenção de amplificação em $1,3\text{ }\mu\text{m}$ através de uma fibra de vidro à base de ZrF_4 dopada com íon praseodímio (Pr^{+3}). Pela primeira vez, foram demonstradas a viabilidade prática do amplificador óptico de fibra de vidros de fluoretos de metais pesados e a potencialidade desses materiais para serem usados como hospedeiros de TR para amplificação em $1,3\text{ }\mu\text{m}$. Entretanto, atualmente ainda não está disponível no mercado um amplificador óptico para este comprimento de onda pois existe a necessidade de se estabelecer a exata correlação entre a composição dos vidros de fluoretos e suas propriedades espectroscópicas. Além disso, a manufatura de amplificadores práticos é limitada pela elevada força de bombeio necessária para excitar o elemento de TR dissolvido na matriz vítrea de modo que ele possa passar por uma transição eletrônica e emitir luz coerente produzindo amplificação óptica no comprimento de onda desejado^[38].

[*] Uma janela de telecomunicação é a região espectral na qual os sistemas de telecomunicações operam tradicionalmente. A primeira janela está centrada em $0,85\text{ }\mu\text{m}$ e as outras duas em $1,3\text{ }\mu\text{m}$ e $1,55\text{ }\mu\text{m}$. Baseiam-se no fato de que os vidros de sílica exibem suas menores perdas ópticas exatamente nessas regiões.

1.3 - GENERALIDADES DAS FIBRAS E DOS AMPLIFICADORES ÓPTICOS

Uma fibra óptica é um suporte material de transporte de informações através de sinais luminosos, ao invés de sinais elétricos, a uma certa distância ou caminho, o qual não é necessariamente uma linha reta. Para entendê-la, é interessante descrever alguns dos conceitos usados na tecnologia e alguns termos que definem sua estrutura. As fibras ópticas típicas para telecomunicações são cilindros sólidos mas, para uma grande variedade de aplicações tais como acopladores ópticos ou para dividir um sinal em múltiplos sinais, a fibra não precisa obrigatoriamente ter uma geometria circular e guias de onda planos podem ser empregados. A Figura 1.3 ilustra a estrutura básica de uma fibra óptica de forma cilíndrica.

Figura 1.3: Estrutura básica de uma fibra óptica típica para telecomunicações^[26].

Existem duas regiões concêntricas: a região interna que forma o núcleo (*core*) e a região externa denominada casca ou bainha (*cladding*). O índice de refração da casca, n_2 , é geralmente uniforme e o núcleo tem um índice de refração

n_1 maior do que o índice da casca. A luz, ao ser acoplada na extremidade da fibra, é guiada principalmente no núcleo da fibra por reflexão interna total^[39]. Este fenômeno pode ser melhor compreendido pela análise da Figura 1.4.

Figura 1.4: Reflexão interna total da luz de uma fonte pontual^[39].

Raios de uma fonte **S** localizada em um vidro incidem na interface entre o vidro e o ar. Para o raio **a**, perpendicular à interface, parte da luz é refletida na interface e o restante viaja através dela sem mudar sua direção. Para os raios **b** até **d**, os quais têm progressivamente maiores ângulos de incidência na interface, ocorre tanto a reflexão quanto a refração na interface. À medida que o ângulo de incidência aumenta, o ângulo de refração aumenta; para o raio **e** é de 90° , o que significa que o raio refratado é conduzido diretamente ao longo da interface. O ângulo de incidência que resulta nesta situação é chamado ângulo crítico, θ_{crit} . Para ângulos de incidência maiores que θ_{crit} , a exemplo do raio **f**, não existe raio refratado e toda a luz é refletida. Este efeito é chamado reflexão interna total. Para

encontrar θ_{crit} , parte-se da lei de Snell^[39], onde n_1 é o índice de refração do vidro e n_2 o índice de refração do ar, então:

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \quad (1.1)$$

Substituindo-se θ_1 por θ_{crit} e θ_2 por 90° , encontra-se:

$$n_1 \text{ sen } \theta_{crit} = n_2 \text{ sen } 90^\circ$$

o que resulta:

$$\theta_{crit} = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (\text{ângulo crítico}) \quad (1.2)$$

Uma vez entendido, o princípio da reflexão interna total pode agora ser aplicado às fibras ópticas. Inicialmente, no caso da utilização de uma fibra de vidro simples, a luz poderia ser perdida em qualquer ponto onde a fibra tocasse uma superfície de suporte. Assim, a quantidade de luz transmitida dependeria do método usado para suportar a fibra. A intensidade da luz emergente também seria afetada por qualquer movimento da fibra durante seu uso. Para eliminar estes problemas, o núcleo da fibra é envolvido por uma casca e esta é recoberta por uma jaqueta plástica protetora^[26], conforme mostra a Figura 1.5. Como a diferença entre os índices de refração do núcleo e da casca é menor quando o núcleo está no ar, o ângulo crítico é muito maior em uma fibra com casca.

Na Figura 1.5 um raio incide na interface núcleo-ar a um ângulo θ_0 em relação ao eixo da fibra. O ar tem um índice de refração n_0 , menor do que o índice

de refração do núcleo ou da casca. Este raio é parcialmente refletido pela face do núcleo e em parte é transmitido para seu interior. O raio transmitido é refratado na superfície do núcleo e continua a se propagar a um ângulo θ_1 em relação a linha central da fibra. Atinge então a interface núcleo-casca e será totalmente refletido se o ângulo de incidência for maior do que θ_{crit} .

Figura 1.5: Fibra óptica com núcleo, casca e jaqueta protetora. O perfil do índice de refração é mostrado à direita^[26].

A diferença fracionária entre os índices de refração do núcleo e da casca é dado por:

$$\Delta = (n_{nucleo} - n_{casca}) / n_{nucleo} \quad (1.3)$$

A definição do ângulo crítico pode ser usada para encontrar o cone de luz que será aceito por uma fibra óptica com uma diferença fracionária de índice de refração, Δ . Tal cone é denominado de abertura numérica, NA (da nomenclatura inglesa

Numerical Aperture)^[26,40]. Na Figura 1.5, um raio incidente na interface núcleo-casca com ângulo crítico é mostrado. Se o ângulo do cone é θ_{crit} , então pela Lei de Snell,

$$\begin{aligned} n_1 \sen \theta_{crit} &= n_{nucleo} \sen \theta_1 = n_{nucleo} \sen(90^\circ - \theta_{crit}) \\ &= n_{nucleo} \cos(\theta_{crit}) \\ &= n_{nucleo} \sqrt{1 - \sen^2(\theta_{crit})} \end{aligned}$$

Da equação (1.2), $\sen(\theta_{crit}) = n_{casca} / n_{nucleo}$ portanto,

$$n_1 \sen \theta_{crit} = \sqrt{n_{nucleo}^2 - n_{casca}^2} \quad (1.4)$$

A abertura numérica NA, é uma medida da quantidade de que luz pode ser coletada pelo sistema. É o produto do índice de refração do meio incidente e o seno do ângulo do raio máximo:

$$NA = n_1 \sen(\theta_{max}) \quad (1.5)$$

Na maioria dos casos, a luz incide do ar, logo $n_1 = 1$. Neste caso, a abertura numérica de uma fibra do tipo da Figura 1.5 é, das equações (1.4) e (1.5):

$$NA = \sqrt{n_{nucleo}^2 - n_{casca}^2} \quad (1.6)$$

Em fibras ópticas de vidro de sílica típicas com um índice de refração da casca de 1,458 e com uma elevação do índice do núcleo de 0,01, um cone de aceitação de 12° é obtido. A abertura numérica de tal fibra é 0,2. O limite superior de NA para fibras de vidro comercialmente disponíveis é nominalmente 0,29^[40].

A natureza de onda eletromagnética da luz faz com que diferentes trajetórias sejam percorridas por um raio no interior da fibra. Tais trajetórias são chamadas modos de propagação. Um modo é um estado de propagação estável em uma fibra óptica e o número de modos que uma fibra pode transmitir depende de sua abertura numérica, do raio do núcleo e do comprimento de onda do sinal transmitido^[25,26,40]. A fibra ilustrada na figura 1.5 pode suportar um número finito de modos caracterizados pelas equações de campo eletromagnético de Maxwell e relacionados a uma quantidade adimensional V , chamada de frequência normalizada ou simplesmente número V ^[26]:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda_o} NA \quad (1.7)$$

onde a é o raio do núcleo e λ_o é o comprimento de onda da radiação no vácuo. Assim, mais modos podem ser guiados se o raio do núcleo ou a diferença entre os índices de refração do núcleo e da casca forem grandes. O número total de modos N em uma fibra óptica é, aproximadamente^[25]:

$$N = \frac{V^2}{2} \quad (1.8)$$

De acordo com o número de modos que se propagam no comprimento de onda de operação, as fibras ópticas são geralmente classificadas em monomodo e

multimodo. A Figura 1.6 mostra uma representação esquemática desses tipos principais de fibras ópticas, seus respectivos perfis de índice de refração, o caminho percorrido pela luz em cada uma e as dimensões do núcleo e da casca para cada tipo. Neste último aspecto, uma comparação interessante é que um fio de cabelo humano tem um diâmetro médio de aproximadamente 75 μm .

Figura 1.6: Principais tipos de fibras ópticas, seus respectivos perfis de índice de refração, o caminho percorrido pela luz e as dimensões do núcleo e da casca para cada tipo de fibra: (a) monomodo, (b) multimodo degrau e (c) multimodo gradual^[34,41].

É possível produzir uma fibra de maneira que somente um modo seja transmitido e este tipo de fibra (Figura 1.6a) é chamado monomodo. Quando o número V é menor que 2,405, somente um modo pode se propagar na fibra. Este é o regime monomodo. O comprimento de onda no qual $V = 2,405$ é chamado comprimento de onda de corte (λ_0), no qual o próximo modo de ordem mais alta é cortado e não se propaga^[26,42].

Uma fibra monomodo oferece a maior capacidade de transporte de informações em um modo previsível. Uma largura de banda de 50 GHz pode ser atingida no comprimento de onda projetado. As fibras monomodo apresentam diâmetros de núcleo de aproximadamente 3 a 10 μm para uso em comunicações em 1,3 μm . O índice de refração do núcleo e da casca nessas fibras é constante e este tipo de fibra é também conhecido como monomodo degrau. O pequeno tamanho do núcleo determina exigências estritas na coleta de luz pela fibra. Por razões de manipulação, a casca de uma fibra monomodo deve ser de pelo menos 125 μm de diâmetro, doze vezes (ou mais) o diâmetro do núcleo. As fontes de luz devem ter áreas de saída medidas em micrômetros, para coincidir com o núcleo da fibra. A tolerância de conexão também deve ser restrita. Se duas fibras com núcleos de 10 μm ficam desalinhadas por apenas 1 μm , a área de sobreposição é reduzida 12,7%. Tais problemas fizeram com que os primeiros projetistas se afastassem das fibras monomodo mas, com o desenvolvimento de fontes de luz e conectores apropriados, estas fibras atingiram as exigências do mercado. As fibras monomodo são usadas para comunicação com alta velocidade de transmissão de bits.

As fibras multimodo (Figuras 1.6b e 1.6c) são fibras nas quais mais do que um modo se propaga no comprimento de onda do sistema. Atualmente, fibras multimodo com poucos e até centenas de modos são utilizadas comercialmente. Algumas aplicações típicas incluem as telecomunicações com larguras de banda de 1 a 2 GHz e fiações básicas com larguras de banda de 500 a 1.000 MHz. Nas fibras multimodo degrau (Figura 1.6b), o índice de refração varia descontinuamente entre o núcleo e a casca. Apesar de não apresentarem a mesma capacidade de transporte de informações das fibras monomodo, a principal atração destas fibras é a facilidade com que elas podem coletar luz. Os diâmetros dos núcleos variam de 50 a 100 μm e as aberturas numéricas típicas para fibras com núcleo de sílica são

0,2 a 0,4. A combinação de um núcleo grande e elevada NA permite o uso de fontes de luz baratas (como os diodos emissores de luz), de grande área e evita a necessidade de conectores de extrema precisão pois o alinhamento núcleo-núcleo é menos crítico. Por esta mesma razão, os conectores colocados nos extremos das fibras e usados como terminais para vários dispositivos são mais baratos^[25,40].

Uma das configurações mais avançadas é aquela das fibras multimodo gradual (Figura 1.6c), também conhecidas como fibras com índice de refração de gradiente parabólico. Seu nome origina-se da maneira como o índice de refração varia do núcleo para a casca, gradualmente. Possuem núcleos menores do que aqueles das fibras multimodo degrau, tipicamente de 30 a 60 μm , com uma casca de 125 μm . Em teoria, o índice de refração diminui suavemente do centro da fibra para a borda da casca. Em uma fibra multimodo o sinal será transportado por um grande número de modos. Os modos de menor ordem (os quais viajam mais próximos do eixo da fibra) chegam mais rapidamente do que os modos de ordens mais altas (aqueles que se propagam em ziguezague em ângulos maiores). Isto resulta em uma diferença entre os tempos que os modos levam para atravessar a fibra, resultando na chamada dispersão modal. A convergência gradual do índice de refração deste tipo de fibra reduz a dispersão dos modos de ordens mais altas^[25,26,41,42]. Além da dispersão modal, diversos outros fatores contribuem para as perdas em uma fibra^[26,40,41,43]. A Tabela 1.1 apresenta um resumo dos principais fatores intrínsecos e extrínsecos responsáveis por perdas ópticas, os quais dependem da composição do vidro, dos métodos de preparação e do tipo da fibra.

Tabela 1.1: Principais fatores intrínsecos e extrínsecos que governam as perdas totais observadas em uma fibra óptica^[43].

a) FATORES INTRÍNSECOS:	
• Absorção intrínseca	Transições eletrônicas, absorção multifonon, vibrações reticulares.
• Dispersão intrínseca	Espalhamentos Rayleigh, Raman e Brillouin.
b) FATORES EXTRÍNSECOS:	
• Absorção por impurezas	Metais de transição: Fe, Cr, V, Cu, etc. Terras raras: Nd, Er, Pr, etc. Outras espécies moleculares: H ₂ O, CO ₂ , NH ₄ .
• Dispersão extrínseca	Bolhas, cristais, inclusões, defeitos geométricos tais como variações no diâmetro da fibra, cordas, etc.

A perda de potência em uma fibra através de absorção, espalhamento, etc., é designada como sua atenuação, a qual é expressa em termos de um coeficiente de atenuação (α) medido em decibéis (dB) por unidade de comprimento, normalmente 1 km (dB/km)^[6].

$$I_0 / I = 10^{-(\alpha L/10)} \tag{1.9}$$

onde I_0 é a intensidade do sinal incidente e I é a intensidade medida após a distância L . Assim, uma fibra de 1 km de comprimento com um coeficiente de atenuação de 10 dB/km permite que $I_0 / I = 10^{-(10 \cdot 1/10)} = 0,1$ ou 10% da radiação incidente seja transmitida através da fibra.

Em relação aos amplificadores ópticos, conforme discutido anteriormente, um sinal transmitido através de uma fibra tem sua intensidade diminuída ao se propagar em grandes distâncias. Como resultado, pode tornar-se tão fraco que não será detectado com confiabilidade. Assim, os sistemas de comunicações incluem amplificadores para evitar este problema. Os amplificadores de fibras ópticas são baseados no princípio da emissão estimulada característico do laser. São fibras cujos núcleos são dopados com elementos que podem amplificar a luz em certos comprimentos de onda os quais dependem primariamente do dopante e em segundo lugar da composição da fibra. Os elementos de terras raras (TR), ou mais especificamente lantanídeos, são particularmente usados como dopantes em vidros para fibras ópticas. Constituem um grupo de 15 elementos ocupando a penúltima fila da tabela periódica. As estruturas eletrônicas de alguns elementos de terras raras estão incluídas na Tabela 1.2^[44].

Tabela 1.2: Alguns elementos de terras raras, seus números atômicos e configurações eletrônicas.

Elemento	Número atômico	Configuração eletrônica
Lantânio (La)	57	[Xe] 6s ² 5d ¹
Cério (Ce)	58	[Xe] 6s ² 4f 5d ¹
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] 6s ² 4f ³
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 6s ² 4f ⁴
Európio (Eu)	63	[Xe] 6s ² 4f ⁷
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹
Érbio (Er)	68	[Xe] 6s ² 4f ¹²
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹

Todos têm a mesma estrutura eletrônica externa $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas. Na Tabela 1.2, [Xe] corresponde à configuração do xenônio, a qual inclui os elétrons 5s e 5p. O número de elétrons que ocupam a camada interna 4f dita as características óticas dos elementos de TR. O lantânio por exemplo tem zero, enquanto que o lutécio tem 14 elétrons 4f. Os processos de absorção e de emissão óptica causam transições dentro do nível 4f. À medida que um feixe luminoso atravessa um meio tal como uma fibra com íons de TR, ele é atenuado por absorção no material. A energia dos fótons incidentes promove elétrons do meio a estados mais excitados de energia. Quando um elétron está em um nível mais elevado, ele pode relaxar transferindo sua energia para o estado fundamental de modo radiativo (emissão de fótons) ou não-radiativo (emissão de fonons). O decaimento radiativo para níveis de energia mais baixos pode ocorrer espontaneamente ou através de emissão estimulada. Neste processo, um fóton incidindo no meio com uma energia igual a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental, estimula os elétrons excitados a emitirem fótons que estão em fase com o fóton incidente. A luz produzida por emissão estimulada exibe desta forma um grau de coerência. A Figura 1.7 ilustra este processo para os íons do elemento érbio (Er).

Figura 1.7: Diagramas de níveis de energia para os íons do elemento érbio(Er)^[44].

A Figura 1.8 mostra o funcionamento básico de um amplificador de fibra óptica utilizando o princípio da emissão estimulada^[25]. Um sinal óptico fraco incide da esquerda, passando através de um isolador óptico (o qual bloqueia a luz espalhada que pode causar ruído) e um filtro que transmite o comprimento de onda do sinal. A seguir, entra em uma fibra dopada de ~ 80 m de comprimento. O amplificador de fibra é iluminado pela outra extremidade por um forte feixe de menor comprimento de onda gerado por um laser externo (bombeio), geralmente um laser de semiconductor. A luz do laser de bombeio excita os átomos do dopante, levando-os a um nível de energia mais elevado. A luz do comprimento de onda do sinal pode estimular estes átomos excitados a emitir sua energia em excesso em forma de luz com comprimento de onda similar ao do sinal. Um acoplador na extremidade do amplificador de fibra (à direita) direciona o sinal amplificado para a fibra de saída, separando-o da luz de bombeio.

Figura 1.8: Esquema básico de um amplificador óptico de fibra dopada^[25].

Conforme já comentado, os amplificadores ópticos melhor desenvolvidos são aqueles de fibras de sílica dopadas com érbio (Er), EDFAs, os quais operam em 1,5 μm . Amplificadores à fibra de vidro de fluoretos de metais pesados dopadas com praseodímio (Pr) podem operar em 1,3 μm . A utilização de vidros de fluoretos como hospedeiros desse elemento pode resultar em uma eficiência radiativa de pelo menos 4 ordens de magnitude maior do que aquela que seria obtida em uma fibra de sílica. Entretanto, os amplificadores para operação em 1,3 μm ainda estão sendo desenvolvidos e os pesquisadores da área esperam atingir um grau de eficácia suficientemente elevado para aplicá-los nos sistemas de telecomunicações atualmente existentes que operam nesta região do espectro eletromagnético.

1.4 - CONCLUSÃO

A crescente utilização das fibras ópticas como meio de comunicação tem exigido um constante aperfeiçoamento das técnicas de preparação de vidros especiais e da manufatura de fibras visando atenuações mínimas e faixas de transmissão mais amplas. A transparência no infravermelho e as baixas perdas ópticas representam as principais características dos vidros à base de fluoretos de metais pesados, os quais exibem ainda outras qualidades que os tornam superiores aos tradicionais vidros de sílica. Percebe-se desta forma que os vidros estudados nos sistemas de fluoretos, notadamente devem estender as possibilidades de aplicações dos materiais atualmente existentes.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2

ESTUDO DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)

2.1 - INTRODUÇÃO

Estudos prévios efetuados por Mitachi^[45] descrevem a obtenção de fibras dos vidros do sistema GdF_3 - BaF_2 - ZrF_4 e a contribuição do íon gadolínio (Gd^{+3}) na melhoria da estabilidade contra a devitrificação quando presente em teores de GdF_3 entre 2 e 7 moles percentuais. Presume-se que este elemento assume um número de coordenação 6 na estrutura aumentando seu grau de desordem e consequentemente favorece a formação vítrea. Soufiane^[46], estudando vidros à base de fluoreto de índio demonstrou igualmente que a adição de Gd^{+3} , além de elementos tais como gálio (Ga) e sódio (Na) aos vidros com matriz InF_3 - ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 aumenta sua resistência contra a devitrificação e favorece a transmissão na região do IV. Isto os torna excelentes materiais para uso como fibras ópticas para condução de laser e amplificação óptica. Apesar disto, os vidros fluoroindatos ainda exibem uma significativa tendência à cristalização se aquecidos acima de T_g . Desta forma, o sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 com teores fixos de (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) foi explorado experimentalmente neste trabalho de modo a se obter e otimizar novas composições de elevada estabilidade

para minimizar a formação de microcristais durante o processamento. Isto é um fator crítico para a produção de pré-formas e fibras de alta qualidade. Nas composições básicas investigadas, a quantidade de GdF_3 foi fixada em 2 moles % e o InF_3 foi substituído por GaF_3 de acordo com a seguinte regra de composição, na qual $0 \leq x \leq 20$:

$$x \% GaF_3 - (40 - x)\% InF_3 - (20 ZnF_2 - 16 BaF_2 - 20 SrF_2 - 2 GdF_3 - 2 NaF)$$

A Figura 2.1 mostra a região do diagrama de formação vítrea do sistema $InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)$ selecionada para o estudo.

Figura 2.1: Região do diagrama de formação vítrea do sistema pseudo-ternário $InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)$, na qual podem ser obtidas diversas composições vítreas (a exemplo de algumas denotadas por O e ●) pelo processo de resfriamento rápido ("quenching").

2.2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.2.1 - SÍNTESE DOS VIDROS

As amostras vítreas aqui descritas foram preparadas a partir de fluoretos e óxidos de elevada pureza (grau p.a., vide anexo A), sendo que estes últimos foram convertidos em fluoretos através de fluoração com bifluoreto de amônio, NH_4HF_2 ^[6,47]. As quantidades calculadas dos óxidos (In_2O_3 e Ga_2O_3) são misturadas com os fluoretos (ZnF_2 , BaF_2 , SrF_2 , NaF e GdF_3) e com um excesso de NH_4HF_2 . A mistura é então gradualmente aquecida em um cadinho de platina tubular entre 300-500 °C para a conversão dos óxidos em fluoretos. A reação química entre os óxidos e o bifluoreto de amônio segue as seguintes relações gerais^[24]:

onde M = Zn, Ba, In, Ga, etc. Em seguida, após a elevação da temperatura até aproximadamente 750 °C, ocorre a fusão. Enquanto a fusão não se completa, o excesso de fluoreto de amônio (NH_4F) liberado durante o aquecimento como uma fumaça branca, fornece uma barreira gasosa contra o ataque químico da umidade atmosférica. O aquecimento ao redor de 800 °C (acima do ponto de fusão) é então efetuado para homogeneizar o banho. Finalmente, o líquido é vertido em um molde de latão pré-aquecido abaixo da temperatura de transição vítrea estimada (neste trabalho o molde foi mantido a ~ 260 °C), onde resfria rapidamente e solidifica.

Nesta etapa de conformação, o líquido deve ser resfriado até uma temperatura conveniente para aumentar um pouco sua viscosidade. Os líquidos formadores de vidros de fluoretos de metais pesados têm uma viscosidade muito baixa quando comparados aos vidros clássicos de silicatos e isto pode contribuir para a cristalização do líquido uma vez que as espécies químicas presentes têm maior mobilidade para se rearranjar em uma estrutura mais ordenada. Assim, cuidado deve ser tomado para que o líquido não esfrie demasiadamente e cristalize antes de ser vertido no molde. As condições ideais para tal processo é desta forma uma função da experiência do operador. O vidro ainda no molde é finalmente tratado a $\sim 260^{\circ}\text{C}$ (temperatura do molde) por várias horas para relaxamento de tensões residuais originadas durante a conformação. Os vidros deste trabalho foram preparados pela metodologia acima descrita sob atmosfera ambiente. Amostras em forma de placas com espessuras de 0,5 cm ou superiores e bastões de até 10 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro foram obtidas.

2.2.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS

As melhores composições estudadas e caracterizadas são apresentadas na Tabela 2.1. Além da inspeção visual, a caracterização dos vidros deste trabalho incluiu inicialmente uma análise por difratometria de raios-X (Difratômetro Siemens D-5000) de algumas amostras para a confirmação da formação de compostos não-cristalinos e a verificação da possível presença de microcristais. Em seguida foram estudadas as propriedades físicas gerais de cada composição. A Figura 2.2 mostra um difratograma de raios-X obtido de um dos vidros fluoroindatos sintetizados neste trabalho.

Tabela 2.1: Principais composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF), em moles percentuais

Composições básicas (moles %)							
Vidro	ZnF_2	BaF_2	SrF_2	NaF	InF_3	GaF_3	GdF_3
IGGd0	(20	16	20	2)	40	0	2
IGGd1		"			38	2	2
IGGd2		"			36	4	2
IGGd3		"			35	5	2
IGGd4		"			32	8	2
IGGd5		"			28	12	2
IGGd6		"			24	16	2
IGGd7		"			22	18	2
IGGd8		"			20	20	2
Outras composições (moles %)							
IGGd9		"			36	5	1
IGGd10		"			32	7,2	2,8
IGGd11		"			38	1	3
IGGd12		"			29,8	8,4	3,8
IGGd13		"			35	2	5
IGGd14		"			27	10	5
IGGd15		"			23,5	12	6,5
IGGd16		"			22	15	5

Figura 2.2: Difratoograma de raios-X de um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - $(\text{ZnF}_2$ - BaF_2 - SrF_2 - $\text{NaF})$.

O difratograma de raios-X da Figura 2.2 sugere um padrão de difração próprio de um sólido não-cristalino. Quando um feixe monocromático de raios-X incide em um material cristalino, no qual os átomos estão regularmente espaçados caracterizando uma estrutura ordenada a longas distâncias ($> 10\text{-}15 \text{ \AA}$), os diversos planos atômicos difratam a radiação incidente produzindo espectros de difração tal como aquele ilustrado pela Figura 2.3 (difratograma de raios-X de um vidro deste trabalho parcialmente cristalizado). Em líquidos e vidros a mesma ordem estrutural a longas distâncias não é observada^[48], resultando um padrão de difração como aquele do espectro da Figura 2.2. Percebe-se entretanto nesta Figura que a forma da linha (com muito "ruído") pode ser devida à presença de microcristais no vidro testado.

Figura 2.3: Difratoograma de raios-X de um vidro fluoroindato deste trabalho parcialmente cristalizado. As fases não estão identificadas visto o grande número de possibilidades para a atribuição das diferentes fases.

2.2.2.1 - Temperaturas características de transformação e estabilidade

Para um vidro, existem algumas temperaturas que constituem suas principais referências térmicas. Elas correspondem à:

T_g : Temperatura de transição vítrea

T_x : Temperatura do início da cristalização

T_p : Máximo da isoterma de cristalização

T_f : Temperatura de fusão

A análise térmica diferencial, DTA (da nomenclatura inglesa *Differential Thermal Analysis*) e a calorimetria exploratória de varredura, DSC (da nomenclatura inglesa *Differential Scanning Calorimetry*) são técnicas que permitem determinar as temperaturas características de um vidro através do seu tratamento térmico sob um determinado programa de aquecimento. A Figura 2.4 mostra um termograma de DSC de um vidro do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) obtido no equipamento DSC 2910 da TA Instruments.

Figura 2.4: Curva de DSC típica de um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF). T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x a temperatura do início da cristalização, T_p a temperatura do pico de cristalização, T_f a temperatura de fusão e T_i a temperatura de liquefação.

A temperatura de transição vítrea, T_g , estabelece a região de temperatura na qual um dado sistema gradualmente passa, ao ser resfriado, de um estado de

líquido super-resfriado para um estado vítreo^[48]. Para defini-la, observa-se inicialmente que a maneira clássica de se produzir um vidro consiste no resfriamento de um líquido suficientemente rápido de modo a evitar que sua cristalização ocorra. O aumento contínuo da viscosidade com a diminuição da temperatura resulta no decréscimo da mobilidade atômica do líquido até apresentar características de um sólido. Para o melhor entendimento deste processo, é cômodo investigar a evolução de uma variável termodinâmica, a exemplo do volume específico (V) ou da entalpia (H) em função da temperatura. O diagrama volume- temperatura da Figura 2.5 será útil nesta discussão.

Figura 2.5: Definição da temperatura de transição vítrea, T_g . A variação do volume específico (V) é mostrada em função da temperatura^[49].

Ao se resfriar um líquido do seu estado inicial A, o volume diminuirá ao longo do segmento AB. Se a velocidade de resfriamento for lenta e se um número

suficiente de núcleos estiver presente, ocorrerá a cristalização na temperatura de fusão, T_f (ponto B). O volume diminuirá significativamente de B para C e o sólido contrairá novamente com a queda de temperatura ao longo de CD. Se a taxa de resfriamento for rápida o suficiente, a cristalização não ocorrerá em T_f e o líquido entra em um estado de equilíbrio metaestável (líquido super-resfriado). O volume do líquido diminui ao longo do segmento BE, o qual é a continuação suave de AB. Se não ocorrer nucleação, o líquido permanece no estado metaestável abaixo de T_f e continua contraindo na elevada taxa correspondente ao coeficiente de contração térmica do líquido em equilíbrio. Em temperaturas mais baixas a mobilidade atômica do líquido diminui e eventualmente os átomos ficam "presos" em posições fixas. Isto ocorre em uma faixa de temperatura chamada de região de transição vítrea (T_g) definida entre os pontos E e F. Nesta região, o gráfico volume-temperatura sofre uma marcante mudança em sua inclinação e continua quase paralelo ao gráfico de contração CD da forma cristalina. Somente abaixo de T_g é correto descrever o material como um vidro. Relacionando-se T_g à curva de DSC da Figura 2.4, verifica-se que a região indicada para aquela temperatura caracteriza-se por uma variação da linha base do gráfico. Isto está associado à variação da capacidade calorífica do material, inicialmente com características de um sólido e posteriormente adquirindo propriedades similares às características de um líquido. Experimentalmente^[50-52] observou-se que a localização de E, o ponto correspondente a T_g , varia com a taxa de resfriamento do líquido. Desta forma, é apropriado chamá-lo de "intervalo de transformação" ao invés de um ponto fixo. Um resfriamento rápido desloca T_g para temperaturas mais elevadas, enquanto que um resfriamento lento desloca este ponto para temperaturas mais baixas. A mesma dependência de T_g em relação à temperatura pode ser observada quando do aquecimento do vidro a uma taxa constante a qual é ilustrada na Figura 2.6 pelo gráfico semilogarítmico da taxa de aquecimento (ϕ) contra T_g para um vidro deste

trabalho. Percebe-se deste modo que tanto o resfriamento de um líquido formador de vidro quanto o reaquecimento do vidro envolvem o mesmo processo cuja direção é contrária para o último caso.

Figura 2.6: Gráfico de $\log \phi$ contra T_g para um vidro fluoroindato deste trabalho.

A temperatura de cristalização, T_x , indica a região na qual a viscosidade é suficientemente baixa para permitir a formação de cristais. Quando aquecidos acima de T_g , a viscosidade dos vidros de fluoretos de metais pesados é bastante dependente da temperatura e cai abruptamente de modo que bem abaixo da temperatura de fusão o material tem fluidez suficiente para cristalizar rapidamente^[5,53]. Isto é devido à elevada mobilidade das espécies atômicas presentes e o consequente aumento das taxas de nucleação e crescimento. A temperatura T_p representa o ponto da curva de DSC no qual a velocidade de cristalização é máxima. Deve-se ressaltar que o aspecto da viscosidade é apenas

parcialmente responsável pelo processo de devitrificação de um vidro de fluoretos de metais pesados. O aspecto da barreira termodinâmica, a qual expressa a variação líquida da energia livre do sistema após a formação de um núcleo, é de grande importância. Quando átomos agrupam-se formando um núcleo, dois efeitos sobre a energia do sistema devem ser considerados^[48]: primeiro, o abaixamento da energia livre volumétrica devido ao ordenamento em um arranjo cristalino, expresso por $4/3\pi r^3 \Delta G$ (se o núcleo for uma esfera de raio r) e segundo, o aumento na energia superficial, expresso por $4\pi r^2 \sigma$ (onde σ é a energia superficial da interface vidro/cristal) porque o sistema agora contém entidades separadas nas quais a estrutura do lado esquerdo de uma interface não é a mesma estrutura do lado direito dessa mesma interface.

O conhecimento de T_g e T_x é importante por vários motivos. Em termos práticos, T_g é uma temperatura de referência para tratamentos térmicos do vidro com dada composição, a exemplo da têmpera (*annealing*) de amostras que é efetuada logo abaixo de T_g . A temperatura T_x define o limite superior de uma faixa de temperatura para o processamento do material (moldagem, puxamento de fibras, etc.) quando a devitrificação deve ser evitada. A Tabela 2.2 contém os dados de T_g , T_x e T_p , além da temperatura de liquefação T_l , para as principais composições do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) obtidos por análises térmicas de DSC sob fluxo de nitrogênio (N_2), com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pequenos blocos maciços ($\sim 0,2$ cm de diâmetro) de vidro com massa ao redor de 20-30 mg foram usados em cada ensaio.

Tabela 2.2: Temperaturas características para as composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).

Vidro	$T_g \pm 2$ (°C)	$T_x \pm 2$ (°C)	$T_p \pm 2$ (°C)	$T_i \pm 2$ (°C)
IGGd0	305	399	*	*
IGGd1	303	404	422	612
IGGd2	302	407	*	*
IGGd3	306	418	438	600
IGGd4	313	428	461	592
IGGd5	311	424	447	583
IGGd6	322	435	459	597
IGGd7	320	421	441	613
IGGd8	320	422	432	613
IGGd9	306	398	412	592
IGGd10	311	428	467	584
IGGd11	308	420	449	587
IGGd12	317	431	464	591
IGGd13	314	424	433	616
IGGd14	322	448	487	596
IGGd15	323	446	485	624
IGGd16	322	433	453	622

O símbolo (*) na tabela 2.2 indica composições nas quais foi observado mais de um pico de cristalização (e fusão) durante os experimentos de DSC, não tendo sido possível definir os valores exatos de T_p e T_f .

Em relação à estabilidade vítrea, este é um conceito algo impreciso pois pode se referir à velocidade de cristalização no resfriamento ou no reaquecimento, aos processos de relaxação próximo de T_g ou mesmo a resistência à decomposição química. Comumente, a estabilidade de um vidro é expressa em relação a sua resistência contra a devitrificação quando aquecido próximo ou ligeiramente acima de sua temperatura de transição vítrea (um estudo sobre a cinética de devitrificação de um vidro deste trabalho é apresentado no Anexo B). Em termos práticos, a avaliação desta resistência é baseada nos experimentos de DTA ou

DSC nos quais são determinadas as temperaturas características do vidro. Alguns critérios empíricos de estabilidade vítrea permitem prever a tendência à devitrificação.

Uma medida quantitativa da estabilidade de um vidro é dada pela diferença entre as temperaturas de transição vítrea e do início da cristalização, $(T_x - T_g)$. Para a obtenção de uma ampla faixa de temperatura de trabalho durante operações como o puxamento de fibras, é desejável um valor de $(T_x - T_g)$ tão elevado quanto possível para minimizar a possibilidade da formação de cristais durante o processo. Como $(T_x - T_g)$ é um fator cinético, deve ser medido sempre na mesma velocidade de aquecimento do vidro durante os experimentos de análise térmica.

Estudando a formação vítrea em vários sistemas, Hruby^[54] sugeriu que as características de cristalização no reaquecimento de um vidro eram de significativa importância para categorizar diferentes materiais em relação às suas habilidades de formação vítrea, a qual pode ser correlacionada a um parâmetro K_{gl} :

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_x} \quad (2.3)$$

onde T_l refere-se a temperatura do líquido. Bons formadores de vidros apresentam elevados valores de K_{gl} . O uso deste parâmetro para definir a facilidade de formação de um vidro é baseado nas considerações de que todos os vidros estão em estados comparáveis em T_g e que a tendência de formação vítrea é diretamente proporcional ao intervalo $(T_x - T_g)$ e inversamente proporcional a $(T_l - T_x)$. Assim, o valor de K_{gl} tem sido empregado como uma escala da estabilidade de vidros. Thornburg^[55] e Lasocka^[56] observaram entretanto que K_{gl} depende das taxas de resfriamento do líquido formador de vidro e também da taxa de aquecimento da amostra durante os experimentos de DSC. Logo, apesar de fornecer uma útil

correlação com a facilidade de formação vítrea, o parâmetro de Hruby deve ser utilizado com cuidado quando da avaliação da estabilidade de um vidro. A taxa de aquecimento na qual K_g foi determinado deve ser especificada e as comparações entre sistemas devem ser efetuadas somente para vidros preparados sob condições similares (mesma taxa de resfriamento). Onorato et al^[57] mostram ainda que K_g não fornece uma medida absoluta da capacidade de formação vítrea de um dado sistema. Os valores relativos deste parâmetro podem estar correlacionados com a facilidade de formação de muitos vidros mas não existe uma relação geral entre K_g e a taxa mínima de resfriamento necessária para a formação de um vidro. Além disso, verificou-se que os conceitos de formação vítrea e de estabilidade de um vidro são independentes, embora correlacionados^[58].

Saad e Poulain^[59] propuseram um outro parâmetro para a investigação da estabilidade vítrea, denominada de critério S, expresso pela relação:

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad (2.4)$$

Este critério leva em conta a forma do pico de cristalização o qual é expresso na equação (2.4) pela diferença $(T_p - T_x)$. Experimentalmente verifica-se que os termogramas de DSC mostram isotermas de cristalização mais largas para vidros de maior estabilidade. Nas análises de DSC efetuadas sob uma taxa de aquecimento constante (neste trabalho, por exemplo, 10 °C/min.), a largura do pico está diretamente relacionada ao tempo necessário para a cristalização. Assim argumenta-se que um pico mais largo corresponderia a um maior tempo de cristalização e em consequência a uma menor taxa de devitrificação. Isto indicaria uma maior estabilidade do vidro contra este processo.

A Tabela 2.3 contém os dados dos parâmetros ($T_x - T_g$), K_{gl} e S calculados a partir das temperaturas características da Tabela 2.2.

Tabela 2.3: Parâmetros de estabilidade das composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).

Vidro	$T_x - T_g \pm 2$ (°C)	$K_{gl} \pm 0,01$	$S \pm 0,3$ (°C)
IGGd0	94	0,46	-
IGGd1	101	0,49	6,0
IGGd2	105	0,58	-
IGGd3	112	0,61	7,3
IGGd4	115	0,70	12,1
IGGd5	113	0,71	8,4
IGGd6	113	0,70	8,4
IGGd7	101	0,53	6,3
IGGd8	102	0,53	3,2
IGGd9	92	0,47	4,2
IGGd10	117	0,75	14,7
IGGd11	112	0,67	10,5
IGGd12	114	0,71	11,9
IGGd13	110	0,57	3,1
IGGd14	126	0,85	15,3
IGGd15	123	0,69	14,8
IGGd16	111	0,59	6,9

As Figuras 2.7 e 2.8 ilustram, respectivamente, a evolução das temperaturas de transformação T_g e T_x em função da substituição dos íons In^{+3} por Ga^{+3} . O efeito da variação da concentração de fluoreto de gálio na estabilização das

amostras é mostrado na Figura 2.9 que exibe a evolução de $(T_x - T_g)$ em função do teor de GaF_3 . Como as comparações da estabilidade vítrea entre várias amostras devem ser preferencialmente efetuadas através do uso de um critério específico de estabilidade, já que a utilização simultânea de diversos parâmetros conduz a diferentes interpretações, a diferença $(T_x - T_g)$ foi definida como referencial para a seleção dos vidros mais estáveis deste trabalho sob o aspecto da resistência contra a devitrificação.

Figura 2.7: Evolução da temperatura de transição vítrea, T_g , em função da porcentagem molar de GaF_3 .

Figura 2.8: Evolução da temperatura do início da cristalização, T_x , em função da porcentagem molar de GaF_3 .

Figura 2.9: Evolução do parâmetro $(T_x - T_g)$ em função da porcentagem molar de GaF_3 .

Para efeito de comparação com as composições preparadas neste trabalho, a Tabela 2.4 lista as temperaturas características T_g , T_x e a diferença (T_x-T_g) para alguns vidros fluorozirconatos citados na literatura.

Tabela 2.4: Temperaturas características e diferença (T_x-T_g) de vidros fluorozirconatos citados na literatura.

Vidro	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_x-T_g (°C)	Ref.
ZBLAN ₂₀	261	358	366	97	[60]
ZBLAN _{10,6}	274	373	389	99	"
ZBLAK	316	398	427	82	[61]
ZBLACd	308	396	410	88	"
ZBLAPb	312	392	408	80	"

De acordo com a Figura 2.7, o gráfico de T_g em função do teor de GaF_3 exibe duas regiões nas quais o aumento da concentração de fluoreto de gálio resulta na elevação do valor de T_g : a primeira entre 4 e 8 moles % de GaF_3 e a segunda entre 12 e 16 moles % daquele fluoreto. Os valores de T_x apresentam um comportamento similar segundo a Figura 2.8.

A análise dos dados de (T_x-T_g) da Tabela 2.3 e sua comparação com os valores deste parâmetro listados na Tabela 2.4 mostra que os vidros fluoroindatos investigados neste trabalho apresentam estabilidade contra a devitrificação superior àquela dos vidros à base de ZrF_4 . Segundo a curva da Figura 2.9, a substituição Ga/In beneficia a resistência contra a cristalização através do aumento do parâmetro (T_x-T_g) , indicando a ação estabilizadora do GaF_3 previamente relatada na literatura^[19,23,46,62]. A estabilidade máxima é atingida nesta série de amostras com uma concentração de fluoreto de gálio da ordem de 8 moles percentuais.

Alterações posteriores da concentração deste constituinte parece não melhorar a estabilização dos vidros.

O efeito estabilizador da substituição Ga/In acima relatado levanta uma questão interessante. Ainda procura-se uma correlação entre a habilidade de formação vítrea (e por consequência a estabilidade de um vidro) e parâmetros tais como as forças de ligação, estrutura e química dos elementos constituintes de um sistema formador de vidros. A maioria das respostas ainda está longe de ser convincente. Abordagens envolvendo aspectos estruturais ou conceitos de uma rede vítrea com ligações covalentemente direcionadas não se aplicam aos vidros de fluoretos iônicos^[47,63]. Baldwin e Mackenzie^[64] mostraram que o critério de Sun^[7] relacionando a formação vítrea à força simples de ligação pode também ser aplicado aos sistemas de fluoretos. De acordo com este modelo, a força de ligação simples (E_b) para um fluoreto MF_n é definida como a energia de dissociação por átomo grama do cátion (E_d) dividida por seu número de coordenação (n) ou seja,

$$E_b = \frac{E_d}{n} \quad (2.5)$$

Quanto mais forte esta energia de ligação, maior a estabilidade do vidro, uma vez que cátions fortemente ligados teriam uma menor tendência a sofrer uma reordenação, pré-requisito para o processo de cristalização. Desta forma a formação vítrea seria favorecida. O valor de E_d pode ser obtido da equação (2.6), considerando-se a reação $MF_{n(cristal)} = M_{(gás)} + nF_{(gás)}$:

$$E_d = \Delta H_f^0(M, g) + n\Delta H_f^0(F, g) - \Delta H_f^0(MF_n, c) \quad (2.6)$$

^[7] Zarzycki, J. Les Verres et L'etat Vitreux, Masson, Paris, 1982.

onde ΔH_f° é a entalpia de formação, g e c referem-se aos estados gasoso e cristalino, respectivamente, M é o cátion metálico e F é o íon flúor. Nota-se que E_d está relacionado à energia de dissociação do fluoreto cristalino em espécies atômicas gasosas e não em espécies iônicas. Um outro ponto a ser observado é que a consideração básica de que o número de coordenação de um determinado cátion é idêntico nos estados cristalino e vítreo não é necessariamente correta. A Tabela 2.5 contém dados das energias de ligação e as energias de dissociação obtidas através de (2.5) e (2.6) para os fluoretos de índio e gálio, além dos dados utilizados para calculá-las.

Tabela 2.5: Dados para o cálculo^[65] e energias de ligação (E_b) e de dissociação (E_d) para os fluoretos InF_3 e GaF_3 calculadas através das equações (2.5) e (2.6).

	$\Delta H_f^\circ(\text{g})$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ(\text{MF}, \text{c})$ (kcal/mol)	Coordenação	E_d (kcal/mol)	E_b (kcal/mol)
F	18,87	-	-	-	-
Ga	66,2	-278	6	401	67
In	58,15	-284	6	207	66

Os valores similares de E_b da Tabela 2.5 revelam que o critério da energia de ligação M-F de Baldwin e Mackenzie^[64] não explica, no caso do sistema vítreo estudado, o comportamento estabilizador do gálio ao substituir o índio nas composições vítreas deste trabalho.

Um outro critério baseia-se na denominada força de campo (F_s) descrita por Poulain^[66] em uma revisão das condições energéticas e estruturais para a formação de vidros em sistemas iônicos à base de fluoretos. Suas linhas gerais sugerem que a distribuição dos ânions no vidro deve ser tal que o número de sítios catiônicos potenciais exceda o número de cátions disponíveis; uma estrutura aperiódica

resultará porque cátions poderão ser inseridos. Os cátions formadores de vidro exibem uma elevada força de campo , a qual é definida como:

$$F_s = \frac{Z}{r} \tag{2.7}$$

onde **Z** é a carga iônica e **r** é o raio do íon considerado. Estes íons induzem uma forte interação iônica e uma elevada razão cátion-ânion, o que aumenta o número de sítios potencialmente disponíveis. Os formadores de vidro nos sistemas iônicos são aqueles nos quais a razão entre as forças de campo catiônica (**F_c**) e aniônica (**F_a**) satisfazem a condição:

$$2,5 < F_c / F_a < 10 \tag{2.8}$$

Na Tabela 2.6 encontram-se alguns cátions formadores de vidros de fluoretos de metais pesados, bem como exemplos de modificadores de rede. Os valores dos raios iônicos e dados das forças de campo para os íons flúor, gálio e índio e as relações **F_c / F_a** estão na Tabela 2.7.

Tabela 2.6: Alguns cátions formadores de vidros de fluoretos de metais pesados e modificadores de rede^[47].

Formadores de vidro	Modificadores de rede
Be	Sr
Al	Ba
Zr	Na
Hf	Zn
Ga	Cd
In	Pb

Tabela 2.7: Raios iônicos (r), forças de campo (F_s) para os íons F^{-1} , Ga^{+3} e In^{+3} , e relações F_c/F_a .

Íon	r (Å) ^[*]	F_s (Å ⁻¹)	F_c/F_a
F^{-1}	1,28	0,78	-
Ga^{+3}	0,62	4,84	6,2
In^{+3}	0,80	3,75	4,8

[*] Ref. [67]

Como a força de campo e a relação F_c/F_a da Tabela 2.7 são maiores para o Ga^{+3} do que para o In^{+3} , é previsto que a formação vítrea seja beneficiada com a substituição Ga/In resultando uma maior estabilidade do vidro. Isto é consistente com os resultados experimentais aqui obtidos. Deve-se entretanto enfatizar que este critério ilustra uma tendência geral mas não expressa um valor absoluto para prever a formação e a estabilidade de vidros em sistemas multicomponentes.

Os conceitos de Baldwin e Mackenzie^[64] e de Poulain^[66] usados para explicar a melhoria da estabilidade dos vidros aqui estudados pela substituição Ga/In, mostram inicialmente que os mesmos fornecem linhas gerais para a tendência à formação vítrea baseadas em hipóteses simplificadas e observações empíricas. Desta forma a falta de exatidão entre ambos é óbvia. Logo, outras investigações relativas a habilidade de formação vítrea nos sistemas de fluoretos parecem ser necessárias para o esclarecimento de aspectos tais como a ação estabilizadora do gálio discutida. Uma delas poderia ser, por exemplo, a observação de diagramas de fase: se a adição de um determinado componente diminui a temperatura *liquidus* muito mais do que T_g , então a faixa de instabilidade entre estas duas temperaturas será menor, o que é favorável à formação vítrea.

2.2.2.2 - Densidade e índice de refração

A densidade dos vidros estudados foi medida pelo método hidrostático de Arquimedes com a utilização do tetracloreto de carbono (CCl_4) como líquido de imersão e foi calculada pela expressão^[24]:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \rho_{\text{CCl}_4} \quad (2.9)$$

onde:

m_0 = massa do porta amostras

m_1 = massa do porta amostras + vidro

m_2 = massa aparente do porta amostras imerso no CCl_4

m_3 = massa aparente do porta amostras + vidro imersos no CCl_4

$\rho(\text{CCl}_4)$ = densidade do tetracloreto de carbono a temperatura T, expressa em °C e calculada por:

$$\rho_{\text{CCl}_4}(T) = 1,5940 - 1,9 \cdot 10^{-3}(T - 20) \quad (2.10)$$

O índice de refração para a linha-D do sódio (n_D , $\lambda = 589,3 \text{ nm}$) foi medido à temperatura ambiente em amostras de aproximadamente 3 mm de espessura e polidas mecanicamente até lixa 4.000 (SiC, grãos de 3 μm). As medições foram efetuadas em um refratômetro de Abbe (Carl Zeiss), calibrado com um prisma de $n_D = 1,5168$. A bromonaftalina, de $n_D = 1,657$ foi utilizada como líquido de imersão. A Tabela 2.8 mostra os valores de ρ e de n_D obtidos. As Figuras 2.10 e 2.11 ilustram as variações de ρ e n_D em função do teor de GaF_3 .

Tabela 2.8: Valores de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) das composições estudadas no sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).

Vidro	$\rho \pm 0,01 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$n_D \pm 0,001$
IGGd0	5,04	1,498
IGGd1	4,99	1,493
IGGd2	4,98	1,494
IGGd3	5,00	1,492
IGGd4	4,98	1,492
IGGd5	4,88	1,487
IGGd6	4,87	1,487
IGGd7	4,87	1,482
IGGd8	4,80	1,480
IGGd9	4,98	1,491
IGGd10	4,99	1,491
IGGd11	5,02	1,496
IGGd12	5,02	1,492
IGGd13	5,09	1,497
IGGd14	5,01	1,492
IGGd15	5,02	1,491
IGGd16	4,90	1,483

Figura 2.10: Variação da densidade em função do teor de GaF₃ para os vidros do sistema InF₃ - GaF₃ - GdF₃ - (ZnF₂ - BaF₂ - SrF₂ - NaF).

Figura 2.11: Variação do índice de refração em função do teor de GaF₃ para os vidros do sistema InF₃ - GaF₃ - GdF₃ - (ZnF₂ - BaF₂ - SrF₂ - NaF).

Os vidros de fluoretos de metais pesados são mais densos que os vidros fluoroberilatos ($\sim 2,0 - 2,8 \text{ g.cm}^{-3}$) e a maioria dos vidros de óxidos ($\sim 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$)^[5] pois seus constituintes têm maiores pesos atômicos. Nos vidros fluoroindatos, densidades de $\sim 4,5 - 5,1 \text{ g.cm}^{-3}$ são encontradas^[24,46]. A Figura 2.10 revela, conforme esperado, que a densidade dos vidros do sistema $\text{InF}_3 - \text{GaF}_3 - \text{GdF}_3 - (\text{ZnF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{NaF})$ apresenta uma tendência a decrescer com o aumento do teor de GaF_3 . Esta evolução expressa simplesmente a diferença entre as massas atômicas do Ga (69,72) e do In (114,82) e suas densidades, $5,91 \text{ g.cm}^{-3}$ e $7,31 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente^[65].

O índice de refração dos vidros de fluoretos de metais pesados é de fundamental importância para o projeto de fibras ópticas e sua variação em função da composição determina a escolha dos vidros do núcleo e da casca. Para várias composições, o índice de refração desses vidros situa-se geralmente entre $\sim 1,48 - 1,54$ ^[5]. Os valores de n_D da Tabela 2.8 são portanto concordantes com tal intervalo e são comparáveis aos índices de refração de muitos vidros de óxidos (por exemplo $v\text{-SiO}_2$, $n_D = 1,458$). Na Figura 2.11 percebe-se que n_D tende a diminuir em função da concentração de GaF_3 . Isto é explicado pelo fato de que a adição de cátions pesados polarizáveis aumenta o índice de refração enquanto que a adição de cátions leves menos polarizáveis reduz o valor de n_D ^[68]. Como o gálio é menos polarizável do que o índio (polarizabilidades volumétricas: $\text{Ga} = 8,1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\text{In} = 10,2 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$)^[65], o comportamento observado na Figura 2.11 é considerado coerente. A polarizabilidade eletrônica de um átomo (α), expressa o quanto seus elétrons são deslocados por um campo elétrico, conferindo ao átomo um momento dipolar elétrico induzido, $\mu = \alpha \mathcal{E}$, onde $\mathcal{E}$ é a intensidade do campo elétrico. O índice de refração está relacionado com a polarizabilidade atômica porque a propagação de luz através de um dielétrico, como é exatamente o caso de uma fibra óptica de vidro, ocorre quando a componente do campo elétrico da luz

incidente induz um momento dipolar oscilante nos átomos da matriz vítrea, o qual então irradia luz na mesma frequência. Esta nova radiação gerada é defasada em relação a radiação incidente e se propaga mais vagarosamente na fibra do que no vácuo^[69]. Desta forma, a polarizabilidade dos átomos do vidro faz com que seu índice de refração seja diferente da unidade. A relação entre a polarizabilidade (α) e o índice de refração (n) é dada pela equação de Lorenz-Lorentz^[70]:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \tag{2.11}$$

onde M é a massa molecular da substância, d é a densidade e N é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$). A unidade usual da polarizabilidade volumétrica α é a mesma do volume, m^3 , no Sistema Internacional de Unidades (S.I.) e pode também ser utilizado o angstrom ($\text{\AA}^3$).

2.2.2.3 - Expansão térmica

Sob o aspecto tecnológico, a expansão térmica de um sistema vítreo é de relevante importância. No caso particular das fibras ópticas, o conhecimento do comportamento de expansão térmica é essencial para definir as mudanças de tamanho que os vidros do núcleo e da casca sofrerão ao serem aquecidos durante o processo de fabricação das fibras. Ocorrendo uma expansão diferencial, tensões permanentes surgirão comprometendo a resistência mecânica das fibras. As características ao choque térmico dos vidros também dependem da expansão térmica, assim como a condutividade térmica, o módulo de Young e a resistência à

fratura^[46,71]. Desta forma, a otimização das características mecânicas de um vidro depende significativamente daquele parâmetro. Para a maioria dos vidros de fluoretos, estudos revelam que na faixa de temperatura entre a ambiente e T_g , o grau de expansão térmica apresenta uma dependência linear em relação a temperatura^[71]. Assim, o comportamento de expansão pode ser descrito por um coeficiente de expansão térmica médio ($\bar{\alpha}$). Experimentalmente, a determinação deste parâmetro baseia-se na medição da variação do comprimento de uma amostra em função da temperatura e é definido por:

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T} \quad (2.12)$$

onde l_0 é o comprimento unidimensional da amostra à temperatura ambiente, Δl é a mudança observada no comprimento em relação a uma diferença de temperatura ΔT . As unidades de $\bar{\alpha}$ são aquelas da temperatura recíproca ($^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Os coeficientes de expansão térmica dos vidros de fluoretos de metais pesados com todos os tipos de composição geralmente situam-se na faixa de 15 a $20 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, sendo mais elevados do que aqueles observados nos vidros de óxidos, a exemplo da sílica fundida ($\sim 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e dos vidros tipo soda-cal-sílica ($\sim 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)^[5]. A interpretação desta variação do coeficiente de expansão térmica baseia-se na noção da anarmonicidade das vibrações atômicas em um sólido: o aumento do volume com a temperatura é determinado principalmente pelo aumento da amplitude das vibrações atômicas ao redor de uma posição de equilíbrio ou seja, reflete o aumento da distância média entre seus átomos. Este fenômeno pode ser melhor compreendido pela análise da curva de energia potencial-espacamento interatômico reproduzida na Figura 2.12^[71]. A curva tem a forma de um poço de potencial e a distância interatômica de equilíbrio em 0 K , r_0 , corresponde ao mínimo

do poço. O aquecimento sucessivo até temperaturas mais elevadas (T_1, T_2, T_3 , etc.) aumenta a energia vibracional de E_1 para E_2 , daí para E_3 e assim por diante. A amplitude vibracional média de um átomo corresponde à largura do poço em cada temperatura, e a distância interatômica é representada pela posição média, a qual aumenta com a temperatura de r_0 para r_1 , para r_2 e assim por diante. A expansão térmica é na verdade devida à curvatura assimétrica deste poço de potencial ao invés das amplitudes vibracionais atômicas aumentadas com a elevação da temperatura. Se a curva de energia potencial fosse simétrica, não haveria mudança líquida na separação interatômica e conseqüentemente, não ocorreria expansão térmica. Para cada classe de materiais (vidros, cerâmicas, metais e polímeros), quanto maior a energia de ligação atômica, mais fundo e estreito é o poço de potencial. Em conseqüência, o aumento na separação atômica com uma dada elevação de temperatura será menor, resultando um menor valor de $\bar{\alpha}$.

Figura 2.12: Diagrama de energia potencial-distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica devido ao aumento de temperatura^[71].

A elevada dilatação térmica dos vidros de fluoretos é portanto causada por um elevado grau de anarmonicidade das vibrações dos seus átomos resultante da elevação da temperatura. Sob o aspecto da química estrutural, como o íon F^{-1} tem uma única carga, as forças das ligações são mais fracas nos vidros de fluoretos do que nos vidros de óxidos^[72] cujos átomos não deverão se afastar tanto quanto aqueles ligados mais fracamente nos vidros de fluoretos.

Dados de expansão térmica para algumas composições preparadas neste trabalho são apresentados na Tabela 2.9, sendo concordantes com aqueles relatados para a maioria dos vidros de fluoretos. Foram obtidos através da determinação da variação do comprimento de uma amostra em função da temperatura. A técnica de análise termo-mecânica - ATM (TMA/SS - Seiko Instruments) foi utilizada com este objetivo sendo as amostras ensaiadas entre 40-340 °C, a uma taxa de aquecimento de 4 °C/min. O comprimento inicial das amostras foi de aproximadamente 3 mm. A Figura 2.13 mostra uma curva de expansibilidade térmica típica de um vidro fluoroindato deste trabalho.

Tabela 2.9: Coeficientes de expansão térmica ($\bar{\alpha}$) de alguns vidros deste trabalho (°C⁻¹) para o intervalo 60-260 °C.

Vidro	$\bar{\alpha} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$
IGGd2	15,3
IGGd4	15,1
IGGd5	15,3
IGGd6	15,9
IGGd8	14,6

Figura 2.13: Curva de expansibilidade térmica de um vidro do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF).

Na curva da Figura 2.13, o início da região de transição vítrea ($\sim 302\text{ °C}$) está associado à uma acentuada expansão. A forma da curva a seguir, é uma decorrência da própria técnica de medição. Nesta temperatura (temperatura de amolecimento dilatométrico, $T_d \sim 314\text{ °C}$), o material começa a amolecer e o suporte da amostra penetra nela ou a amostra começa a se deformar devido a diminuição da viscosidade. A medição é interrompida logo ao atingir-se este ponto.

Nesta etapa do trabalho, após a determinação do coeficiente de expansão térmica, foram selecionadas algumas das melhores composições para estudos posteriores visando a preparação de pré-formas com estrutura casca-núcleo. De acordo com os valores de índice de refração da Tabela 2.8, das temperaturas

características T_g e T_x da Tabela 2.2 e do parâmetro de estabilidade (T_x-T_g) da tabela 2.3, foram escolhidos os vidros apresentados na tabela 2.10.

Tabela 2.10: Composições selecionadas para preparação de pré-formas em função do índice de refração e temperaturas características.

Vidro	$T_g \pm 2 \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_x \pm 2 \text{ (}^\circ\text{C)}$	$n_D \pm 0,001$
IGGd4	313	428	1,492
IGGd8	320	422	1,480
IGGd12	317	431	1,493
IGGd13	314	424	1,497
IGGd14	322	448	1,492
IGGd15	323	446	1,492

A análise da Tabela 2.10 mostra que, segundo o critério do índice de refração, o vidro IGGd8 ($n_D = 1,480$) pode ser usado para a casca e os demais para o núcleo de uma pré-forma, visto a diferença de aproximadamente 1% entre seus índices de refração. Sob o ponto de vista de T_g e T_x , o ideal é que tais temperaturas sejam as mais próximas possíveis no núcleo e na casca e neste aspecto os vidros IGGd4, IGG12 e IGGd13 parecem ser os mais adequados. Visto a disponibilidade dos coeficientes de expansão térmica de IGGd4 e IGGd8, estes vidros foram escolhidos para testes preliminares envolvendo a preparação de pré-formas, além de estudos sobre a cinética de devitrificação, resistência química em meio aquoso, propriedades mecânicas, viscosidade e propriedades espectroscópicas

Algumas simulações podem ser efetuadas para as composições acima definidas. Conforme anteriormente discutido, o coeficiente de expansão térmica tem

um papel vital na seleção dos vidros para casca e núcleo de uma fibra óptica. Quanto maior a diferença de $\bar{\alpha}$ entre ambos, maior é a tensão produzida durante a fabricação de uma pré-forma e a obtenção de fibras. A tensão axial T_{ax} induzida em uma pré-forma ou fibra pela diferença de expansão térmica pode ser estimada a partir da seguinte relação para um material compósito^[73]:

$$T_{ax} = \frac{(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2)(T - T_g)E}{(R/r)^2(1 - \nu)} \quad (2.13)$$

onde $\bar{\alpha}_1$ e $\bar{\alpha}_2$ são os coeficientes de expansão térmica do núcleo e da casca respectivamente, T é a temperatura ambiente, E é o módulo de Young, ν é o coeficiente de Poisson, r é o raio do núcleo e R o raio da casca. A aplicação da relação (2.13) ao caso dos vidros IGGd4 e IGGd8, sendo $\bar{\alpha}_1 = 15,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\bar{\alpha}_2 = 14,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_g = 313 \text{ } ^\circ\text{C}$, $E = 53,5 \text{ GPa}$, $\nu = 0,31$. As constantes E e ν foram medidas pelo método do pulso-eco descrito no Capítulo 4. Supondo $r = 26 \text{ } \mu\text{m}$, $R = 75 \text{ } \mu\text{m}$, resulta de acordo com (2.13):

$$T_{ax} = \frac{(15,1 \cdot 10^{-6} - 14,6 \cdot 10^{-6})(25 - 313) \cdot 53,5}{(75/26)^2(1 - 0,31)}$$

$$T_{ax} = -1,3 \text{ MPa}$$

O valor negativo de T_{ax} acima obtido sugere que a tensão global na estrutura da fibra será de carácter compressivo. Isto pode contribuir para reduzir a probabilidade desta fibra fictícia sofrer ruptura.

É possível também estimar a abertura numérica (NA) das fibras obtidas a partir do processamento de uma pré-forma composta do vidro IGGd8 (casca) e do vidro IGGd4 (núcleo) utilizando a relação (1.6):

$$NA = \sqrt{n_{nucleo}^2 - n_{casca}^2}$$

$$NA = \sqrt{(1,492)^2 - (1,480)^2}$$

$$NA = 0,20$$

Em uma fibra óptica com tal abertura numérica, um ângulo de aceitação de $11,5^\circ$ é obtido de acordo com a relação (1.5). Para uma fibra operando, por exemplo, em $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$, o diâmetro máximo do núcleo para trabalho no regime monomodo ($V = 2,4$) seria dado pela expressão (1.7):

$$2,4 = \frac{2\pi a}{1,3} \cdot 0,2$$

e o raio a para esta fibra particular é $2,5 \mu\text{m}$. Usando a mesma expressão para uma fibra operando no regime multimodo (com $V = 50$ por exemplo), o raio máximo do núcleo seria :

$$\frac{2\pi a}{1,3} \cdot 0,2 = 50$$

e o valor de a seria igual a $52 \mu\text{m}$. O número de modos (N) que pode propagar-se nesta fibra multimodo pode ser calculada pela equação (1.8):

$$N = \frac{V^2}{2}$$

$$N = \frac{\left(\frac{2\pi \cdot 52}{1,3} \cdot 0,20 \right)^2}{2}$$

$$N = 1.167$$

Uma fibra multimodo com um núcleo de $52 \mu\text{m}$ de diâmetro e abertura numérica $NA = 0,20$ transmitiria teoricamente 1.167 modos operando em $1,3 \mu\text{m}$.

2.2.2.4 - Transmissão no infravermelho

A pesquisa de novos vidros para transmissão no infravermelho tem sido uma área de grande atividade nos últimos 20 anos. Embora os haletos de metais leves (cloretos, brometos e iodetos) sejam geralmente mais transparentes no IV do que os fluoretos, suas durabilidade química e resistência contra a devitrificação são baixas e as pesquisas têm sido dirigidas aos fluoretos em particular.

A transmissão em comprimentos de onda longos e as perdas ópticas muito baixas tornam os vidros de fluoretos de metais pesados particularmente interessantes. Enquanto um vidro de sílica de alta qualidade com 1 cm de

espessura tem uma transmissão acima de 10% entre 0,17 e 4 μm , para os fluoretos a janela situa-se entre 0,2 e 8 μm , dependendo da composição^[68]. No caso dos vidros fluorozirconatos, quando adequadamente preparados (i.e. baixos teores de água, metais de transição e terras-raras), amostras de 1 cm de espessura exibem aproximadamente 92% de transmissão em comprimentos de onda entre 0,3 e 5 μm ^[74]. Por outro lado, vidros à base de fluoreto de índio com diversas composições podem apresentar uma transparência óptica entre 0,3 e 7 μm ^[46,47], parecendo portanto apresentar melhores características para aplicações no IV do que os fluorozirconatos.

A absorção óptica de um material transparente no infravermelho é devida às vibrações fundamentais das ligações entre cátions e ânions em comprimentos de onda entre 25 e 50 μm ^[74,75]. As variações e combinações destas vibrações dão origem a chamada "borda" vibracional do infravermelho ou "borda" vibracional multifonon, cuja intensidade de absorção (em teoria) decresce exponencialmente com a diminuição do comprimento de onda, λ . A posição das frequências vibracionais fundamentais é governada pela equação (2.14)^[5] que mostra a dependência da frequência vibracional, ν_0 em relação à massa reduzida μ dos átomos A e B e a constante de força F para a ligação entre tais átomos (vide teoria dos osciladores harmônicos^[39]):

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (2.14)$$

onde ν_0 é igual a $1/\lambda$. A massa reduzida é dada por:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)} \quad (2.15)$$

onde m_A e m_B são as massas dos átomos A e B, respectivamente. É óbvio que átomos mais pesados e ligações mais fracas são preferíveis para uma extensa transmissão no IV, pois conduzem a menores frequências, ν (ou maiores comprimentos de onda, λ). As ligações químicas nos vidros de fluoretos têm um caráter mais iônico do que aquelas nos vidros silicatos devido a maior diferença entre as eletronegatividades dos átomos constituintes^[76]. A presença do íon fluoreto com uma única carga negativa resulta em energias "reticulares" mais baixas e em ligações mais fracas que contribuem para uma maior transparência no infravermelho em comparação aos vidros de sílica. A Figura 2.14 mostra espectros de transmissão dos vidros IGGd4 e IGGd8, além de um vidro fluorozirconato do tipo ZBLAN, obtidos em espécimes de ~ 3 mm de espessura, sob condições similares, em Espectrofotômetro Perkin Elmer.

Figura 2.14: Espectros de transmissão no IV dos vidros IGGd4, IGGd8 e de um vidro fluorozirconato tipo ZBLAN.

A observação dos espectros da Figura 2.14 indica a boa transmissão das composições IGGd4 e IGGd8 até perto de 7 μm , superior aquela do vidro ZBLAN. Percebe-se também a presença de uma banda entre 3.500 - 3.300 cm^{-1} atribuída aos modos de vibração de estiramento das ligações O-H da molécula da água, provavelmente incorporada ao vidro durante sua elaboração e resfriamento, uma vez que as amostras em questão foram preparadas ao ar, sem o controle da atmosfera. Tais bandas podem ser devidamente eliminadas pela otimização das condições de preparação do vidro, notadamente pelo uso de câmaras secas (glove-boxes) com a atmosfera controlada, o que deve contribuir para que a capacidade de transmissão estenda-se acima de 7 μm . Apesar de preparadas em atmosfera ambiente, as composições à base de fluoreto de índio não apresentam bandas devidas a presença de H_2O muito pronunciadas, o que sugere uma boa resistência contra a umidade ambiental.

A presença de água no vidro pode afetar sua transmissão no IV e aumentar sua atenuação. Também a inclusão de íons do tipo fosfato, $(\text{PO}_4)^{-3}$ ou sulfato, $(\text{SO}_4)^{-2}$ podem limitar significativamente a transmissão dos vidros fluoroindatos no IV^[24]. No espectro da amostra IGGd4, um pico ao redor de 1.000 cm^{-1} atribuído a íons $(\text{SO}_4)^{-2}$ pode ser percebido (curva vermelha), o qual foi também observado em alguns outros vidros sintetizados neste trabalho. Para janelas ópticas de vários mm de espessura, a região de corte no IV pode ser diminuída de quase 1 μm , enquanto que perdas por absorção de diversos dB/km são induzidas na faixa de transmissão entre 4 - 5 μm das fibras ópticas produzidas com vidros contaminados com íons sulfato. Verificou-se que o $(\text{SO}_4)^{-2}$ residual originava-se do bisulfato de potássio (KHSO_4) utilizado para a limpeza dos cadinhos de platina usados na preparação dos vidros. Além disso, aquele produto pode conter impurezas tais como cloretos, fosfatos, ferro, cálcio, magnésio e metais pesados. Assim, a eliminação dos contaminantes exige uma criteriosa limpeza dos cadinhos. Um procedimento

proposto com tal finalidade consiste no seguinte: inicialmente os cadinhos são colocados em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) diluído à quente por algumas horas para a remoção de metais solúveis em meio ácido. Em seguida são lavados com grande quantidade de água destilada/deionizada à quente. No estágio seguinte, os cadinhos são deixados em uma solução aquosa contendo uma pequena quantidade de cloreto de bário, BaCl_2 (~ 20 mg) para a precipitação, em forma de sulfato de bário (BaSO_4), de sulfatos solúveis que possam estar presentes. Finalmente os cadinhos são novamente enxaguados com um grande volume de H_2O destilada/deionizada. Este procedimento mostrou-se eficiente conforme demonstra o espectro de transmissão do vidro IGGd8 (curva azul) no qual não se observa o pico correspondente ao íon $(\text{SO}_4)^{-2}$. Uma técnica alternativa para a eliminação dos íons sulfato é sugerida por Messaddeq^[24], consistindo na adição de pó de teflon (Politetrafluoretileno - PTFE) na composição inicial. A reação entre este polímero orgânico e os grupos $(\text{SO}_4)^{-2}$ apresenta como resultado final a eliminação de tais íons pela liberação de dióxido de enxofre (SO_2).

2.3 - CONCLUSÃO

Novas composições vítreas do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - $(\text{ZnF}_2$ - BaF_2 - SrF_2 - $\text{NaF})$ foram estudadas. São vidros que apresentam estabilidade contra a devitrificação superior àquela observada em outros vidros de fluoretos. Em adição têm uma melhor transparência na região do infravermelho (~ 7 μm , podendo atingir valores superiores com a otimização dos procedimentos experimentais da preparação dos vidros) quando comparada à do conhecido vidro

ZBLAN. Com base nas propriedades físicas das diversas amostras preparadas, duas foram selecionadas para testes preliminares visando a confecção de pré-formas com estrutura núcleo casca: a composição IGGd4 foi escolhida para material do núcleo e IGGd8 para a casca em função de seus índices de refração, coeficiente de expansibilidade térmica e estabilidade contra a devitrificação de acordo com o parâmetro ($T_x - T_g$).

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS VIDROS DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) EM MEIO AQUOSO

3.1 - INTRODUÇÃO

Um pré-requisito em muitas aplicações previstas para os vidros de fluoretos de metais pesados, a exemplo dos materiais ópticos para uso no infravermelho, é a resistência contra a corrosão pela umidade atmosférica ou por água líquida, ambas muito abundantes no meio ambiente. Este parâmetro é significativo tendo em vista a natureza higroscópica dos fluoretos metálicos utilizados na preparação das composições vítreas. Apesar de não serem visivelmente atacados ao ar ou em atmosferas úmidas, o contato com água líquida ou soluções ácidas conduz à dissolução do vidro e a formação de uma película superficial. Em geral, estas reações em meio aquoso são de 10 a 100 vezes mais extensas do que aquelas observadas em vidros ópticos à base de silicatos^[77]. A baixa resistência química é um fator limitante crucial para as aplicações práticas dos vidros de fluoretos em componentes e fibras ópticas. Desta forma, o objetivo principal desta etapa do

trabalho é o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de corrosão dos vidros fluoroindatos do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) em meio aquoso e seus efeitos sobre sua capacidade de transmissão no infravermelho.

3.2 - O COMPORTAMENTO DOS VIDROS FLUOROINDATOS EM MEIO AQUOSO

Um estudo preliminar sobre a resistência química de vidros à base de fluoreto de índio em meio aquoso foi efetuado por este autor em composições do sistema InF_3 - BaF_2 - SrF_2 - ZnF_2 - MgF_2 ^[78]. Uma série de vidros foi testada sob condições severas de temperatura ($\sim 80^\circ \text{C}$) durante 72 horas em 300 mL de água bidestilada. A exposição das amostras à solução aquosa causou a formação de uma película superficial de corrosão composta por cristais de aparência cúbica, identificados como sendo basicamente hidróxido de índio, $\text{In}(\text{OH})_3$. A Figura 3.1 mostra uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtida da camada de corrosão de um dos vidros após o ensaio. A Figura 3.2 contém um difratograma de raios-X do material observado na micrografia da Figura 3.1. Espectros de transmissão na região do infravermelho ($2,5 - 20,0 \mu\text{m}$) efetuados após a remoção da camada de corrosão não acusaram diminuição da capacidade de transmissão ou a observação de bandas originadas pela presença de água. Isto é um indicativo de que o ataque da amostra limitou-se a uma camada superficial, não tendo se desenvolvido para o volume do vidro.

Com base nesta abordagem prévia, uma investigação do comportamento dos vidros do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) em meio aquoso foi efetuada de modo a se determinar sua resistência química em presença

de água. Devido a similaridade entre os resultados obtidos para as diversas composições testadas, são destacados aqueles obtidos para o vidro IGGd4.

Figura 3.1: Micrografia de MEV da camada de corrosão superficial em um vidro do sistema InF_3 - BaF_2 - SrF_2 - ZnF_2 - MgF_2 após ensaio em meio aquoso^[78].

Figura 3.2: Difratoograma de raios-X do produto de corrosão mostrado na micrografia da figura 3.1^[78]. As fases cristalinas não identificadas no Powder Diffraction File estão denotadas por (*).

3.2.1 - ENSAIO DE RESISTÊNCIA À DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MEIO AQUOSO

Uma amostra do vidro IGGd4 foi polida mecanicamente até a lixa 4.000 (SiC, grãos de 3 μm) e cortada nas dimensões aproximadas de 0,8 cm x 0,6 cm x 0,3 cm (~ 7 g). Um espectro de transmissão foi então efetuado na faixa de 4.000 - 1.100 cm^{-1} (2,5 - 9,0 μm) em um espectrofotômetro Perkin Elmer. O ensaio foi realizado em um recipiente de polietileno com imersão da amostra em 150 mL de água bidestilada, permanecendo em contato com esta solução não tamponada por 72 horas à temperatura ambiente sem agitação. O pH inicial da solução foi medido (medidor de pH Becker 310) antes do ensaio e nas primeiras 2 horas do teste este parâmetro foi registrado a cada 15 minutos. Seguiram-se medições ao serem completadas 24, 48 e 72 horas de ensaio. Finalizado o experimento, o vidro foi cuidadosamente secado ao ar e sua superfície foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss DSM 960) acoplado a um sistema de raios-X de energia dispersiva - EDX (Link QX-2000) e através de difratometria de raios-X (Difratômetro Rigaku Rotaflex). Em adição, um outro espectro de transmissão da amostra foi obtido. Após novo polimento, um terceiro espectro foi efetuado. Na solução aquosa de ataque foram analisados os elementos In, Ga, Gd, Zn, Sr e Ba através de espectrometria de emissão de plasma (Espectrômetro Baird ICP-AES 2100), Na por fotometria de chama (Fotômetro Micronal) e F através de potenciometria com um eletrodo de íon seletivo (medidor de pH Digimad DMPH-2 e eletrodos Metrohm). Os resultados obtidos nestes procedimentos experimentais são descritos e discutidos a seguir.

Os vidros do sistema estudado mostraram-se muito estáveis à temperatura ambiente sob as condições laboratoriais. Amostras não polidas ou polidas não

acusaram sinais visuais de degradação ou corrosão após vários meses de exposição ao ar. Entretanto, inspecionado visualmente após 72 horas em água a 25 °C, o vidro testado apresentava-se opaco devido a presença de uma película de corrosão resultante da ação da solução aquosa. Esta película, com boa aderência na superfície da amostra, foi examinada através de MEV, podendo ser visualizada na micrografia da Figura 3.3.

Figura 3.3: Micrografia de MEV da superfície do vidro IGGd4 após 72 horas em contato com uma solução aquosa não tamponada.

Na Figura 3.4 são apresentados os espectros de transmissão do vidro IGGd4 efetuados na região do IV (2,5 - 8,0 µm) antes do ensaio, após 72 horas de imersão na água e depois de removida a película de corrosão recobrando a superfície da amostra.

Figura 3.4: Espectros de transmissão do vidro IGGd4 antes e após o teste de resistência química na água.

Percebe-se inicialmente que o vidro original (curva vermelha) continha um pequeno teor de água, visto ter sido preparado em atmosfera ambiente. No espectro obtido após o ensaio (curva azul) nota-se o aumento da banda relativa às vibrações de estiramento O-H ao redor de 3 μm e o surgimento de uma banda associada à deformação da molécula de H_2O entre 6,0 - 6,7 μm . Isto é uma indicação de que a camada de corrosão encontra-se hidratada. O processo de secagem do vidro após o experimento resultou na sua desidratação e quebra em pedaços de formas irregulares e dimensões variáveis, aspecto semelhante ao de "lama trincada", conforme ilustrado na Figura 3.3. A análise deste material superficial por difratometria de raios-X (Figura 3.5) mostrou tratar-se de compostos cristalinos, principalmente cristais de hidróxido de índio, $\text{In}(\text{OH})_3$ e uma quantidade

mínima de óxido de gálio, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Depositados em toda a extensão do espécime testado, sua baixa cristalinidade dificultou a definição da geometria dos cristais. Uma análise qualitativa efetuada por EDX confirmou a presença do elemento índio como constituinte principal do produto de corrosão, além do gálio identificado em pequeno teor.

Figura 3.5: Difratoograma de raios-X do produto de corrosão superficial do vidro IGGd4.

A variação do pH da solução aquosa de ataque em função do tempo é mostrada na Figura 3.6. São apresentados diagramas para a mudança daquele parâmetro desde o início até o final do experimento e particularmente para o período entre 0 e 120 minutos.

Figura 3.6: Variação do pH da solução aquosa de ataque em função do tempo, com destaque para a mudança entre 0 e 120 minutos de ensaio.

A Tabela 3.1 contém os dados da análise química da solução de ataque do vidro IGGd4 a partir dos quais foram calculadas as massas de cada elemento extraídas do vidro (M_L) e as respectivas taxas de lixiviação normalizadas (VLN). Os valores estão na Tabela 3.2. As massas extraídas (M_L) foram calculadas pela relação^[79]:

$$M_L = \frac{C \cdot (10^{-6}) \cdot V}{s \cdot W_f} \tag{3.1}$$

onde C é a concentração do íon (ppm), V é o volume de solução usado (mL), s é a área superficial do vidro (cm^2) e W_f é a fração em peso do elemento no vidro

original. As taxas de lixiviação normalizadas (VLN) de cada elemento detectado na solução foram obtidas da relação (3.2), originada da introdução do fator Δt (tempo de exposição do vidro à solução aquosa expresso em dias) no denominador da equação (3.1) resultando^[80]:

$$VLN = \frac{C \cdot (10^{-6}) \cdot V}{s \cdot \Delta t \cdot W_f}$$

(3.2)

Tabela 3.1: Resultados da análise química da solução aquosa de ataque do vidro IGGd4, as técnicas experimentais utilizadas e os limites de detecção.

Técnica experimental e limite de detecção - LD	Teor (ppm)
Espectrometria de emissão de plasma:	
Zn (LD = 0,006 ppm)	3,26 ± 0,20
Sr (LD = 0,003 ppm)	1,44 ± 0,10
Ba (LD = 0,003 ppm)	1,56 ± 0,10
In (LD = 0,06 ppm)	2,17 ± 0,10
Ga (LD = 0,01 ppm)	nd ^(*)
Gd (LD = 0,03 ppm)	nd ^(*)
Fotometria de chama:	
Na (LD = 0,1 ppm)	0,29 ± 0,03
Potenciometria com eletrodo íon seletivo:	
F (LD = 0,02 ppm)	6,30 ± 0,30

(*) nd = não detectado.

Tabela 3.2: Massas extraídas por unidade de área (M_L) e velocidades de lixiviação normalizadas (VLN) para os cátions detectados na solução aquosa de ataque do vidro IGGd4 durante 72 horas.

Elemento	M_L (g.cm ⁻²)	VLN (g.cm ⁻² .d ⁻¹)
Na	$22,0 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-3}$
Zn	$7,8 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$
Sr	$2,6 \times 10^{-3}$	$0,85 \times 10^{-3}$
Ba	$2,2 \times 10^{-3}$	$0,73 \times 10^{-3}$
In	$1,6 \times 10^{-3}$	$0,54 \times 10^{-3}$

Os estudos do comportamento dos vidros de fluoretos de metais pesados em meio aquoso têm sido concentrados na família dos fluorozirconatos (vide por exemplo, as referências [80] a [83]) e alguns mecanismos são propostos para a corrosão de tais vidros pela água. Estes mecanismos podem também servir de base para a elucidação dos processos envolvidos na degradação em meio aquoso de composições sem a presença de tetrafluoreto de zircônio (ZrF_4), como é o caso dos vidros fluorindatos deste trabalho.

O primeiro aspecto a ser analisado no ensaio de resistência química em água do vidro IGGd4 é a variação do potencial hidrogeniônico (pH) da solução de ataque em função do tempo de exposição da amostra no meio aquoso. O valor do pH da solução (água bidestilada) caiu de 6,4 para 4,1 no decorrer do experimento, com uma diferença final de 2,3 unidades em relação ao valor inicial. De acordo com os diagramas da figura 3.6, esta queda foi bastante rápida nos primeiros 15 minutos e continuou até 120 minutos, período após o qual diminuiu mais lentamente e a seguir estabilizou ao redor de 4. Para explicar este comportamento associado ao mecanismo de corrosão do vidro em água, considere-se inicialmente a auto-ionização da água expressa por^[69] :

Sob condições ácidas ou neutras, a elevada reatividade dos íons fluor (F^-) da matriz vítrea provoca sua rápida reação com os grupos hidroxila (OH^-) da solução resultando^[9,69,73]:

onde M = Zn, Ba, In, etc. Os íons $F^-_{(aq)}$ por sua vez sofrem hidrólise em meio aquoso de acordo com^[69,84]:

e o ácido fluorídrico (HF) produzido auto-ioniza-se conforme os equilíbrios seguintes, os quais explicam sua extrema acidez^[85]:

A formação de ácido fluorídrico (HF) na solução, conforme (3.5), eleva sua acidez provocando a queda do pH. Simultaneamente, ocorre uma troca aniônica $OH^-_{(solução)} / F^-_{(vidro)}$ na estrutura do vidro visto a semelhança entre seus raios iônicos ($F^- = 1,28 \text{ \AA}$ e $OH^- = 1,32 \text{ \AA}$)^[67]. Ao mesmo tempo ocorre a difusão das espécies químicas

mais solúveis para a solução enquanto que as menos solúveis precipitam na superfície do vidro. Tais processos são uma função da química dos íons em meio aquoso, incluindo suas capacidades de sofrer hidrólise e a solubilidade dos produtos de hidrólise na água. Este mecanismo de troca iônica entre os grupos OH^- da solução e os íons F^- do vidro é discutível e parece não ocorrer em todos os tipos de vidros de fluoretos de metais pesados. Nos vidros fluoroaluminatos, por exemplo, relatou-se uma insignificante diminuição do pH, sugerindo que o processo de corrosão pela água é dominado pela dissolução física dos fluoretos presentes^[86]. No caso dos fluorozirconatos, estes parecem sofrer pouca ou nenhuma troca iônica e argumenta-se que a corrosão ocorre primariamente pela extração seletiva dos componentes e consequente dissolução da matriz. A queda de pH neste caso é atribuída a dissolução e hidrólise do tetrafluoreto de zircônio, ZrF_4 , cujos produtos apresentam caráter ácido^[81]. Assim, é importante avaliar a validade do mecanismo de corrosão acima proposto.

Os dados da Tabela 3.2 mostram que as massas lixiviadas de cada elemento (M_L) variam na ordem $\text{Na} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{In}$, sequência que está praticamente de acordo com as solubilidades em água dos fluoretos desses cátions apresentadas na Tabela 3.3. Assim, o sódio foi o cátion mais extraído e apresentou a maior taxa de lixiviação apesar de sua reduzida fração molar no vidro. Foi seguido pelo zinco cuja fração molar no vidro é de uma ordem de grandeza maior que a do sódio (0,2 e 0,02 respectivamente). Entretanto o ZnF_2 tem aproximadamente um terço da solubilidade do NaF em água. Os demais cátions (Ba, Sr e In), cujos fluoretos são muito menos solúveis, tiveram um comportamento considerado coerente com tal característica. É notório desta forma, que alguma extração seletiva dos componentes da matriz vítrea ocorreu, o que pode constituir o primeiro estágio do processo de corrosão do vidro. Esta corrosão não é entretanto controlada pela solubilização dos compostos de fluor mas provavelmente pela

subsequente hidratação da superfície do vidro que é sempre acompanhada por um decréscimo do pH^[80,81,87]. Esta hipótese é reforçada pela análise dos resultados da análise química da solução aquosa de ataque da Tabela 3.1, a qual revela que a estequiometria entre as concentrações dos cátions e do flúor no vidro original não é mantida na solução. Desta forma, o processo de corrosão seria induzido pela hidratação, a qual poderia ser expressa de maneira geral por^[88]:

onde M = Zn, Ba, In, etc. A hidratação e não a hidrólise do vidro significa que a posição de equilíbrio da equação (3.7) permaneceria no membro esquerdo. Na sequência da hidratação os íons H₃O⁺ combinam-se com os íons F⁻ para formar HF conforme descrito pela equação (3.5).

Tabela 3.3: Solubilidade em água dos sais de fluoretos metálicos cristalinos componentes do vidro IGGd4 à 25 °C^[65].

Fluoreto	Solubilidade (g/ L)
NaF	42,2
ZnF ₂	16,2
BaF ₂	1,2
InF ₃	0,4
SrF ₂	0,1

Agora, é interessante um exame dos comportamentos em meio aquoso das espécies hidratadas. No caso dos metais alcalinos como o sódio (Na) e dos metais alcalino-terrosos, a exemplo do bário (Ba) e estrôncio (Sr), seu comportamento em

meio aquoso é simples e sem complicações. Estes elementos originam os íons aquosos $M^+_{(aq)}$ e $M^{+2}_{(aq)}$ respectivamente e a hidrólise de tais metais é insignificante visto suas elevadas constantes de hidrólise, pK ($Na = 14,8$, $Ba = 14,0$ e $Sr = 13,8$)^[89]. Nas soluções aquosas contendo NaF , BaF_2 e SrF_2 podem ser observadas as seguintes reações^[84]:

Os fluoretos de sódio, bário e estrôncio produzem soluções aquosas neutras e este comportamento pode ser inicialmente explicado pelo fato que os íons Na^+ , Ba^{+2} e Sr^{+2} não são hidrolisados apreciavelmente, não contribuindo desta forma para a alteração das concentrações de H_3O^+ ou OH^- da solução^[90]. Além disso, de acordo com as propriedades dos ácidos e bases, o íon F^- é uma base conjugada de um ácido forte (HF). Assim, conclui-se que a solubilização dos fluoretos de Na , Ba e Sr não promoveu a queda de pH da solução de ataque observada.

Os íons aquosos do índio (In) e do gálio (Ga) por outro lado funcionam como ácidos devido à acidez das moléculas de água coordenadas. Em meio aquoso estes cátions formam os íons octaédricos $[M(H_2O)_6]^{+3}$ e a hidrólise de tais íons resulta produtos de caráter ácido^[85]:

onde M = In ou Ga. As constantes de dissociação (K) são da ordem de 10^{-4} para In e 10^{-3} para Ga, indicando que os sais de gálio são hidrolisados mais extensivamente. O tri-hidróxido de índio, $In(OH)_3$ precipita em valores de pH entre 3,4 - 7,2 e no limite superior deste intervalo atinge uma concentração mínima na solução aquosa de $4,8 \times 10^{-8}$ moles/L^[91]. O $In(OH)_3$ tem desta forma uma solubilidade muito baixa em água. A saturação na solução causou a precipitação de grande parte do índio sob esta forma, sua cristalização e deposição na superfície do vidro para formar a película de corrosão observada nas micrografias da Figura 3.3. Uma fração daquele elemento em forma de InF_3 foi lixiviada para a solução de acordo com a Tabela 3.1 e deve ter sido o principal responsável pelo abaixamento do pH, visto o caráter ácido das espécies resultantes da hidrólise dos íons $In^{+3}_{(aq)}$. Realmente, ao se dissolver individualmente 30 mg de InF_3 na água bidestilada usada no ensaio do vidro IGGd4, registrou-se um decréscimo no pH da ordem de 2,4 unidades. O tri-hidróxido de gálio, $Ga(OH)_3$ precipita do pH 3,0 até 4,5 e tem uma constante de dissociação muito baixa ($K \approx 5 \times 10^{-37}$), sendo praticamente insolúvel em água^[91]. O gálio foi detectado apenas no produto de corrosão sob a forma de Ga_2O_3 . Se presente na solução de ataque, deve provavelmente estar abaixo do limite de detecção da técnica utilizada para a análise dos elementos lixiviados, no caso 0,01 ppm para o Ga. Percebe-se desta forma que o fluoreto de gálio não teve participação na diminuição do pH da solução.

Os trifluoretos dos lantanídeos, a exemplo do trifluoreto de gadolínio (GdF_3), são compostos estáveis e não higroscópicos. Os sais de GdF_3 são insolúveis em água e em temperaturas ambientes são estáveis ao ar ou em presença de umidade^[92]. O fato dos cátions Gd^{+3} não terem sido detectados na solução de

ataque ou no produto de corrosão do vidro IGGd4 é consistente com tal propriedade. Logo o GdF_3 não teve qualquer contribuição no valor final do pH da solução aquosa de ataque.

Finalmente, os elementos do grupo IIB da tabela periódica ao qual pertence o zinco (Zn) também formam íons $M^{+2}_{(aq)}$ em água. Em adição, as soluções aquosas de fluoreto de zinco, ZnF_2 , são apreciavelmente hidrolisadas e os sais básicos são considerados os principais produtos, notadamente o $Zn(OH)F$ que forma uma suspensão^[93]. Assim,

Em presença de ácidos minerais diluídos o $Zn(OH)_2$, com uma constante de dissociação $K = 1,77 \times 10^{-12}$, e seus produtos de hidrólise dissolvem rápida e completamente^[93] de acordo com a seguinte reação de neutralização:

onde HA pode ser HCl, HF, HNO_3 , etc. O aumento da acidez da solução contribuiu desta forma para o aumento da solubilidade do zinco e sua difusão para a solução e também para sua elevada taxa de lixiviação de acordo com a Tabela 3.2. Em adição verifica-se que o comportamento do ZnF_2 no meio aquoso não afetou o pH da solução durante o ensaio de resistência química.

De acordo com o discutido, o abaixamento do pH da solução de ataque do vidro IGGd4 foi portanto o resultado da solubilização parcial do fluoreto de índio seguida pela hidrólise dos íons $\text{In}^{+3}_{(\text{aq})}$, cujos produtos de hidrólise são de caráter eminentemente ácido. A maior parte do índio entretanto foi recristalizada como $\text{In}(\text{OH})_3$ e acabou depositada na superfície do vidro formando a película de corrosão hidratada observada nas micrografias da Figura 3.3. Esta película provavelmente atuou como passivadora para o vidro, não permitindo que o processo de ataque pela água se desenvolvesse para o volume da matriz. Isto pode ser confirmado pela estabilização do pH em cerca de 24 horas de ensaio e pelos espectros de transmissão no IV da Figura 3.4. Após a remoção da camada de corrosão percebe-se que o espectro da amostra (curva preta) é praticamente idêntico aquele obtido antes do vidro ser exposto à solução aquosa (curva vermelha), não sendo observado o alargamento da banda associada as vibrações de estiramento O-H.

No que diz respeito às velocidades de lixiviação normalizadas (VLN) da Tabela 3.2, o sódio foi o íon lixiviado mais rapidamente, o que é consistente com a elevada solubilidade do fluoreto de sódio em água. O zinco foi na sequência o cátion de maior taxa de extração, fato relacionado a boa solubilidade do ZnF_2 e ao progressivo aumento da acidez da solução aquosa que beneficiou a sua dissolução. Os valores de VLN para bário e estrôncio mostram que tiveram comportamentos semelhantes e praticamente de acordo com a baixa solubilidade de seus respectivos fluoretos em meio aquoso. No caso do índio, este elemento foi liberado na solução quase 15 vezes mais lentamente do que o sódio já que a maior parte daquele componente permaneceu na camada de corrosão sob a forma de $\text{In}(\text{OH})_3$. Assim, verifica-se que as taxas de lixiviação de cada elemento são dependentes das solubilidades dos seus compostos com flúor.

Com base nos resultados obtidos no ensaio de resistência química em água, o seguinte mecanismo é proposto para o processo de corrosão do vidro IGGd4 em meio aquoso:

[1] Dissolução dos componentes do vidro na fase aquosa, formando íons hidratados simples, como por exemplo $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ou complexos como $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$.

[2] Hidratação da superfície do vidro através da troca iônica $\text{OH}^-_{(\text{solução})} / \text{F}^-_{(\text{vidro})}$. Esta troca iônica pode também ocorrer entre os íons OH^- da solução e os íons F^- das espécies dissolvidas.

[3] Cristalização das espécies menos solúveis como é o caso dos hidróxidos de índio e gálio, a partir de sua saturação na superfície hidratada do vidro ou saturação na própria solução, formando uma película de corrosão superficial na amostra. As espécies mais solúveis permanecem dissolvidas sob a forma de fluoretos.

[4] Após dissolução na fase aquosa os cátions $\text{In}^{+3}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ga}^{+3}_{(\text{aq})}$ podem sofrer hidrólise resultando produtos de caráter ácido que modificam o pH do meio, neste caso reduzindo seu valor.

Uma comparação do comportamento do vidro fluoroindato IGGd4 em meio aquoso com o vidro ZBLAN por exemplo, indica que aquele apresenta maior resistência em solução não tamponada do que o fluorozirconato em questão. Diversos relatos na literatura^[80-83] mostram que o vidro ZBLAN é severamente

atacado em presença de água líquida, o que altera sua capacidade de transmissão no IV. Isto pode ser atribuído a presença de componentes de elevada solubilidade em água no vidro à base de ZrF_4 , enquanto que a baixa solubilidade dos fluoretos de índio, gálio e gadolínio provavelmente aumenta a resistência química do vidro aqui investigado.

3.3 - CONCLUSÃO

Este estudo apresentou uma abordagem quantitativa da resistência química de um vidro do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) em água. A corrosão desse material em solução aquosa ocorre predominantemente na sua superfície como resultado da substituição dos íons F^- da matriz vítrea pelos íons OH^- da solução. A hidrólise dos íons $In^{+3}_{(aq)}$ provoca uma queda do pH da solução de ataque e a recristalização dos hidróxidos de índio (principalmente) e gálio conduzem a formação de uma película que atua como uma camada passivadora que evita o desenvolvimento da corrosão para o volume do vidro. Este fato é confirmado ao observar-se que a sua capacidade de transmissão na região do infravermelho, determinada após a remoção da película de corrosão, não sofreu alteração. Estes resultados indicam que o vidro estudado é relativamente resistente para aplicações práticas.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES MECÂNICAS E VISCOSIDADE DOS VIDROS DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)

4.1 - INTRODUÇÃO

As novas aplicações dos materiais exigem, entre outros parâmetros de qualidade, excelentes propriedades mecânicas. Isto é especialmente importante no caso dos vidros, os quais tendem a ser extremamente frágeis a despeito de outras propriedades marcantes. A elevada fragilidade pode limitar o potencial dos vidros para muitas aplicações práticas, a exemplo dos vidros destinados a fibras ópticas para telecomunicações. Uma fibra óptica poderá ser submetida a esforços de tração ou compressão e deverá ter resistência suficiente para evitar sua fratura. Daí, a importância do estudo do comportamento mecânico dos vidros. Entretanto, nenhuma outra área da ciência dos vidros de fluoretos apresenta tantas incertezas quanto o campo das propriedades mecânicas. Tal fato é atribuído em parte à natureza estatística do problema da resistência dos vidros em geral e à sua forte dependência nos efeitos ambientais. A determinação precisa de parâmetros tais como a tenacidade à fratura e a resistência à tração exige várias amostras idênticas, o que na prática nem sempre é possível, limitando o trabalho dos

pesquisadores nesta área. Entre as diversas propriedades mecânicas, foram enfocadas neste trabalho as propriedades elásticas, a microdureza e a tenacidade à fratura das composições IGGd4 e IGGd8, uma vez que os estudos envolvendo tais propriedades dos vidros de fluoretos são escassos e no caso de vidros à base de InF_3 são praticamente inexistentes na literatura científica.

Em relação à viscosidade, é uma das mais importantes propriedades de um sistema formador de vidros. Entre outras informações que este parâmetro pode fornecer, o conhecimento da viscosidade entre T_g e a temperatura de fusão é crítico para os processos de conformação do vidro em várias geometrias tais como placas e fibras. Além disso, a dependência da viscosidade na temperatura é também essencial para o entendimento da estrutura dos vidros e dos mecanismos de cristalização. Devido a relevância da viscosidade para os processos comerciais, existem alguns pontos de viscosidade utilizados como referência nas práticas comuns, a exemplo dos pontos de amolecimento ($10^{6,65} \text{ Pa.s} = 10^{7,65} \text{ P}$ onde $\text{P} = \text{Poise}$) e de recozimento ($10^{12} \text{ Pa.s} = 10^{13} \text{ P}$)^[48]. No caso particular dos vidros de fluoretos de metais pesados, a elevada tendência à devitrificação observada quando aquecidos acima de T_g é parcialmente explicada pelos aspectos gerais da relação viscosidade-temperatura desses materiais. Eles apresentam uma pronunciada variação da viscosidade (η) em função de pequenas mudanças de temperatura. Esta dependência de η na temperatura, aliada ao baixo valor de $(T_x - T_g)$, favorece significativamente o processo de devitrificação dos vidros de fluoretos e tem sido investigada extensivamente. A viscosidade foi determinada nos vidros IGGd4 e IGGd8 entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização, região na qual são fabricadas fibras ópticas a partir de uma pré-forma.

4.2 - PROPRIEDADES ELÁSTICAS

Quando um sólido é submetido a uma força mecânica, sua resposta pode vir em três formas diferentes: uma deformação elástica reversível, uma deformação plástica permanente ou uma ruptura. A deformação elástica nos sólidos é limitada e desaparece completamente quando a tensão aplicada é removida. A relação entre tensão e deformação, a qual é linear em alguns materiais e notavelmente não linear em outros, pode ser quantitativamente correlacionada à estrutura e aos tipos de ligações atômicas presentes. Esta relação depende ainda da temperatura e, no caso dos cristais, da direção cristalográfica.

Em temperaturas abaixo de T_g , os vidros são sólidos com elasticidade linear. Isto significa que quando uma tensão é imposta, uma deformação instantânea resulta. Dentro de uma ampla faixa de tensão, a deformação é proporcional à tensão. Na faixa de transição vítrea a resposta à tensão é mais complicada. Além da deformação elástica instantânea, existe uma deformação elástica retardada que aparece durante um período de tempo e gradualmente é recuperada após a remoção da tensão. Além disso, existe um fluxo viscoso que causa uma deformação permanente^[94].

Sob o ponto de vista atômico, o comportamento elástico de um material está relacionado à variação qualitativa da força de ligação entre os átomos constituintes em função da separação interatômica. A teoria matemática simples da elasticidade linear antevê com detalhes os conhecimentos prévios da base atômica do comportamento observado e trabalha meramente com a proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a deformação resultante (ϵ) em uma escala macroscópica utilizando constantes elásticas; quanto maior uma determinada constante, maior a resistência do material à deformação elástica. Esta proporcionalidade pode ser expressa pela lei de Hooke^[39].

$$\sigma = M\varepsilon \quad (4.1)$$

onde M é uma constante elástica que depende do tipo de tensão e de deformação que ela correlaciona e é característica do material. Os diferentes tipos de tensão e deformação são ilustrados esquematicamente na Figura 4.1.

Figura 4.1: Ilustração esquemática dos diferentes tipos de tensão e as respectivas deformações elásticas produzidas em um sólido. As linhas pontilhadas representam a forma após a deformação. (a) tensão de tração uniaxial (σ_t) e alongamento (ε), (b) tensão de compressão hidrostática (σ_H) e contração ou variação volumétrica ($\Delta V/V$) e (c) tensão de cisalhamento ou torque (τ) e deformação angular (γ) onde $\gamma = \tan \theta$ ^[95].

Existem desta forma, diferentes constantes elásticas de proporcionalidade:

$$\text{Módulo de Young: } E = \frac{\sigma_t}{\varepsilon} \quad (4.2)$$

$$\text{Módulo de cisalhamento: } G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4.3)$$

$$\text{Módulo de compressibilidade: } K = \frac{\sigma_H}{\Delta V / V} \quad (4.4)$$

Quando um corpo elástico é submetido, por exemplo, a uma tensão de tração, conforme ilustra a Figura 4.1a, ele sofre um alongamento na direção da tensão aplicada e ao mesmo tempo, uma contração transversal. Neste caso aplica-se uma outra importante constante elástica, o coeficiente de Poisson (ν) definido por^[95]:

$$\text{Coeficiente de Poisson: } \nu = - \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} \quad (4.5)$$

onde $\Delta d / d$ é a contração transversal relativa e $\Delta l / l$ é o alongamento relativo.

Em um material homogêneo (no qual as propriedades não variam de ponto para ponto) e isotrópico (no qual as propriedades são idênticas em todas as direções) como é o caso de um vidro, as constantes elásticas têm as seguintes relações^[96]:

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (4.6)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (4.7)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (4.8)$$

$$\nu = \frac{E}{G} - 1 \quad (4.9)$$

4.2.1 - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS E, G, K e ν

As constantes ou módulos elásticos têm sido determinados em vidros de diferentes composições através de medições da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas longitudinais e transversais pela técnica do pulso-eco^[60,97,98], a qual foi usada neste trabalho para a investigação de E, G, K e ν nos vidros IGGd4 e IGGd8. Nesta técnica^[99,100], um pulso elástico gerado por um transdutor piezelétrico propaga-se através da amostra e sofre reflexões nas faces. Sempre que ocorre uma reflexão na face à qual o transdutor está acoplado, uma tensão mecânica é transmitida ao transdutor que gera um pulso elétrico devido ao efeito piezelétrico. O pulso elétrico é amplificado e registrado em um osciloscópio na forma de um pico. As sucessivas reflexões das ondas elásticas originam uma sequência de picos na tela do osciloscópio. A amplitude desses picos decresce exponencialmente como consequência da dissipação da energia das ondas elásticas no interior da amostra, isto é, as ondas elásticas sofrem uma certa atenuação. A Figura 4.2 mostra uma ilustração do padrão de um ecograma típico obtido pela técnica pulso-eco. Além dos picos observa-se uma curva de decaimento exponencial ajustada à sequência de picos.

Figura 4.2: Ilustração do padrão de um ecograma típico da técnica pulso-eco, incluindo uma curva de decaimento exponencial.

As velocidades de propagação das ondas ultrasônicas longitudinais (V_L) ou transversais (V_T) podem ser calculadas por:

$$V_{L,T} = \frac{2L}{t} \quad (4.10)$$

onde L é a espessura da amostra e t é o tempo de trânsito do pulso medido na tela do osciloscópio (μs). Os módulos elásticos são calculados por uma série de expressões obtidas a partir das equações das velocidades de propagação das ondas elásticas longitudinal e transversal em um meio elástico isotrópico em função da densidade (ρ), do módulo de Young (E) e do coeficiente de Poisson (ν) (vide Landau e Lifshitz^[101]):

$$V_L = \left(\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)} \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

$$V_T = \left(\frac{E}{2\rho(1+\nu)} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

Com as equações (4.7), (4.8), (4.11) e (4.12) podem ser escritas equações para E, G, K e ν em função de ρ , V_L e V_T ^[97]:

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4.13)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (4.14)$$

$$K = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{3} \quad (4.15)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (4.16)$$

A partir dos valores de V_L e V_T pode-se ainda calcular a velocidade média de propagação do som de acordo com:

$$V_M = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.17)$$

A Figura 4.3 mostra um diagrama esquemático simplificado da montagem utilizada na determinação das constantes elásticas através da técnica do pulso-eco.

Figura 4.3: Diagrama esquemático simplificado da montagem utilizada na determinação das constantes elásticas pela técnica do pulso-eco.

Nos experimentos foram testadas amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 5-6 mm de altura, faces polidas, suficientemente planas e paralelas de modo a permitir que a propagação e a reflexão das ondas elásticas fossem perpendiculares às faces da amostra. Após limpeza com um solvente orgânico, cada face foi recoberta com uma película de ouro metálico (espessura de 20 nm) depositada por "*sputtering*" (evaporadora Balzers SCD-050). Transdutores piezelétricos de quartzo com cortes X (para ondas longitudinais) e Y (para ondas transversais), com 6,25 mm de diâmetro e frequência fundamental de 10 MHz foram usados. O acoplamento dos transdutores às faces das amostras foi efetuado pelo uso dos produtos Nonaq Stopcock Grease Fisher e salicilato de fenila (Salol).

A Tabela 4.1 apresenta os dados experimentais obtidos nas determinações das velocidades ultra-sônicas V_L e V_T e a velocidade média de propagação do som

V_M através das expressões (4.10) e (4.17), além da atenuação para os vidros IGGd4 e IGGd8. A Tabela 4.2 mostra os valores das constantes elásticas E , G , K e ν calculados através das equações (4.13) a (4.16).

Tabela 4.1: Dados experimentais das determinações das velocidades ultrasônicas longitudinal (V_L), transversal (V_T), média (V_M) e atenuação para os vidros IGGd4 e IGGd8.

Vidro	Tempos (μs)	Velocidades (m/s)	Atenuação (db/ μs)
IGGd4	$3,17 \pm 0,10$	$V_L = 3.851 \pm 121$	2
	$6,08 \pm 0,10$	$V_T = 2.007 \pm 33$	1
		$V_M = 2.246 \pm 39$	
IGGd8	$3,17 \pm 0,10$	$V_L = 3.803 \pm 94$	0,4
	$6,01 \pm 0,10$	$V_T = 2.037 \pm 34$	0,4
		$V_M = 2.275 \pm 39$	

Tabela 4.2: Módulos elásticos dos vidros IGGd4 e IGGd8 calculados de acordo com as equações (4.13) a (4.16).

Vidro	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
IGGd4	52 ± 2	20 ± 1	47 ± 4	$0,31 \pm 0,01$
IGGd8	52 ± 2	20 ± 1	43 ± 2	$0,30 \pm 0,01$

O exame da Tabela 4.2 revela que as constantes elásticas medidas para os vidros IGGd4 e IGGd8 são similares aos valores relatados na literatura^[5,60,102] para diversos vidros fluorozirconatos tais como ZBLAN, ZBLA, ZBL e alguns vidros à

base de InF_3 do sistema ZnF_2 - SrF_2 - BaF_2 - CdF_2 - InF_3 conforme mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Constantes elásticas de vidros fluorozirconatos e fluoroindatos.

Vidro	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
Fluorozirconatos ^[5,60]	51-60	19-23	39-53	0,27-0,31
Fluoroindatos ^[102]	49-55	19-21	47-52	0,31-0,33

O módulo de Young (E) é particularmente importante pois expressa a rigidez de um certo material, sendo um dos parâmetros empregados no cálculo da resistência à fratura de um vidro e de fibras ópticas. É também utilizado no cálculo da velocidade do som nos vidros ópticos destinados a moduladores acusto-ópticos. Os valores de E das composições aqui investigadas são comparáveis àqueles dos vidros de silicatos mais leves, a exemplo de alguns vidros do sistema Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 ($E = 45 - 56$ GPa)^[48] e do vidro tipo Pyrex (B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2) com $E = 61$ GPa^[5]. Por outro lado são superiores aos dos vidros calcogenetos da família Ge-Sb-Se (21 GPa)^[43]. Representam entretanto cerca de 3/4 do valor para a sílica fundida (74 GPa)^[5], para o vidro Vycor (72 GPa)^[103] ou para o vidro tipo cal-soda (70-74 GPa)^[43], o que é consistente com as ligações químicas mais fracas encontradas nos vidros de fluoretos de metais pesados e em consequência com uma estrutura menos rígida.

Em relação ao coeficiente de Poisson (ν) nos vidros fluoroindatos, ele é aproximadamente 50% maior do que o valor encontrado nos vidros de sílica ($\nu = 0,17$)^[48], o que está de acordo com os dados de ν da Tabela 4.2. Para muitos vidros encontra-se entre 0,2 e 0,3^[96]. Um baixo valor de ν indica que a uma certa

elongação $\Delta l / l$ a contração radial $\Delta r / r$ é pequena. Este é o caso das estruturas relativamente rígidas dos vidros de silicatos.

A partir do módulo de Young e do coeficiente de Poisson, é possível por exemplo, calcular a denominada tensão térmica específica (φ), parâmetro que fornece uma estimativa da sensibilidade de um vidro ao choque térmico^[104]. Quanto maior o valor de φ , mais sensível é o vidro ao choque térmico. O cálculo de φ pode ser efetuado por

$$\varphi = \frac{E \bar{\alpha}}{1 - \nu} \quad (4.18)$$

onde $\bar{\alpha}$ é o coeficiente de expansão térmica do vidro. As unidades de φ são $\text{N.mm}^2.\text{K}^{-1}$. A partir dos dados de E , ν e $\bar{\alpha}$ dos vidros IGGd4 e IGGd8 e sua aplicação na relação (4.18), obteve-se $\varphi = 1,1 \text{ N.mm}^2.\text{K}^{-1}$ para ambos os vidros, valor considerado satisfatório em se tratando de vidros de fluoretos. Os melhores vidros ópticos de óxidos^[104] têm uma tensão térmica específica da ordem de $0,37 \text{ N.mm}^2.\text{K}^{-1}$, enquanto que as composições mais sensíveis ao choque térmico têm $\varphi \sim 1,0 \text{ N.mm}^2.\text{K}^{-1}$.

4.3 - MICRODUREZA

A microdureza (ou simplesmente a dureza medida em escala micrométrica) é citada como um parâmetro adequado para caracterizar a deformação de uma ampla gama de materiais incluindo os vidros^[105-109]. Em uma primeira aproximação, a microdureza representa a pressão no qual o material cede, isto é, deforma-se de

maneira irreversível. O ensaio de microdureza de rotina é talvez o meio mais simples pelo qual uma deformação permanente pode ser produzida e medida de um modo controlado em um vidro. Um indentador duro e aguçado é usado no ensaio, tocando a superfície do espécime em uma posição pré-selecionada com uma força normal previamente definida. Durante a indentação de um vidro inicialmente ele é comprimido elasticamente (pelo componente hidrostático) e cisalhado (pelo componente de cisalhamento). A seguir, após ser atingido o limite elástico, o balanço do componente da tensão de compressão densifica o vidro permanentemente sob a indentação enquanto que o balanço do componente de cisalhamento faz o vidro sofrer uma deformação plástica. Com indentadores de geometria regular, a pressão média de contato é independente da carga podendo-se desta forma obter uma medida da dureza (H) do material segundo a relação^[109]

$$H = \frac{P}{\alpha_o a^2} = cte \quad (4.19)$$

onde P é a carga aplicada, a é a dimensão característica da indentação e α_o é uma constante do indentador.

Sob o ponto de vista físico, o teste de microdureza responde ao mecanismo de deformação predominante em qualquer material. Em sólidos perfeitamente plásticos a dureza relaciona-se diretamente a tensão de fluência. Entretanto, isto é duvidoso nos materiais frágeis como os vidros e as cerâmicas pois nos testes convencionais de tensão / deformação, tendem a fraturar antes de ocorrer fluência. Como o campo de tensão contém componentes comparáveis de compressão hidrostática e de cisalhamento, o mecanismo de deformação responsável pela impressão residual nem sempre é prontamente aparente. Apesar disso, a microdureza é um dos parâmetros de deformação mais acessível na caracterização

geral dos materiais, embora deva ser vista com cautela devido as variações nas técnicas de medição (por exemplo a forma do indentador, a carga aplicada e o tempo de aplicação da carga).

4.3.1 - DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA

A microdureza dos vidros IGGd4 e IGGd8 foi medida através da técnica que utiliza um microindentador de diamante em forma de uma pirâmide de base quadrada, sendo o ângulo entre as faces opostas da ordem de 136° . Esta técnica consiste na denominada microdureza Vickers (H_V). A Figura 4.4 apresenta uma ilustração da geometria do indentador Vickers. O indentador aplica uma determinada carga produzindo impressões na superfície do vidro de uns poucos micrometros sob cargas que podem variar de 5 a 1.000 g, dependendo do equipamento.

Figura 4.4: Geometria do indentador para determinação da microdureza Vickers^[95].

A microdureza Vickers é calculada por^[95]:

$$H_V = \frac{2F \operatorname{sen}(\theta / 2)}{a^2} \quad (4.20)$$

onde F é a força em kg (igual a P na eq. 4.19), θ é o ângulo incluído da pirâmide de Vickers e a é a diagonal média em mm. Com $\theta = 136^\circ$, a equação (4.20) pode ser reescrita como:

$$H_V = \frac{1,8544 F}{a^2} \quad (\text{kgf} / \text{mm}^2) \quad (4.21)$$

Para a obtenção de H_V em unidades SI, observa-se que $1 \text{ kgf} / \text{mm}^2 = 9,81 \text{ MPa}$.

A preparação das amostras dos vidros IGGd4 e IGGd8 para os testes de microdureza consistiu basicamente no polimento mecânico de cada vidro até a lixa 4.000 (SiC, grãos de $3 \mu\text{m}$) e depois com alumina (Al_2O_3) $0,5 \mu\text{m}$. As medições de H_V foram realizadas em um durômetro Carl Zeiss equipado com um indentador Vickers, em ambiente com temperatura e umidade controladas. Nos ensaios foram aplicadas cargas de 20 a 60 g pelo tempo de 35 s e em cada amostra foram efetuadas pelo menos 10 indentações, seguindo-se a medição das duas diagonais de cada impressão (a_1 na Figura 4.4). A Tabela 4.4 apresenta os resultados de microdureza Vickers para os vidros testados sob a aplicação de diferentes cargas, bem como o valor médio de H_V . A Figura 4.5 mostra uma microfotografia de uma das indentações, efetuada em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão.

Tabela 4.4: Microdureza Vickers (H_V) dos vidros IGGd4 e IGGd8.

	Carga (g)	Diagonal (μm)	H_V (GPa)
Vidro IGGd4	20	13,2	2,1
	30	15,5	2,3
	40	17,7	2,3
	50	20,0	2,3
	60	21,0	2,5
			$H_V \rightarrow 2,3 \pm 0,1$
Vidro IGGd8	20	14,3	1,8
	30	17,4	1,8
	40	19,2	2,0
	50	20,4	2,2
	60	22,6	2,1
			$H_V \rightarrow 2,0 \pm 0,2$

Figura 4.5: Indentação Vickers no vidro IGGd4 fotografada em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão (carga aplicada = 160 g).

A análise dos dados de microdureza da Tabela 4.4 revela que as medidas de H_V para os vidros IGGd4 e IGGd8 são comparáveis àquela do vidro ZBLAN ($H_V = 2,2 \text{ GPa}$)^[5] e situam-se na faixa de valores normalmente atribuída aos vidros de fluoretos de metais pesados de variadas composições ($H_V = 1,99\text{-}2,94 \text{ GPa}$)^[48]. Em comparação a outros vidros à base de InF_3 , as amostras testadas têm microdurezas similares àsquelas relatadas por exemplo, para vidros do sistema ZnF_2 - SrF_2 - BaF_2 - CdF_2 - InF_3 ^[102], com H_V da ordem de $1,8\text{-}2,2 \text{ GPa}$. São entretanto mais resistentes à indentação do que os vidros de calcogenetos tais como aqueles das famílias Ge-Sb-As-Te ($H_V = 0,98\text{-}1,77 \text{ GPa}$)^[48] e Ge - As - Se ($H_V = 1,5 \text{ GPa}$)^[5]. Novamente em linha com as ligações químicas mais fracas observadas entre seus componentes, os vidros de fluoretos têm uma maior tendência à deformação plástica por indentação do que os vidros de óxidos, principalmente aqueles à base de silicatos. Assim, os valores de H_V da Tabela 4.4 representam cerca de 37% do valor da sílica vítrea ($H_V = 6,2 \text{ GPa}$)^[5] e aproximadamente 35% de H_V relatado para vidros aluminosilicatos ($H_V = 6,6 \text{ GPa}$)^[106] e borosilicatos ($H_V = 6,5 \text{ GPa}$)^[107]. Para vidros tipo cal-soda, a microdureza média está ao redor de $5,4 \text{ GPa}$, valor cerca de 57% mais elevado que os dados de H_V da Tabela 4.4.

4.4 - TENACIDADE À FRATURA

É bem conhecido o fato de que os vidros, particularmente aqueles à base de óxidos, são materiais bastante frágeis. O termo fragilidade está relacionado ao comportamento de fratura, sendo intimamente conectado à lei de Hooke: a fratura frágil ocorre em um certo ponto da linha elástica sem qualquer indicação ou desvio da linha reta de tensão-deformação (Figura 4.6, curva a). Por outro lado, um metal policristalino dúctil rompe após um significativo desvio da linearidade sob tensões

muito mais elevadas após uma certa deformação, a qual pode ser descrita como um fluxo plástico sob determinada tensão (Figura 4.6, curva b)^[96]. Este tipo de comportamento de fratura é chamado de tenacidade. Em termos gerais, a tenacidade é uma medida da habilidade do material em absorver energia até a fratura. A tenacidade à fratura (K_{IC}) pode ser considerada como uma das mais importantes propriedades dos materiais vítreos e cerâmicos estruturais, uma vez que constitui um parâmetro indicativo da resistência do material à fratura frágil quando uma trinca está presente, de acordo com a mecânica das fraturas^[95].

Figura 4.6: Linha reta de tensão-deformação (lei de Hooke) com fratura frágil de um vidro (curva a) e com fratura dúctil (tenacidade) de um metal (curva b)^[96].

Acreditava-se que o comportamento frágil dos vidros de óxidos era devido à sua estrutura desordenada, sem qualquer ordem à longas distâncias. Entretanto, quando os vidros metálicos de elevada ductibilidade foram descobertos, esta explicação não teve sustentação^[96]. A principal origem da ductibilidade de um material parece estar na presença de ligações metálicas, enquanto que a

fragilidade parece se originar de um caráter iônico e covalente das ligações ou na combinação de ambos e não (ou pelo menos não somente) na estrutura ordenada ou desordenada de um material.

4.4.1 - DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA

Estudos envolvendo a fratura por indentação em materiais frágeis mostram que o teste de indentação é uma técnica simples para caracterizar o comportamento à fratura de vidros e cerâmicas^[106-112]. Uma análise do problema da mecânica das fraturas produzidas por indentação foi desenvolvida e os padrões de microfratura em sólidos frágeis têm sido relacionados à carga de contato, em termos de parâmetros de materiais de referência. Isto tem permitido a obtenção de dados sobre a tenacidade à fratura através da técnica em questão.

Lawn e colaboradores^[108,113] mostraram que uma descrição completa de uma microfratura produzida por indentação envolve a iniciação e estágios de propagação por crescimento de uma trinca e que de acordo com o tipo de indentador, uma diversidade de trincas pode ser gerada na superfície de um material frágil como um vidro. A Figura 4.7 mostra uma ilustração esquemática das diversas morfologias de trincas produzidas por indentações.

Figura 4.7: Diferentes morfologias de trincas produzidas por indentações^[107]. (a) trinca cônica e trinca nucleante anelar associada (indentador esférico); (b) trincas radiais e impressão de contato associada e zona de deformação plástica; (c) trincas medianas; o círculo completo indica a extensão logo após iniciação e o círculo truncado a possível extensão da trinca com a aplicação continuada da carga; (d) trincas tipo "half-penny" e (e) trincas laterais.

Lawn e Fuller^[113] propuseram uma formulação simples para o estágio bem desenvolvido de uma fratura por indentação, permitindo as determinações da tenacidade à fratura, através de ensaios de indentação, as quais estão de acordo com outros métodos de análise daquele parâmetro. A extensão de traços superficiais de trincas bem desenvolvidas pode ser relacionada à carga de contato em termos da tenacidade à fratura por indentação (K_{IC}) através da relação^[108]:

$$K_{IC} = \frac{P}{\beta_o c^{3/2}} \quad (4.22)$$

onde P é a carga aplicada pelo indentador, c é a dimensão característica da trinca radial definida na Figura 4.8.

Figura 4.8: Esquema do padrão de deformação de indentação/fratura produzido por um indentador Vickers^[106].

O parâmetro β_o é uma constante geométrica complexa definida por^[108]:

$$\frac{1}{\beta_o} = A \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

sendo H a microdureza, E o módulo de Young e A uma constante de calibração experimental obtida da média dos dados de uma série de materiais de referência através da equação 4.24 que é a equação básica para a avaliação da tenacidade do material ($A = 0,016 \pm 0,004$ para vidros^[48,108]).

$$K_{IC} = A \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (4.24)$$

A equação (4.24) foi utilizada para o cálculo de K_{IC} dos vidros IGGd4 e IGGd8, após a medição das dimensões das trincas radiais (c na Figura 4.8) produzidas por indentações Vickers de acordo com o item 4.3.1. Neste caso foi aplicada uma carga de 160 g em cada ensaio, de modo a se obter trincas radiais bem desenvolvidas. Duas amostras de cada vidro foram testadas. A primeira foi polida mecânicamente conforme anteriormente descrito e a segunda recebeu também um polimento químico para eliminar os defeitos superficiais ainda presentes após o tratamento mecânico. Esta etapa foi efetuada de acordo com o método proposto por Schneider et al.^[114] para vidros à base de ZrF_4 e utilizado com sucesso em vidros à base de fluoreto de índio do tipo BIG por Fogret^[115]. O vidro é imerso durante um período entre 10 e 20 minutos em uma solução aquosa molar de ácido clorídrico (HCl) contendo 0,4 moles/L de oxicloreto de zirconila octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), sob agitação constante. A amostra recebe então lavagens sucessivas com água e propanol e é secada com ar comprimido.

A Tabela 4.5 mostra os dados de K_{IC} , além dos comprimentos médios das trincas radiais e valores de H_V e E . Além disso, são apresentados dados de K_{IC} para outros vidros de fluoretos e óxidos, para efeito de comparação com os vidros fluoroindatos deste trabalho. As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam microfotografias obtidas em microscópio óptico de uma série de indentações e os diferentes padrões de trincas produzidos.

Tabela 4.5: Dados de tenacidade à fratura por indentação(K_{IC}) calculados a partir do comprimento médio das trincas radiais (c), da microdureza Vickers (H_V) e do módulo de Young (E). São também listados valores de K_{IC} para outros vidros de fluoretos e de óxidos relatados na literatura.

Vidro	c (μm)	H_V (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
IGGd4		$2,3 \pm 0,1$	52 ± 2	
Polimento mecânico	44 ± 7			$0,42 \pm 0,07$
Polimento químico	45 ± 7			$0,43 \pm 0,09$
IGGd8		$2,0 \pm 0,2$	52 ± 7	
Polimento mecânico	44 ± 6			$0,43 \pm 0,08$
Polimento químico	48 ± 6			$0,42 \pm 0,09$
Outros HMFG^[6]:				
ZBLAN				0,34
ZBL				0,25
ZBLA				0,31
HBL				0,27
ZBYbTh				0,32
Vidros de óxidos^[105]:				
v-SiO₂				0,74-0,81
Soda-cal				0,72-0,82
Borosilicatos				0,75-0,82
Aluminosilicatos				0,85-0,96
Silicato de Pb				0,62-0,73

Figura 4.9: Indentações Vickers no vidro IGGd4 e trincas resultantes fotografadas em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão (carga aplicada = 160 g).

Figura 4.10: Indentações Vickers no vidro IGGd8 e trincas resultantes fotografadas em microscópio óptico em transmissão (carga aplicada = 160 g).

Figura 4.11: Indentações Vickers nos vidros IGGd4 (a) e IGGd8 (b) e trincas resultantes fotografadas em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão carga aplicada = 160 g).

A observação das microfotografias das Figuras 4.9 a 4.11 mostra que a utilização do indentador de diamante tipo Vickers, conduziu à geração de uma impressão plástica permanente na superfície dos vidros e o primeiro padrão de trincas identificado é o de trincas radiais que foram produzidas paralelas ao eixo de aplicação da carga, emanando dos vértices da impressão plástica (de um canto do indentador), permanecendo próximas da superfície. Isto é ilustrado, por exemplo, pela Figura 4.9a, estando de acordo com o modelo da Figura 4.7b. Trincas laterais também surgiram abaixo da região de deformação, correndo paralelas a superfície e têm forma circular (Figura 4.9b) à semelhança do padrão ilustrado pela Figura 4.7e. Variações das trincas radiais e laterais foram também observadas em algumas indentações. Na Figura 4.11a percebe-se uma trinca radial secundária adjacente ao canto da indentação e que se propaga no material ao redor. Na figura 4.11b observa-se um padrão de trinca que constitui uma variação de uma trinca lateral. É a chamada trinca lateral "rasa", originada na borda da impressão de contato e propaga-se no material quase paralelamente à superfície e limitada por uma trinca radial secundária. Nas Figuras 4.11a e 4.11b as microfotografias obtidas em microscópio óptico com luz polarizada em transmissão mostram regiões ao redor da impressão com cores diferenciadas, conforme destacado na Figura 4.11b. Tais regiões relacionam-se aos campos de tensão originados após as indentações, os quais não foram completamente relaxados, e causam birrefringência no vidro.

Os padrões de trincas observados nos vidros deste trabalho e anteriormente descritos são semelhantes àqueles relatados para vidros do tipo sílica-cal-soda, os mais estudados neste aspecto visto sua disponibilidade, boa transparência e baixo custo^[107]. O comportamento geral dos vidros aqui testados mostrou que o desenvolvimento total das trincas ocorre após a remoção da carga aplicada pelo indentador. Isto deve-se ao fato de que com cargas baixas, nada pode ocorrer durante o ciclo de indentação. Durante o descarregamento entretanto, o campo

elástico de compressão na região superficial diminui, deixando um campo de tensão residual que pode causar a nucleação de trincas radiais. Com cargas maiores, a retração gradual da zona de compressão devida à recuperação elástica aproxima o campo de tensão residual das linhas de falha por cisalhamento. Logo, com o descarregamento trincas laterais circulares originam-se na base da região de deformação plástica em adição às trincas radiais. Deve-se enfatizar entretanto, que os tipos de trincas produzidos em um dado evento de indentação dependem do material, do indentador usado, das condições ambientais e da carga máxima aplicada. Assim, alguns ou todos os sistemas de trincas ilustrados na Figura 4.6 podem estar presentes de acordo com as diferentes combinações das variáveis anteriormente citadas. Ressalta-se também que os dados de tenacidade à fratura e os padrões de trincas produzidas por indentação das Figuras 4.9 a 4.11 constituem dados originais para vidros de fluoreto de índio.

A Tabela 4.6 apresenta valores de tenacidade à fratura por indentação (K_{IC}) de diferentes vidros reportados na literatura científica.

Tabela 4.6: Dados de tenacidade à fratura por indentação (K_{IC}) para vidros de diferentes composições relatados na literatura científica.

Vidro	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Ref.
Cal-soda	0,72 - 0,82	[105,108,111]
Aluminosilicatos	0,85 - 0,96	[105,188]
Sílica fundida	0,74 - 0,81	[5,105,111]
Borosilicatos	0,75 - 0,82	[105,111]
ZBLAN	0,34	[5]
Outros fluorozirconatos	0,22 - 0,25	[5,116]
Ge ₂₂ -As ₁₂ -Se ₆₅	0,20	[5]

Uma comparação dos dados de K_{IC} da Tabela 4.5 com os valores de tenacidade à fratura da Tabela 4.6 indica que os vidros fluorindatos testados têm menor resistência à fratura do que os vidros à base de óxidos, o que não é surpresa visto a já comentada natureza das ligações químicas presentes nos materiais vítreos com matrizes de fluoretos metálicos. Entretanto percebe-se que os vidros IGGd4 e IGGd8 têm maior tenacidade à fratura do que os vidros fluorozirconatos mais simples (a exemplo do ZBLA) e mesmo do que o vidro ZBLAN. Uma análise empregando critérios tais como o da força de ligação de Baldwin e Mackenzie^[64] ou da força iônica (ou força de campo) de Poulain^[66] descritos na seção 2.2.2.1 não explica a maior resistência desses vidros em relação ao ZBLAN. Provavelmente, além dos aspectos ligados à composição química e forças de ligação, parâmetros estruturais ainda não completamente esclarecidos nos vidros de fluoretos de metais pesados sejam responsáveis pelo comportamento experimental observado.

À semelhança do observado na determinação da microdureza, percebe-se pelos valores de K_{IC} da Tabela 4.5 que as amostras polidas mecanicamente e aquelas que receberam um tratamento químico adicional apresentaram tenacidades à fratura similares. Isto é uma indicação de que para o vidro "*bulk*", o polimento químico parece não influir nesta propriedade específica. Entretanto a otimização das superfícies vítreas é indispensável para a produção de fibras ópticas de qualidade e isentas de defeitos que possam conduzir a perdas óticas indesejáveis.

4.5 - VISCOSIDADE

As aplicações potenciais dos vidros de fluoretos de metais pesados incluem fibras ópticas de baixas perdas para uso no infravermelho e como hospedeiros para dispositivos ativos a exemplo dos amplificadores. Entretanto, dificuldades têm sido encontradas no desenvolvimento de fibras ópticas^[117] e o sucesso na sua

fabricação depende da estabilidade do vidro, a qual por sua vez é uma função da viscosidade do líquido formador e de fatores termodinâmicos que governam a nucleação cristalina.

A viscosidade dos líquidos e dos vidros de fluoretos, ao contrário daquela da sílica, tem um comportamento não-Arrheniano e diminui muito rapidamente à medida que a temperatura aumenta^[10,11]. Isto promove o crescimento de microcristais durante o processo de produção de fibras ópticas, os quais conduzem à perdas por espalhamento e outras perdas nas fibras resultantes^[118]. Desta forma, o conhecimento do comportamento viscoso de um vidro é necessário para o controle dos parâmetros do "puxamento" das fibras. Neste trabalho são relatados os resultados obtidos na medição da viscosidade na região de baixa temperatura do vidro IGGd4.

4.5.1- DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

A viscosidade (η) do vidro IGGd4 foi medida em um analisador termomecânico pela técnica de placas paralelas previamente descrita na literatura^[48]. A Figura 4.12 contém um diagrama esquemático da montagem utilizada para a determinação de η (montagem efetuada no Laboratório de Materiais Fotônicos da Universidade de Rennes, França). Uma amostra com 10 mm de diâmetro e espessura de 3 mm foi ensaiada entre 310-352 °C. Após a aplicação de uma carga apropriada na amostra, a temperatura do forno é elevada e as taxas de deformação do espécime são medidas com um transformador diferencial variável linear - LVDT (da nomenclatura inglesa *Linear Variable Differential Transformer*) em função da carga aplicada e da temperatura. Os dados gerados no experimento são registrados em um computador para determinação posterior da relação

viscosidade-temperatura. A Tabela 4.7 apresenta os dados experimentais de viscosidade resultantes.

Figura 4.12: Diagrama esquemático da montagem usada na determinação da viscosidade pela técnica das placas paralelas.

Tabela 4.7: Dados experimentais de viscosidade (η) para o vidro IGGd4.

$(10^3/T) (K^{-1})$	$\log \eta (P)$	$(10^3/T) (K^{-1})$	$\log \eta (P)$
1,692	10,32	1,626	8,64
1,686	10,15	1,621	8,46
1,681	9,99	1,616	8,27
1,675	9,85	1,61	8,08
1,669	9,7	1,605	7,87
1,664	9,57	1,6	7,64
1,658	9,46	1,595	7,4
1,653	9,36	1,59	7,17
1,647	9,25	1,585	7,01
1,642	9,11	1,58	6,9
1,637	8,96	1,575	6,79
1,631	8,81		

A variação da viscosidade em função da temperatura (T) pode ser representada, dentro de uma faixa limitada de T , por uma equação do tipo Arrhenius que postula a energia de ativação para o fluxo viscoso (E_η) que é típica de processos cinéticos simples:

$$\eta = \eta_o \exp(E_\eta / RT) \quad (4.25)$$

onde η_o é uma constante, T é a temperatura em graus Kelvin e R é a constante dos gases. A Figura 4.13 apresenta um diagrama de $\log \eta$ em função de $1/T$, construído com os dados da Tabela 4.7. A linha reta resultante do ajuste linear dos pontos experimentais pode também ser observada. A partir do valor da sua inclinação (E_η/R) pode-se calcular o valor da energia de ativação para o fluxo viscoso. Para o vidro IGGd4, E_η é da ordem de 254 kJ/mol.

Figura 4.13: Diagrama de $\log \eta$ - $1/T$ para o vidro IGGd4 na região de baixa temperatura.

A faixa de variação da viscosidade em função da temperatura ilustrada pela curva da figura 4.13 parece ser adequadamente descrita por uma expressão do tipo Arrhenius. Em adição, assemelha-se à evolução da viscosidade dos vidros fluoroindatos do tipo BIG determinada na mesma faixa de temperatura e com a mesma técnica^[119]. Uma tentativa de ajustar-se os dados experimentais ao modelo de Fulcher^[120] ($\log \eta = A + (B/T - T_0)$), a equação de três parâmetros mais acurada para a viscosidade, não obteve sucesso pois o cálculo das constantes A, B e T_0 conduziu a resultados irreais. Esta equação aplica-se bem à curva de viscosidade total incluindo altas e baixas temperaturas. Contudo, não é adequada para prever adequadamente o valor de η em temperaturas próximas de T_g ^[5,121]. Em um teste experimental preliminar efetuado com o vidro IGGd4 sugeriu-se uma possível faixa de temperatura para o puxamento de fibras entre 290-420 °C, o que corresponde, de acordo com a aplicação de tais valores na equação de ajuste linear da figura 4.13, a uma região de viscosidade de 10^5 - 10^7 P.

A curva da figura 4.13 apresenta um ligeiro desvio entre 352 °C ($\eta = 10^7$ P) e 328 °C ($\eta = 10^9$ P). Isto pode ser devido ao fato de que a amostra ensaiada não tinha suas faces rigorosamente paralelas. Uma outra hipótese seria de que uma mudança de fase (uma cristalização superficial por exemplo) ocorre à medida que a temperatura se aproxima de T_g , influenciando o comportamento da viscosidade. Também os efeitos da abrupta mudança das propriedades de um líquido na região de transição vítrea poderiam ser considerados como uma possível causa para o desvio em questão, a exemplo de uma relaxação estrutural. A presença de duas fases vítreas com diferentes comportamentos viscosos poderia igualmente responder pelos dados experimentais discutidos. Na verdade, a variação da viscosidade com a temperatura é bastante grande para os vidros de fluoretos de metais pesados. Como a viscosidade depende de toda a história térmica do vidro

dentro da região de transição vítrea, várias causas poderiam induzir o comportamento observado.

Frequentemente afirma-se que T_g é um ponto isoviscoso da ordem de $\sim 10^{13}$ P (10^{12} Pa.s)^[5], qualquer que seja o vidro ou sua composição química. Utilizando-se novamente a relação de ajuste da curva da figura 4.13 com $\eta = 10^{13}$ P, o valor de T_g calculado para o vidro aqui investigado seria de 291 °C, enquanto que o valor determinado através de DSC foi de 313 °C, o que corresponderia a uma viscosidade de 10^{12} P. Percebe-se que a relação viscosidade-temperatura de transição vítrea é ambígua e o valor de 10^{13} P em T_g ainda deve ser confirmado para muitos vidros. Estudos efetuados por Matusita et al^[122] com vidros do sistema ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 mostram que a viscosidade em T_g aumenta gradualmente à medida que a velocidade de aquecimento do vidro diminui. Os mesmos resultados foram obtidos por Koide et al^[123] para vidros dos sistemas ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 - GdF_3 e ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 - YF_3 e os autores sugerem desta forma que o valor de η na temperatura de transição vítrea a uma taxa de aquecimento zero é da ordem de 10^{13} P. Como a temperatura de transição vítrea determinada por DSC depende da taxa de aquecimento, a viscosidade obtida em T_g é assim sempre menor do que 10^{13} P, a exemplo do valor calculado neste trabalho. Especificamente em uma taxa de aquecimento elevada, as curvas de análise térmica são influenciadas por vários fatores tais como o volume e a condutividade térmica da amostra e portanto o valor de T_g determinado na velocidade de aquecimento mais rápida não pode ser uma indicação de $\eta = 10^{13}$ P.

Em relação ao dado de energia de ativação para o fluxo viscoso calculada para o vidro IGGd4, verifica-se que é um valor mais baixo do que aquele relatado para diversos vidros fluorozirconatos (490-850 kJ/mol)^[10,124]. Para o vidro ZBLAN, E_η é da ordem de 780 kJ/mol^[5]. Para vidros fluoroindatos tipo BIG são reportados valores de E_η entre 472-644 kJ/mol. A baixa energia de ativação para o fluxo

viscoso do vidro IGGd4 sugere uma boa estabilidade frente ao fenômeno de devitrificação, assumindo-se novamente existir uma correlação entre E_η , a energia de cristalização e a diferença ($T_x - T_g$) conforme discutido na seção 2.3. Esta correlação pode ser usada para a obtenção da melhor faixa de composição na formulação de vidros complexos.

4.6 - CONCLUSÃO

O estudo das propriedades elásticas dos vidros IGGd4 e IGGd8 revelou que os mesmos têm comportamento elástico comparável aos vidros de fluoretos de metais pesados de várias composições. Igualmente a resistência à deformação plástica expressa pela microdureza Vickers mostrou ser similar àquela relatada para diversos HMFG. No caso da tenacidade à fratura determinada por indentação verificou-se que os vidros fluoroindatos apresentam um melhor comportamento do que os fluorozirconatos, a exemplo do vidro ZBLAN. Em concordância com a natureza mais fraca das ligações químicas presentes nos vidros de fluoretos, as várias constantes elásticas e a microdureza dos vidros estudados neste trabalho são inferiores às aquelas normalmente relatadas para os vidros de óxidos clássicos conforme previsto. No que diz respeito à viscosidade medida na faixa de baixa temperatura, sua variação em função de T parece obedecer uma equação tipo Arrhenius. A energia de ativação para o fluxo viscoso do vidro IGGd4 é considerada baixa em comparação com outros vidros de fluoretos, tanto da família dos fluorozirconatos como algumas composições à base de fluoreto de índio. Isto sugere uma boa estabilidade frente a devitrificação, consideração feita à luz da possível relação existente entre as energias para o fluxo viscoso e para a cristalização de um vidro.

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS FLUOROINDATOS DOPADOS COM ÍONS Nd^{+3} e Mn^{+2}

5.1 - INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de dispositivos ópticos integrados tem motivado a pesquisa na área de fabricação e estudo das fibras ópticas ativas. Bons exemplos do avanço neste campo são os guias de onda planos e os amplificadores ópticos à fibra de vidro dopado com elementos de terras raras (TR)^[125-128]. Neste aspecto, as propriedades ópticas ativas dos vidros de fluoretos de metais pesados têm gerado um grande interesse pois além dos diversos aspectos marcantes previamente abordados neste trabalho, apresentam uma atraente habilidade em receber facilmente íons de TR ativos^[129]. Muitos estudos enfocam as fibras de vidros fluorozirconatos dopados com íons neodímio (Nd^{+3}), visto seu potencial para amplificação óptica na janela de telecomunicação ao redor de $1,3 \mu\text{m}$ ^[130-134]. O Nd^{+3} é considerado um dos íons mais interessantes para aplicações em fotoluminescência. Os espectros de emissão são caracterizados por linhas intensas na região de $1,05$ e $1,35 \mu\text{m}$ atribuídas à transição a partir do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ que pode ser populado facilmente a partir do estado fundamental. Os espectros de

absorção são muito ricos apresentando várias bandas (vide por exemplo a Figura 5.6). A transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ que ocorre na região de 800 nm é particularmente interessante devido a existência de lasers de diodo emitindo nesta faixa de comprimentos de onda. De fato, lasers compactos excitados por diodos na região de 867 nm com até 10 W de potência são fabricados atualmente. Apesar disso, o bombeio por lâmpada de xenônio (Xe) cuja emissão se estende desde o UV até o IV ainda é amplamente utilizado em lasers comerciais.

As propriedades de absorção do neodímio (III) presente em uma matriz vítrea podem ser melhoradas pela incorporação de um íon sensibilizador que absorve energia do bombeio e a transfere para o íon Nd^{+3} , o qual subsequentemente fluoresce. Os íons dos metais de transição geralmente apresentam maiores forças de oscilador do que as TR e podem desta forma absorver mais a energia incidente, sendo assim adequados para aplicação em processos de transferência de energia^[135]. Os íons da primeira série de transição, os chamados íons 3d, são muito sensíveis à força do campo cristalino e portanto ao ambiente local. Isto naturalmente influencia o comportamento espectroscópico desses íons conforme os famosos diagramas de Tanabe e Sugano^[136]. Os espectros de absorção dos metais de transição 3d têm sido muito estudados em vidros fluorozirconatos^[137-141]. Investigações prévias mostram que estes íons (Cr^{+3} , Fe^{+3} , V^{+3} , Mn^{+2} , etc.) podem ocupar um ambiente octaédrico em vidros fluorozirconatos, cujos campos cristalinos têm intensidades variando de baixa a média^[75]. Devido à posição em energia de seus estados eletrônicos, os íons Mn^{+2} são frequentemente utilizados como sensibilizadores para a luminescência de terras raras, a exemplo de um sistema de bombeio para transferência de energia para íons Nd^{+3} de modo a aumentar a eficiência de emissão a partir do estado $^4F_{3/2}$. Também o íon cromo (Cr^{+3}) está entre os íons ativos mais importantes em espectroscopia como um eficiente sistema de bombeio para aplicações em

transferência de energia. Entretanto, para este elemento a transferência de energia só é eficiente à baixa temperatura enquanto que a emissão ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ do manganês(II) pode ser observada à temperatura ambiente, tornando o processo de sensibilização possível nesta temperatura^[75]. Além disso, outra vantagem do uso dos íons Mn^{+2} é que os vidros de fluoretos podem ser dopados com altas concentrações de manganês.

As propriedades espectroscópicas e de fluorescência dos íons Nd^{+3} têm sido investigadas também em vidros à base de LnF_3 já que sua capacidade de transmissão no infravermelho atinge comprimentos de onda mais longos do que outros vidros de fluoretos. No que diz respeito à eficiência quântica de emissão, estes vidros mostram taxas de emissão multifonon mais baixas do que aquelas relatadas para os fluorozirconatos^[142-143]. Desta forma, o objetivo desta etapa do trabalho é a otimização das propriedades de emissão de vidros fluorindatos dopados com Nd^{+3} , através do aumento das seções de absorção ao longo de toda a região visível do espectro eletromagnético. Este aumento pode ser atingido pela codopagem dos vidros com íons Mn^{+2} . Os processos de transferência de energia $Mn \rightarrow Nd$ à temperatura ambiente, as intensidades das transições f-f do Nd^{+3} e as propriedades de emissão foram enfatizadas em relação às variações de concentração dos íons Nd^{+3} e Mn^{+2} .

5.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a investigação das propriedades espectroscópicas dos vidros fluorindatos deste trabalho, a matriz IGGd4 foi selecionada e modificada para a incorporação dos íons Nd^{+3} e Mn^{+2} em forma de fluoretos (NdF_3 e MnF_2 respectivamente), desta feita sem a inclusão do elemento de terra rara gadolínio

(Gd). As diferentes composições estudadas estão na Tabela 5.1, as quais foram preparadas de acordo com a técnica descrita no item 2.2.1. A tabela 5.2 inclui as temperaturas características de transformação T_g , T_x e T_p , bem como o parâmetro de estabilidade (T_x-T_g) para as composições da Tabela 5.1. A Tabela 5.3 contém os dados de densidade e índice de refração para os vidros dopados com Nd^{+3} e Mn^{+2} .

As medições de absorção óptica foram efetuadas em um espectrofotômetro de duplo feixe (Cary 17 D/OLIS). Os sinais de emissão foram medidos por um sistema de detecção em uma geometria perpendicular através da técnica "lock-in". A luz do bombeio de excitação foi fornecida por uma lâmpada de xenônio (Xe) de 300 W de potência, modulada por um "chopper" em 100 Hz e discriminada por um monocromador de 0,25 m (Kratos). A emissão na região do visível foi detectada por um tubo fotomultiplicador (EMI 9558) e para a região do IV foi utilizado um detetor InSb. Um laser de corante (*dye-laser*) bombeado por laser de nitrogênio com pulsos de 10 ns de duração e um dispositivo para processamento do sinal (*boxcar averager*) foram empregados nas medições do tempo de vida.

Tabela 5.1: Composições (moles %) contendo Nd^{+3} e Mn^{+2} preparadas para o estudo de propriedades espectroscópicas.

Vidro	ZnF ₂	BaF ₂	SrF ₂	NaF	InF ₃	GaF ₃	NdF ₃	MnF ₂
INd1	19,92	15,91	19,92	1,91	33,92	7,92	0,5	-
INd2	19,76	15,66	19,67	1,66	33,67	7,67	2,0	-
IMnNd1	19,75	15,75	19,75	1,75	33,75	7,75	0,5	1,0
IMnNd2	19,10	15,10	19,10	1,00	33,10	7,10	0,5	5,0
IMnNd3	18,25	14,00	18,25	1,00	32,00	6,00	0,5	10,0
IMnNd4	19,50	14,50	19,50	1,50	33,50	7,50	2,0	1,0
IMnNd5	18,83	14,83	18,83	0,85	32,83	6,83	2,0	5,0
IMnNd6	18,0	12,0	18,0	2,0	32,0	6,0	2,0	10,0
IMn1	20,0	13,0	20,0	2,0	20,0	20,0	-	5,0
IMn2	20,0	8,0	20,0	2,0	20,0	20,0	-	10,0

Tabela 5.2: Temperaturas características T_g , T_x e T_p e parâmetro de estabilidade (T_x-T_g) para os vidros da tabela 5.1.

Vidro	$T_g \pm 2$ (°C)	$T_x \pm 1$ (°C)	$T_p \pm 1$ (°C)	$T_x-T_g \pm 1$ (°C)
INd1	305	415	444	110
INd2	311	428	484	117
IMnNd1	310	419	431	109
IMnNd2	303	406	424	103
IMnNd3	299	411	425	112
IMnNd4	308	418	437	110
IMnNd5	306	417	431	111
IMnNd6	305	427	437	122
IMn1	313	414	419	101
IMn2	312	401	413	89

Tabela 5.3: Densidade (ρ) e índice de refração (linha -D do sódio, $\lambda = 589,3$ nm) para os vidros dopados com Nd^{+3} e Mn^{+2} .

Vidro	$\rho \pm 0,01$ (g.cm ⁻³)	$n_D \pm 0,001$
INd1	4,91	1,488
INd2	4,94	1,492
IMnNd1	4,90	1,493
IMnNd2	4,84	1,490
IMnNd3	4,78	1,494
IMnNd4	4,84	1,492
IMnNd5	4,94	1,496
IMnNd6	4,93	1,488
IMn1	4,78	1,478
IMn2	4,72	1,479

5.3 - ESPECTROSCOPIA DO ÍON Mn^{+2}

Os metais de transição, a exemplo do manganês (Mn), ocorrem após o elemento cálcio (número atômico 40) no quarto período da tabela periódica quando a camada 3d está sendo preenchida. Nos sólidos iônicos tais elementos perdem os elétrons 4s externos e possivelmente alguns elétrons 3d na formação de ligações iônicas. Suas configurações eletrônicas são $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^n$, onde $n < 10$ e as transições eletrônicas entre os estados originadas destas configurações ocorrem na região do visível do espectro eletromagnético. Os elétrons 3d interagem fortemente com o campo elétrico dos íons vizinhos e em consequência os efeitos associados do campo cristalino são mais fortes do que aqueles experimentados pelos íons dos elementos de terras raras^[144], nos quais os elétrons 4f são protegidos da interação com os vizinhos pelos elétrons mais externos 5s e 5p.

O íon Mn^{+2} apresenta a configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^5$. Em sólidos (cristais e vidros) este íon apresenta bandas largas de absorção na região do azul (465-482 nm) e bandas de emissão ao redor de 580 nm as quais são dependentes do campo cristalino. Tais propriedades tornam o manganês (II) um íon que pode ser utilizado para sensibilizar materiais dopados com íons de terras raras através de excitação com lâmpadas^[135,145].

O Mn(II) não tem estados excitados da configuração $3d^5$ com o mesmo número quântico de spin $S = 5/2$ do estado fundamental, conforme ilustra o diagrama de Tanabe-Sugano da figura 5.1 Isto implica que as transições a partir do nível fundamental 6A_1 em campo fraco são proibidas pela regra de multiplicidade de spin^[144-146]. Em consequência, as bandas de absorção do íon Mn^{+2} são em geral extremamente fracas.

Figura 5.1: Diagrama dos níveis de energia para o sistema $3d^5$ em um campo cristalino octaédrico (Diagrama de Tanabe-Sugano)^[144].

Em sistemas concentrados, a exemplo do fluoreto de manganês com estrutura do rutilo (TiO_2), cada íon Mn^{+2} é circundado por 6 íons F^- equidistantes mas, conforme mostra a Figura 5.2, os ângulos entre algumas das ligações adjacentes Mn-F não têm ângulos retos e a simetria resultante no sítio Mn^{+2} é D_{2h} (planar quadrada). Este campo cristalino tem um componente maior de simetria octaédrica e um componente menor de simetria ortorrômbica^[144].

Figura 5.2: Arranjo de íons fluor (F^-) ao redor de íons manganês (Mn^{+2}) no fluoreto de manganês. A simetria é reduzida da octaédrica devido ao desvio dos ângulos de ligação de 90° no plano indicado na figura^[144].

Uma boa caracterização dos níveis excitados do manganês (II) pode ser efetuada através da monitoração da emissão em 580 nm (transição ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) à temperatura ambiente, pois os espectros de excitação são muito mais sensíveis do que os de absorção. Um espectro de excitação do íon Mn^{+2} no vidro IMn2 é apresentado a título de exemplo na Figura 5.3.

Figura 5.3: Espectro de excitação do íon Mn^{+2} no vidro IMn2 (dopado com 10 moles % de Mn).

O espectro da Figura 5.3 é concordante com aqueles obtidos por Suzuki et al^[137] para o íon Mn⁺² em um cristal de fluoreto de magnésio (MgF₂) ou em um vidro tipo ZBLA (ZrF₄ - BaF₂ - LaF₃ - AlF₃), os quais foram utilizados como referência para atribuir-se as transições relativas às diferentes bandas observadas no espectro da Figura 5.3. Para a identificação dos níveis de energia do íon Mn⁺² na matriz IMn2, assumiu-se uma simetria octaédrica embora, conforme anteriormente discutido, a simetria dos sítios seja ligeiramente diferente. A Tabela 5.4 contém os valores experimentais das energias de transição obtidas a partir dos espectros de excitação da Figura 5.3 para o vidro IMn2. Para efeito de comparação são também incluídos os valores para o MgF₂ cristalino e a matriz vítrea ZBLA^[137], além, do vidro BIZYT (BaF₂ - InF₃ - ZnF₂ - YF₃ - ThF₄)^[147].

Tabela 5.4: Energia das transições observadas para o íon Mn⁺² no vidro IMn2, no MgF₂ (cristal)^[137] e nos vidros ZBLA^[137] e BIZYT^[147].

Transição	Energia (cm ⁻¹)			
	Vidro IMn2	MgF ₂ ^(a)	ZBLA ^(b)	BIZYT ^(c)
⁶ A ₁ (S) → ⁴ T ₁ (G)	21.141	18.690	21.070	21.186
→ ⁴ T ₂ (G)	23.809	23.200	23.660	23.670
→ ⁴ A ₁ , ⁴ E (G)	25.201	25.580	25.030	25.000
→ ⁴ T ₂ (D)	29.155	28.490	28.740	28.653
→ ⁴ E (D)	30.120	30.670	29.980	29.762

Emissões em ^(a) 16.840 cm⁻¹, ^(b) 17.450 cm⁻¹ e ^(c) 17.606 cm⁻¹.

Nota-se da Tabela 5.4 que o comportamento do íon Mn⁺² observado na matriz IMn2 é comparável àqueles relatados para os vidros ZBLA e BIZYT. Além disso, percebe-se também que algumas transições ocorrem em energias mais elevadas

em relação aos cristais de MgF_2 . Isto é provavelmente devido à menor intensidade do campo cristalino no vidro em comparação ao cristal.

O espectro de emissão do íon Mn^{+2} no vidro IMn2 dopado com 10 moles % de Mn mostrado na Figura 5.4 foi obtido pela excitação com um laser à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi 426 nm. Observa-se em tal espectro uma banda vibrônica larga que corresponde à transição a partir do primeiro nível excitado 4T_1 em direção ao nível fundamental 6A_1 . Verificou-se ainda que o tempo de vida da transição é da ordem de 10 ms, conforme discutido mais detalhadamente no item 5.5.

Figura 5.4: Espectro de emissão do íon Mn^{+2} no vidros IMn2 obtido à temperatura ambiente.

5.4 - ESPECTROSCOPIA DO ÍON Nd^{+3} E CÁLCULOS DE JUDD-OFELT

No quinto período da tabela periódica após o lantânio (número atômico 57) acontece o preenchimento da camada 4f, do elemento cério com configuração externa $5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$, até o itérbio com configuração $5s^2 5p^6 4f^{13} 5d^1 6s^2$. Estes são os elementos lantanídeos ou terras raras que podem ocorrer em sólidos iônicos como íons com cargas duplas ou triplas^[144]. Todos os vidros para laser (em forma de blocos ou fibras) têm utilizado os lantanídeos trivalentes como íons ativos^[148]. Nestes íons, todos os elétrons 5d e 6s são removidos e a camada 4f é preenchida parcialmente. Os diversos níveis de energia $4f^n$ não preenchidos, entre os quais transições radiativas podem ocorrer, cobrem uma gama de energias da ordem de 40.000 cm^{-1} ^[144]. Os elétrons 4f opticamente ativos dos elementos TR são blindados pelos elétrons externos 5s e 5p e como resultado, os elétrons 4f opticamente ativos em sólidos iônicos não são fortemente afetados pelos ligantes vizinhos. Assim, os comprimentos de onda de fluorescência e absorção são menos dependentes dos campos elétricos externos do que os íons dos elementos de transição, os quais não experimentam uma blindagem eletrônica similar^[44,144].

Um dos íons ativos de TR mais usados em laser é o neodímio (Nd^{+3}). O primeiro relato de um vidro de sílica dopado com Nd^{+3} para laser foi feito em 1962^[149] e desde então novos tipos de vidros para laser com neodímio têm surgido. Com configuração $[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$, o neodímio (III) através de suas transições entre os níveis $^4F_{3/2}$ e $^4I_{13/2}$ é um candidato em potencial para amplificação óptica em $1,3 \mu\text{m}$, de grande interesse nas telecomunicações^[130-134,150]. Um diagrama energético simplificado do íon Nd^{+3} é mostrado na Figura 5.5.

Figura 5.5: Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{+3} [119].

A dificuldade na obtenção de ganho em 1,3-1,4 μm com fibras de vidro de sílica dopado com Nd^{+3} tem sido apontada como um fator limitante no emprego desse íon com tal finalidade^[130-133]. Isto é explicado pela interação entre o íon e a matriz vítrea, isto é, a existência da denominada transição de absorção do estado excitado, ESA (da nomenclatura inglesa *Excited Absorption State*) de $^4\text{F}_{3/2}$ para $^4\text{G}_{7/2}$ (vide Figura 5.5) a qual ocorre em 1,3 μm . Assim, após considerar os efeitos dessa transição, uma fibra de vidro de fluoretos de metais pesados é preferível para o vidro hospedeiro do íon ativo pois apresentam uma menor probabilidade da ocorrência do fenômeno de ESA^[151]. A Figura 5.6 apresenta um espectro de absorção do neodímio (III) no vidro INd1 contendo 0,5 moles % de neodímio, obtido a temperatura ambiente, incluindo a identificação dos níveis de energia excitados.

Figura 5.6: Espectro de absorção do íon Nd^{+3} no vidro INd1 dopado com 0,5 moles % de neodímio.

5.4.1. - CÁLCULOS DE JUDD-OFELT

Judd^[152] e Ofelt^[153] desenvolveram uma teoria que permite o cálculo das probabilidades das transições radiativas dos íons de TR em qualquer ambiente. As fórmulas e dados essenciais são apresentados no anexo C. De acordo com esta teoria das transições f-f, os chamados parâmetros de intensidade Ω_λ (característicos da combinação material - terra rara) podem ser determinados experimentalmente através dos espectros de absorção e dos índices de refração dos materiais hospedeiros. A partir de tais parâmetros, diversas propriedades ópticas importantes como as forças de oscilador, as probabilidades de transições radiativas e os coeficientes de emissão espontânea podem ser avaliados. As transições dipolares elétricas têm forças de oscilador da ordem do 10^{-6} (adimensional) para os íons de terras raras (são as transições ditas forçadas). As

transições dipolares magnéticas são muito menos intensas e as forças de oscilador são da ordem de 10^{-8} [119]. No caso do íon Nd^{+3} , a grande maioria das transições observadas entre estados eletrônicos é o resultado de interações do tipo dipolo elétrico, com exceção da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ que apresenta um caráter magnético não desprezível.

A partir de um espectro de absorção como aquele ilustrado na Figura 5.6 e as equações do anexo C, foram obtidas as forças de oscilador experimental (f_{exp}) e calculada (f_{calc}), além dos parâmetros de intensidade (Ω_λ) resultantes do ajuste de mínimos quadrados dos valores de f_{exp} . A Tabela 5.5 inclui os valores de Ω_λ , f_{exp} e f_{calc} . São também listados os estados excitados e os comprimentos de onda médios correspondentes tomados como os baricentros das bandas de absorção. A título de ilustração, os parâmetros de intensidade Ω_λ para o íon Nd^{+3} em outras matrizes vítreas (à base de fluoretos metálicos) e cristalinas são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.5: Forças de oscilador e parâmetros de intensidade (Ω_λ) para o íon Nd^{+3} no vidro fluoroindato INd1.

Transição	λ (nm)	f_{exp} ($\times 10^{-8}$)	f_{calc} ($\times 10^{-8}$)	Dif. ($\times 10^{-8}$)
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	867	139	123	+16
$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	796	541	709	-168
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	741	534	467	+67
$^4F_{9/2}$	678	33	35	-2
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	757	774	804	-30
$^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	575	442	299	+143
$^2K_{15/2}, ^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}, ^2D_{3/2}$	469	71	72	-1
$^2P_{1/2}$	427	24	30	-6
$^4D_{1/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}$	352	656	214	+442
$^4D_{7/2}$	328	92	16	+76
$\delta = 1,5 \cdot 10^{-6}$				
$\Omega_2 = 1,61 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_4 = 2,42 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_6 = 3,49 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$				

Tabela 5.6: Parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Nd^{+3} em diversas matrizes vítreas à base de fluoretos de metais pesados e cristais (10^{-20} cm^2).

Matriz	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ref.
InF_3 - BaF_2 - AlF_3 - LiF - NdF_3	7,89	5,18	2,12	[142]
BaF_2 - GaF_3 - ZnF_2 - LuF_3 - ThF_4 - MnF_2 - NdF_3	1,26	2,58	4,08	[143]
BaF_2 - InF_3 - ZnF_2 - YF_3 - ThF_4	1,24	2,87	4,64	[147]
ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 - NaF - NdF_3	3,09	3,65	5,74	[154]
ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - NdF_3	2,66	3,05	4,08	[155]
PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3 - LaF_3 - InF_3 - CdF_2 - NdF_3	1,53	3,19	4,93	[155]
$(\text{NaPO}_3)_6$ - ZnF_2 - BaF_2 - LiF - NaF - B_2O_3 - NdF_3	19,32	22,41	20,49	[156]
$\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (cristal)	0,2	2,7	5,0	[157]
YAG:Nd (cristal)	0,2	2,7	5,0	[157]
$\text{CaZn}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$:Nd (cristal)	0,98	3,2	3,63	[158]
$\text{Nd}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ (cristal)	8,55	5,25	2,89	[159]

Os parâmetros de Judd-Ofelt são importantes nas investigações da estrutura local e das ligações na vizinhança dos íons de TR. Uma observação dos valores de Ω_λ listados na Tabela 5.6 e aqueles do vidro INd1 apresentados na Tabela 5.5 mostra que aqueles parâmetros são bastante dependentes do tipo da matriz hospedeira do íon TR, isto é, do ambiente químico ao redor deste íon. Por este motivo é grande a incerteza associada à determinação dos $\Omega_{\lambda s}$. Logo, a comparação entre os parâmetros de Judd-Ofelt obtidos para vidros de diferentes composições deve ser tratada com cautela. Alguns autores afirmam que não podem ser comparados e nem considerados com o mesmo significado pois são característicos de um determinado sistema^[160]. Apesar disto verifica-se que os valores aqui obtidos são similares àqueles reportados para o íon Nd^{+3} em alguns vidros de fluoretos^[143,147]. Em particular, o parâmetro Ω_2 tem sido considerado como um indicador da covalência da ligação entre o íon lantanídeo e a rede, bem como da simetria do ambiente ao redor do íon. Assim, quanto maior o valor de Ω_2 maior será

a covalência da ligação e menor a simetria ao redor do íon^[1]. Um exemplo recente de um estudo envolvendo o efeito da covalência sobre Ω_2 em vidros está no trabalho de Ebendorff-Heidepriem e Ehrt^[161].

A principal aplicação dos parâmetros de Judd-Ofelt é o cálculo de itens tais como a probabilidade de transição, o tempo de vida radiativa e a eficiência quântica de determinadas transições, a partir de um espectro de emissão que contenha as transições de interesse. Um espectro de luminescência na região do IV entre 800-1500 nm, obtido à temperatura ambiente para o vidro INd1 é apresentado na Figura 5.7. Podem ser observadas as transições do nível $^4F_{3/2}$ para os níveis $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$. A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, esperada em ~ 1.580 nm não foi observada. Rigout-Fogret^[119] atribui este fato à razão de ramificação (*branching ratio*) desprezível de tal transição em comparação com as demais transições do nível $^4F_{3/2}$.

Figura 5.7: Espectro de luminescência na região do IV do vidro INd1.

^[1] Reisfeld apud Ebendorff-Heidepriem, Ref. [161].

As probabilidades de transição radiativa (A_{de}) e as razões de ramificação (β) para a fluorescência do nível emissor $^4F_{3/2}$ para os estados $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ foram calculadas utilizando-se os parâmetros de Judd-Ofelt da Tabela 5.5 e as equações (AB.7) e (AB.10) do anexo C, respectivamente. Estes valores estão listados na Tabela 5.7, juntamente com a probabilidade de emissão espontânea total (W_R), obtida da equação (AC.8).

Tabela 5.7: Parâmetros das propriedades radiativas para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ do vidro INd1. $J = 9/2$, $11/2$ e $13/2$.

Transição	$A_{de} (s^{-1})$	β
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	150	0,129
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	794	0,681
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	221	0,190
.....		
$W_R (s^{-1})$	1.165	

O tempo de vida radiativa (τ_R), o tempo de vida experimental (τ_{exp}) e a eficiência quântica (η) da transição laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (a mais intensa do espectro da Figura 5.7) para o vidro INd1 são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Tempo de vida radiativa (τ_R), tempo de vida experimental (τ_{exp}) e eficiência quântica (η) da transição laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ para o vidro INd1.

$\tau_R (\mu s)$	$(\tau_{exp} \mu s)$	$\eta (\%)$
858	400	50

Na Tabela 5.9 está tabulada uma comparação entre as propriedades de fluorescência da transição laser ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) para o íon Nd^{+3} no vidro INd1 preparado neste trabalho e em vidros à base de ZrF_4 .

Tabela 5.9: Comparação entre as propriedades de fluorescência da transição laser ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) para o íon Nd^{+3} no vidro INd1 e em vidros à base de ZrF_4 .

Propriedades de fluorescência	Vidro INd1	Vidros à base de ZrF_4 ^[162]		
		Vidro A	Vidro B	Vidro C
Comprimento de onda do nível emissor (μm)	1,053	1,052	1,053	1,050
Largura efetiva da banda ($\Delta\lambda$ nm)	28	20	20	20
Probabilidade da transição (A s ⁻¹)	794	2.918	4.064	2.184
<i>Cross section</i> da emissão estimulada ($\sigma_p \times 10^{-20}$ cm ²)	2,03	1,03	1,43	0,66

Segundo Jacobs e Weber^[163], a intensidade da transição laser ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) depende somente dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 . Para um grande valor de *cross section* (σ_p), Ω_4 e Ω_6 devem ser os maiores possíveis. Como Ω_2 não entra nas razões de ramificação (β) da fluorescência do nível $^4F_{3/2}$, esta pode ser expressa em termos da razão Ω_4/Ω_6 , o chamado fator de qualidade espectroscópica^[143]. Para a maximização da intensidade de fluorescência para $^4I_{11/2}$ é desejável $\Omega_4 \ll \Omega_6$. A partir dos valores de Ω_4 e Ω_6 da Tabela 5.5, a razão $\Omega_4/\Omega_6 = 0,69$ está de acordo com o elevado valor de β para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ da Tabela 5.7 igual a 0,68.

Embora os vidros à base de ZrF_4 sejam identificados como bons materiais ópticos, o vidro fluorindato aqui estudado é comparável aos vidros fluorozirconatos

em termos de propriedades ópticas. No que diz respeito às propriedades tais como transparência e transmissão no IV, os sistemas à base de InF_3 são certamente melhores do que aqueles de ZrF_4 . A comparação efetuada na Tabela 5.9 mostra que desde que a largura efetiva da banda é maior e a probabilidade de transição é menor para o vidro INd1, a *cross section* da emissão estimulada da transição laser é maior do que aquelas dos sistemas à base de ZrF_4 ^[162], o que está de acordo com os valores de σ_p da Tabela 5.9. Isto torna o vidro INd1 um candidato interessante para atuar como um bom sistema para a geração de emissão laser em $1,05 \mu\text{m}$. Visando a melhoria das propriedades de absorção do vidro INd1, um estudo envolvendo a sensibilização da fluorescência do íon Nd^{+3} nos vidros fluoroindatos aqui estudados foi efetuado, sendo descrito a seguir.

5.5- ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$

Como citado anteriormente no item 5.1, o aumento da absorção dos elementos de terras raras pode ser obtido pela adição de íons sensibilizadores à matriz vítrea de modo a beneficiar a eficiência do bombeio. A Figura 5.8 mostra um diagrama esquemático do processo de transferência de energia. O íon sensibilizador (S), neste caso o íon Mn^{+2} , absorve a radiação de excitação sendo promovido ao nível 2. A seguir retorna ao estado fundamental 1 transferindo sua energia não radiativamente ao íon receptor (R), neste trabalho o íon Nd^{+3} . Este por sua vez passa do nível 1 ao nível 2 e depois emite sua energia de forma radiativa. Uma das condições para que este tipo de transferência de energia ocorra é a ressonância entre a emissão dos íons previamente excitados (sensibilizadores) e a absorção dos íons ativados^[147].

Figura 5.8: Diagrama esquemático do processo de transferência de energia^[147]. Íon sensibilizador (S) é o Mn^{+2} e o receptor (R) é o Nd^{+3} .

Na ausência do processo de relaxação denominado *concentration quenching*, um íon sensibilizador excitado pode fluorescer ou transferir energia para um ativador. Se o sensibilizador transfere sua energia antes que possa fluorescer haverá um decréscimo global na fluorescência do sensibilizador. Por outro lado, se o íon fluoresce antes da transferência se realizar, o ativador somente absorverá parte desta fluorescência correspondente a um de seus picos de absorção. Estes dois processos correspondem à transferência não radiativa e radiativa respectivamente^[135].

Para o estudo da transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ nos vidros aqui estudados, as amostras dopadas com tais íons foram excitadas à temperatura ambiente em 426 nm com um laser pulsado (dye laser). Este comprimento de onda excita preferencialmente a transição ${}^4A_6 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ dos íons Mn^{+2} . Na Figura 5.9 estão espectros de absorção do Nd^{+3} em vidros deste trabalho contendo diferentes concentrações de manganês, elemento escolhido como sensibilizador para o estudo do processo de transferência de energia para o íon Nd^{+3} e cuja contribuição

ao coeficiente de absorção é clara entre 380 e 500 nm, indicando desta forma a ocorrência daquele processo. Observa-se em consequência uma banda de emissão ao redor de 600 nm ($^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) e outra muito fraca em torno de 580 nm devido aos íons Mn^{+2} excitados de acordo com os espectros da Figura 5.10.

Figura 5.9: Espectros de absorção do íon Nd^{+3} em vidros fluoroindatos deste trabalho com diferentes teores de manganês, obtidos à temperatura ambiente.

Figura 5.10: Espectros de emissão dos vidros dopados com íons Mn^{+2} e Nd^{+3} em diferentes concentrações. Foram obtidos em temperatura ambiente ($\lambda_{\text{exc.}} = 426 \text{ nm}$, laser pulsado).

Os espectros da Figura 5.10 sugerem a transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ uma vez que a emissão do manganês desaparece em favor da emissão do neodímio. Quando o manganês está em seu estado excitado, ele pode dissipar energia por (i) fluorescência, (ii) decaimento não-radiativo, (iii) transferindo a energia para outro íon Mn^{+2} ou (iv) transferindo a energia para um íon Nd^{+3} ^[135]. Se a concentração de manganês foi definida de modo a evitar um processo de relaxação (*concentration quenching*), o mecanismo (iii) é ignorado. Assumindo que, para uma

dada concentração de manganês e concentrações variáveis de do íon ativador, o mecanismo (ii) tem uma probabilidade constante, restam somente os processos (i) e (iv). Assim, conforme explicado previamente, o decréscimo global na intensidade dos picos da Figura 5.10 é causado por transferência não radiativa, enquanto que a estrutura superimposta resulta de uma transferência radiativa. Percebe-se ainda que a transferência não radiativa é maior do que a transferência radiativa. A Figura 5.11 exibe um diagrama de energia para os íons Mn^{+2} e Nd^{+3} ilustrando o processo de transferência de energia entre ambos.

Figura 5.11: Diagrama de energia ilustrando a transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ [147].

Um estudo do tempo de vida para os níveis 4T_1 dos íons Mn^{+2} e ${}^4F_{3/2}$ dos íons Nd^{+3} foi também efetuado. As amostras foram excitadas em 426 nm por um laser de corante bombeado por um laser de nitrogênio, com pulsos de 10 ns de duração. O decaimento exponencial do feixe foi medido por um dispositivo próprio (*boxcar averager*).

Na medição do tempo de vida de um estado excitado no caso ideal de um elemento de terra rara, isto é, quando um íon ocupa um só tipo de sítio na matriz hospedeira, o decréscimo da intensidade da luminescência em função do tempo de um nível excitado segue uma lei do tipo exponencial^[147]:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (5.1)$$

onde τ é o tempo de vida do nível excitado. Geralmente no caso dos vidros, o decaimento não segue a lei expressa pela equação (5.1) pois os íons dopantes ocupam um grande número de sítios. De fato, alguns estudos (vide por exemplo ref. [164]) mostram que no caso dos vidros de fluoretos a maior parte das curvas de decaimento segue duas exponenciais simples. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram curvas típicas de decaimento exponencial, a partir das quais foram obtidos os tempos de vida para os níveis 4T_1 (Mn^{+2}) e ${}^4F_{3/2}$ (Nd^{+3}) nos vidros deste trabalho. Os valores de τ_{exp} obtidos estão listados na Tabela 5.10.

Figura 5.12: Curvas típicas de decaimento exponencial para o nível 4T_1 (Mn^{+2}) em vidros fluorindatos deste trabalho.

Figura 5.13: Curvas típicas de decaimento exponencial para o nível $^4F_{3/2}$ (Nd^{+3}) em vidros fluorindatos deste trabalho.

Tabela 5.10: Tempos de vida (τ_{exp}) para os níveis 4T_1 dos íons Mn^{+2} e $^4F_{3/2}$ dos íons Nd^{+3} .

Vidro	$\tau_{\text{exp}} (^4T_1)$ (ms)	$\tau_{\text{exp}} (^4F_{3/2})$ (ms)
INd1	-	0,40
INd2	-	0,22
IMnNd1	5,96	0,44
IMnNd2	4,59	0,48
IMnNd3	3,07	0,57
IMnNd4	0,47	0,21
IMnNd5	1,04	0,07
IMnNd6	0,39	0,19
IMn1	9,77	-
IMn2	9,08	-

O tempo de vida do nível 4T_1 é mais curto nos vidros com maiores teores de Nd^{+3} conforme observa-se na tabela 5.10. Este fato reforça a existência da transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ à temperatura ambiente previamente sugerida. A eficiência desse processo foi calculada a partir dos tempos de vida medidos nas amostras codopadas em comparação com o valor obtido para o vidro dopado somente com Mn^{+2} através da relação^[135]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau(\text{Mn} - \text{Nd})}{\tau(\text{Mn})} \quad (5.2)$$

Os valores das eficiências quânticas na transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Eficiência quântica (η) para a transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$.

Mn (moles %)	Nd (moles %)	η (%)
10	2	96
10	0,5	67
5	2	89
5	0,5	53

Um exame da Tabela 5.11 revela que a transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ é mais eficiente para os vidros com um teor elevado de Mn. Por outro lado, as amostras dopadas com 2 moles % de Nd apresentaram melhores resultados do que aquelas contendo 0,5 moles % desse elemento. Desta forma, sugere-se que a melhor composição para o processo de transferência de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ deve ser aquela contendo 10 moles % de Mn e 2 moles % de Nd (vidro IMnNd6).

5.6 - CONCLUSÃO

Os estudos espectroscópicos efetuados com vidros fluoroindatos dopados com íons Mn^{+2} e Nd^{+3} indicam que os mesmos são materiais interessantes para atuarem em amplificação óptica em 1,3 μm , tendo em vista que o processo de transferência de energia do nível $^4\text{T}_1$ do íon Mn^{+2} para os níveis excitados do íon Nd^{+3} foi satisfatória nas novas composições vítreas à base de InF_3 preparadas e descritas neste trabalho. Além disso, a utilização do manganês como sensibilizador dos íons Nd^{+3} mostra duas vantagens principais em relação a outros elementos de

transição, a exemplo do íon Cr^{+3} . Inicialmente o Mn^{+2} tem uma fluorescência mais forte e de maior duração à temperatura ambiente do que aquela exibida pelo Cr^{+3} ($\cong 3$ ms). Isto permite uma transferência de energia eficiente para o neodímio. Em adição, os vidros de fluoretos de metais pesados podem ser dopados com maiores teores de Mn^{+2} do que com Cr^{+3} , sem a perda da estabilidade contra a devitrificação exibida pelos novos vidros deste trabalho. Finalmente, verificou-se que a melhor composição entre as diversas investigadas é aquela com 10 moles percentuais de Mn e 2 moles percentuais de Nd.

CAPÍTULO 6

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREPARAÇÃO DE PRÉ-FORMAS COM VIDROS DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF)

6.1 - INTRODUÇÃO

A fabricação de fibras de vidro envolve basicamente duas etapas: a preparação do vidro e a obtenção das fibras propriamente dito através do processo comumente denominado de puxamento. O puxamento de fibras de vidros de fluoretos de metais pesados é baseada na experiência prática das fibras de vidro de sílica ou silicatos. As técnicas de puxamento podem ser divididas em duas classes gerais^[165]: puxamento do material fundido diretamente em cadinho duplo (casca/núcleo) em uma temperatura T acima da temperatura de fusão dos vidros ou a partir de um cilindro de vidro em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g . O primeiro método é designado como a técnica do cadinho e o segundo como a técnica da pré-forma. Atenção foi dada a esta segunda técnica e alguns experimentos preliminares envolvendo a preparação de pré-formas constituídas pelos vidros IGGd4 (núcleo) e IGGd8 (casca) previamente selecionados foram efetuados. Os resultados principais são descritos a seguir.

6.2 - ENSAIOS PRELIMINARES PARA A PREPARAÇÃO DE PRÉ-FORMAS

Existem diversas abordagens para a produção de pré-formas e a sua manufatura com vidros de fluoretos de metais pesados geralmente envolve processos de fusão-colagem (*melting-casting*)^[166]. Entre eles estão os processos denominados *build-in-casting* e *rotational casting*^[165,166]. O método *build-in-casting*, mostrado esquematicamente na Figura 6.1, foi proposto por Mitachi et al^[167] e consiste em verter o vidro fundido da casca em um molde pré-aquecido, em uma temperatura ao redor de T_g . A seguir descarta-se a parte central não solidificada do vidro invertendo-se o molde, resultando a formação de um tubo pelo material consolidado na parede do molde. Em uma variação do método, são utilizados moldes com o fundo removível; sua remoção permite a drenagem do vidro líquido^[166]. O vidro fundido do núcleo é então vertido naquele tubo originando uma pré-forma com estrutura casca-núcleo. Esta recebe ainda um tratamento térmico no próprio molde em uma temperatura um pouco abaixo de T_g para minimizar o risco de fratura do vidro.

O inconveniente inicial deste método é que o controle da temperatura durante o processo não pode ser feito, uma vez que o molde é retirado do forno, os vidros da casca e do núcleo são vertidos e o conjunto é então levado novamente ao forno para um tratamento térmico (recozimento). Esta dificuldade no controle da temperatura pode causar problemas tais como a cristalização parcial ou total dos vidros, a formação de bolhas devido principalmente à contração que os vidros sofrem durante o resfriamento e o próprio trincamento da pré-forma, caso a temperatura do molde esteja muito baixa. Além disso, a espessura da casca obtida pelo método *build-in-casting* não é homogênea^[165]. Desta forma, a determinação das condições ideais deste processo é na verdade uma função da experiência do

operador e do bom conhecimento das propriedades dos vidros quando aquecidos próximo de T_g .

Figura 6.1: Preparação de pré-formas através do processo *build-in-casting*^[166].

Uma série de testes foi efetuada com o método *build-in-casting* utilizando-se um molde cilíndrico de grafite com 1 cm de diâmetro interno e 8 cm de altura. Aberto em ambas as extremidades, foi posicionado sobre uma base metálica e levantado para a evacuação do excesso de vidro da casca. Para a preparação de pré-formas com as dimensões acima mencionadas, foram utilizadas 40 g do vidro IGGd8 (casca) e 20 g do vidro IGGd4 (núcleo). O procedimento experimental até a fusão completa dos reagentes é aquele descrito no item 2.2.1. Após a fusão, os líquidos de ambas composições são homogeneizados ao redor de 810 °C por pelo

menos 1 hora. Depois deste período, os líquidos são resfriados até uma temperatura adequada ($\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) e vertidos no molde (pré-aquecido ao redor de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) na sequência correta. A pré-forma recebe ainda no próprio molde, um tratamento térmico a $\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ por várias horas para o relaxamento de tensões internas. Alguns dos testes de preparação de pré-formas resultaram na cristalização parcial do núcleo ou da casca mas em nenhum deles observou-se o trincamento da peça. Isto sugere uma boa compatibilidade entre os comportamentos de expansão térmica dos vidros. A Figura 6.2 mostra uma pré-forma preparada pelo método *build-in-casting*. Neste caso, observou-se a cristalização parcial do vidro da casca.

Figura 6.2: Pré-forma preparada pelo método *build-in-casting*.

Na Figura 6.3 está uma fotografia mostrando um detalhe da seção transversal de uma pré-forma preparada por *build-in-casting*, obtida por microscópio óptico em reflexão. Neste ensaio, o vidro do núcleo (área escura) cristalizou parcialmente. A casca resultante, sem indícios visíveis da formação de cristais,

apresentou uma espessura ao redor de 0,2 cm e a dimensão do núcleo está ao redor de 0,8 cm. Pode-se perceber ainda que a interface casca-núcleo apresenta alguma irregularidade na região observada. Apesar destes problemas inerentes ao processo, os testes preliminares indicam que a preparação de pré-formas com as composições IGGd8 e IGGd4 através de *build-in-casting* é viável uma vez que os parâmetros do processo sejam bem definidos experimentalmente, principalmente a temperatura do molde.

Figura 6.3: Fotografia de um detalhe da seção transversal de uma pré-forma produzida por *build-in-casting*, obtida em microscópio óptico em reflexão.

Em função das limitações da preparação de pré-formas pelo método *build-in-casting* anteriormente descritas, a técnica de *rotational casting* foi também testada. Neste processo, desenvolvido por Tran et al.^[168], o vidro fundido da casca é derramado em um molde (originalmente aberto em ambas as extremidades) pré-

aquecido em um forno e colocado em posição vertical. A seguir o molde é posto na horizontal e o tubo é formado pela rotação rápida (3.000 a 5.000 rpm) do molde. Após um curto período de tempo (10-20 s), a rotação é interrompida ocorrendo a solidificação. Com o molde novamente na vertical, o vidro fundido do núcleo é então derramado no interior do tubo resultando na pré-forma de estrutura casca-núcleo. O processo *rotational casting* é ilustrado pelo esquema da Figura 6.4.

Figura 6.4: Preparação de pré-formas através do processo *rotational casting*^[168].

Neste caso, como o molde permanece no forno durante todo o processo, é possível um eficiente controle da temperatura. Outra vantagem é a produção de pré-formas com cascas de espessuras homogêneas. Tubos altamente concêntricos podem ser produzidos através desta técnica. Entretanto, o aspecto interno da

interface núcleo-casca tem aparência diferente daquela observada no processo *build-in-casting* e geralmente surgem mais bolhas nesta interface mesmo quando as temperaturas do molde e dos líquidos estão adequadamente ajustadas^[166].

Os testes para a obtenção de pré-formas através de *rotational casting* foram efetuados com o equipamento colocado em uma câmara de luvas com atmosfera controlada. Utilizou-se um molde de latão de 18 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno. Para a obtenção de uma pré-forma com 10 cm de comprimento, definiu-se as massas do vidro da casca e do núcleo em 30 g e 23 g, respectivamente. Os reagentes das duas composições foram fundidos conforme processo previamente descrito e os líquidos homogeneizados entre 800-830 °C por aproximadamente 2 horas. A temperatura do forno com o molde foi mantida à ~ 300 °C. Algumas tentativas foram necessárias para definir as melhores condições de temperatura para a preparação da pré-forma. Em algumas ocasiões observou-se a cristalização parcial do vidro da casca ou do núcleo ou o trincamento da pré-forma durante sua retirada do molde, ao qual ficou fortemente aderida. A Figura 6.5 mostra uma pré-forma obtida por *rotational casting*. Na peça mostrada na Figura 6.5 não foram observados quaisquer traços visíveis de cristalização dos vidros do núcleo ou da casca. Também não foi registrada, conforme previamente relatado na discussão do processo *build-in-casting*, qualquer incompatibilidade no comportamento de expansão de ambos os vidros mas a presença de bolhas na pré-forma foi também observada.

Figura 6.5: Pré-forma preparada pelo processo *rotational casting*.

A Figura 6.6 apresenta uma fotografia da seção transversal de uma pré-forma, obtida em microscópio óptico em transmissão na qual pode ser observada a cristalização de quase toda a região ao redor do núcleo. Apesar disso, percebe-se que a luz é guiada no núcleo não cristalizado, o qual apresenta a formação de algumas bolhas. Na Figura 6.7 é mostrada a seção transversal da pré-forma da Figura 6.5 na qual os vidros não apresentam qualquer cristalização visível. Observa-se que a interface casca-núcleo é bastante regular e que algumas bolhas estão presentes nesta interface ou próximo dela no núcleo. Verificou-se experimentalmente que a eliminação destas bolhas é difícil. Os ensaios efetuados com o método *rotational casting* mostraram que pré-formas com boa qualidade, sem a ocorrência de cristalização dos vidros ou o trincamento da peça, podem ser produzidas com os vidros IGGd4 e IGGd8 utilizando aquela técnica. A condição principal para isto é o ajuste correto das temperaturas do molde e dos líquidos formadores dos vidros.

Figura 6.6: Fotografia da seção transversal de uma pré-forma produzida por *rotational casting* obtida em microscópio óptico em transmissão.

Figura 6.7: Fotografia da seção transversal de uma pré-forma obtida por *rotational casting*, obtida em microscópio óptico em reflexão.

6.3 - CONCLUSÃO

Na complementação da parte experimental deste trabalho, foram iniciados testes com os vidros IGGd4 e IGGd8, envolvendo o puxamento de fibras desses vidros. Com tal objetivo foi utilizada a torre de puxamento em escala de laboratório existente no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás (CPqD) em Campinas, São Paulo. Bastões dos vidros com ~ 10 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro foram ensaiados para que as melhores condições operacionais do equipamento fossem definidas. Estes ensaios mostraram que a obtenção de fibras dos vidros selecionados é viável. Entretanto, a otimização das condições ideais de funcionamento da torre em função das características dos vidros não pode ser finalizada visto que o equipamento foi desativado pela Telebrás, o que inviabilizou o estudo voltado à obtenção das fibras dos vidros IGGd4 e IGGd8. Tal estudo constitui, conseqüentemente, assunto para estudos futuros com os vidros aqui desenvolvidos.

CAPÍTULO 7

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 - CONCLUSÕES FINAIS

Os novos vidros do sistema pseudo-ternário InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF) estudados neste trabalho mostraram uma excelente estabilidade contra a devitrificação, sendo a mesma superior àquela observada em outros vidros de fluoretos de metais pesados, a exemplo dos fluorozirconatos. Além disso, têm uma melhor transparência na região do infravermelho (até $\sim 7 \mu\text{m}$), podendo provavelmente atingir um valor superior com a otimização dos procedimentos experimentais envolvidos na preparação dos vidros.

Um estudo quantitativo do comportamento dos vidros do sistema aqui investigado em meio aquoso mostrou que os mesmos têm uma resistência química em presença de água líquida maior do que, por exemplo, o conhecido vidro ZBLAN. Este resultado indica que as novas composições desenvolvidas tem boa durabilidade, sob o ponto de vista químico, para aplicações práticas.

As diferentes propriedades mecânicas medidas nos vidros do sistema InF_3 - GaF_3 - GdF_3 - (ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - NaF), particularmente a determinação da tenacidade à fratura por indentação, mostraram que estes vidros fluorindatos

apresentam um melhor comportamento do que os fluorozirconatos e mesmo outros vidros à base de InF_3 , o que os torna materiais interessantes para a fabricação de fibras ópticas com boa resistência mecânica.

Os estudos espectroscópicos efetuados com os vidros fluorindatos deste trabalho dopados com íons Nd^{+3} e Mn^{+2} indicaram que os mesmos são materiais interessantes para aplicações práticas em amplificação óptica em $1,3 \mu\text{m}$, visto que o processo de transferencia de energia $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Nd}^{+3}$ mostrou-se eficiente nos vidros estudados. Como resultado, o aumento da seção de absorção do íon Nd^{+3} foi obtido. A melhor composição entre as diversas investigadas, visto foi definida em termos de 10 moles percentuais de Mn e 2 moles percentuais de Nd.

Finalmente, os testes preliminares envolvendo a preparação de pré-formas com vidros previamente selecionados mostraram que é viável produzir-se peças de qualidade, sem a ocorrência da cristalização dos vidros ou o trincamento da pré-forma obtida, uma vez que os parâmetros do processo sejam devidamente ajustados.

7.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para trabalhos futuros são descritas a seguir.

[1] Estudo sistemático envolvendo a produção de pré-formas com as composições IGGd4 (núcleo) e IGGd8 (casca), e a partir das pré-formas obtidas, um estudo para a obtenção de fibras ópticas, incluindo a definição de parâmetros operacionais tal como a temperatura ideal de puxamento, e a caracterização das propriedades mecânicas e ópticas das fibras.

[2] Estudo da composição química de um vidro do sistema aqui investigado e comparação dos resultados com a composição original calculada.

[3] Estudo da cinética de devitrificação por análise térmica utilizando vidro em pó de diferentes granulometrias.

[4] Estudo das reações de hidrólise na superfície dos vidros fluoroindatos através de espectrometria no infravermelho.

[5] Estudo sobre a propagação de trincas nos vidros a base de fluoreto de índio.

ANEXOS

ANEXO A

REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS VIDROS
FLUOROINDATOS DESTE TRABALHO

Reagente	Origem	Pureza
ZnF ₂	Johnson Matthey	99 %
SrF ₂	Merck	Suprapur
BaF ₂	BDH	Fluortran - grau fibra óptica
NaF	BDH	Fluortran - grau fibra óptica
In ₂ O ₃	Metaleurope	99,99 %
Ga ₂ O ₃	Metaleurope	99,99 %
GdF ₃	Alfa/Morton Thiokol	99,9 %
MnF ₂	BDH	Fluortran - grau fibra óptica
NdF ₃	Strem Chemicals	99,9 %
NH ₄ HF ₂	Solvay	95 %

ANEXO B

ESTUDO DA CINÉTICA DE DEVITRIFICAÇÃO DO VIDRO IGGd4

A investigação da cinética de cristalização em vidros de fluoretos de metais pesados tem recebido especial atenção nos últimos anos^[169-174], particularmente quando o reaquecimento do vidro é efetuado a uma velocidade constante. É o caso específico do processamento de uma pré-forma para a produção de fibras ópticas. A cinética das transformações de fase de primeira ordem é de grande importância na física, química, metalurgia, cerâmica e ciência dos materiais. Entre as técnicas mais comuns usadas para o estudo de tais transformações estão por exemplo a microscopia óptica ou eletrônica, a difração de raios X e métodos de análises térmicas de DTA e DSC. Estas duas últimas técnicas em particular, têm sido amplamente aplicadas às investigações da cinética de cristalização nos materiais vítreos^[175-179]. A análise de DSC, de maior sensibilidade, mede a fração volumétrica transformada em função do tempo ou da temperatura, determinando o calor liberado ou absorvido durante a mudança de fase.

A base teórica para a interpretação dos resultados obtidos nos experimentos de DTA e DSC é fornecida pela teoria formal da cinética das transformações desenvolvida por Johnson e Mehl^[180] e Avrami^[181]. Basicamente esta teoria descreve a evolução da fração volumétrica cristalizada (x) em função do tempo (t), em termos da frequência de nucleação por unidade de volume, I_v , e da taxa de crescimento cristalino, u ^[182,183].

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_v \left(\int_{t'}^t u d\tau \right)^m dt' \right] \quad (\text{AB.1})$$

onde g é um fator geométrico que depende da forma do cristal em crescimento e m é um número inteiro ou metade de um inteiro que depende do mecanismo de crescimento e da dimensionalidade do cristal. Para um crescimento controlado pela interface ou controlado por difusão com u independente do tempo, m assume os valores 1, 2 e 3 para crescimento mono, bi e tridimensional respectivamente. Para um crescimento controlado por difusão onde u decresce com $t^{-1/2}$, m assume os valores 1/2, 1 e 3/2 para as respectivas dimensionalidades de crescimento.

Para o importante caso da cristalização isotérmica (quando I_v e u são consideradas independentes do tempo) a equação (AB.1) pode ser integrada resultando:

$$x = 1 - \exp(-g' I_v u^m t^n) \quad (\text{AB.2})$$

onde $n = m + 1$ para $I_v \neq 0$ e g' é um novo fator de forma. A equação (AB.2) pode ser considerada como um caso específico da relação de Johnson-Meh-Avrami (JMA):

$$x = 1 - \exp[-(K t)^n] \quad (\text{AB.3})$$

onde n é o chamado expoente de Avrami, parâmetro que reflete o mecanismo e/ou a morfologia do crescimento cristalino e K é uma função da temperatura (T) e depende das velocidades de nucleação e crescimento. O parâmetro K depende de T dentro de um pequeno intervalo de temperatura e tal dependência é geralmente expressa por uma relação do tipo Arrhenius:

$$K = K_0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{AB.4})$$

na qual K_0 é um fator de frequência (s^{-1}), E_a é a energia de ativação geral para o processo de cristalização (J/mol), T é a temperatura em Kelvin e R é a constante dos gases ideais. Tomando-se os logaritmos das relações (AB.3) e (AB.4) resulta:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + \ln t \quad (\text{AB.5})$$

$$\therefore \frac{d(\ln[-\ln(1-x)])}{d(\ln t)} = n$$

Assim, um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ contra $\ln t$ deve fornecer uma linha reta com inclinação n e intercepção igual a $\ln k$, o que constitui um método simples para a análise de dados de transformações isotérmicas.

Estudos prévios efetuados sobre a devitrificação de vidros de fluoretos de metais pesados mostram que a equação (AB.3) aplica-se bem a tais vidros^[171-184] mas somente nos processos de cristalização isotérmicos. Vários estudos têm sido direcionados para sua aplicação também nos processos não-isotérmicos^[185-190] pois apresentam uma série de vantagens. Sob o ponto de vista prático, a rapidez com que os experimentos não-isotérmicos podem ser executados os torna muito atraentes. Além disso, podem estender a faixa de temperatura das medições além daquela acessível aos métodos isotérmicos. Diversas transformações de fase ocorrem muito rapidamente para serem medidas sob condições isotérmicas devido aos transientes inerentemente associados ao equipamento utilizado. Processos industriais muitas vezes dependem do comportamento cinético do sistema que

sofre uma mudança de fase sob condições não-isotérmicas. Neste caso, uma medição da transformação cinética não-isotérmica é desejável.

Todas as abordagens envolvendo a aplicação da equação de JMA a experimentos não-isotérmicos assumem uma taxa de aquecimento (ϕ) constante nos experimentos de DTA ou DSC, isto é:

$$\phi = \frac{dT}{dt}$$

$$\therefore T = T_o + \phi t \quad (\text{AB.6})$$

onde T_o é a temperatura inicial e T é a temperatura após decorrido o tempo t . Através da manipulação das equações (AB.3) e (AB.4) procura-se identificar dois parâmetros que plotados um contra o outro fornecem uma linha reta cuja inclinação permite o cálculo da ordem da reação n ou da energia de ativação para a cristalização E_a , fatores cinéticos que governam o processo de devitrificação e que portanto podem fornecer uma estimativa da estabilidade vítrea. Assim, alguns modelos propostos^[185-188] têm sido constantemente utilizados para o cálculo de n e E_a em experimentos não-isotérmicos. Entretanto, revisões críticas desses modelos^[182,183,191] argumentam que tais relações baseadas na equação de JMA seriam o resultado de um cálculo matematicamente incorreto da derivada em função do tempo da equação (AB.3) originando valores incorretos de n e E_a . Sugerem em adição que a única relação rigorosa aplicável no caso de um experimento não-isotérmico seria aquela proposta por De Bruijn et al^[192]. Estes pesquisadores mostraram que a equação (AB.1) poderia ser integrada sob condições não isotérmicas, assumindo que a frequência de nucleação e a taxa de

crescimento têm uma dependência na temperatura do tipo Arrhenius. Uma expressão da forma da relação (AB.3) resultaria:

$$[-\ln(1-x)]^{1/n} = \int_{t_0}^t kT(t') dt' \quad (\text{AB.7})$$

Desta forma, De Bruijn e colaboradores^[192] estabeleceram fundamentos matemáticos adequados para o uso da equação (AB.3) sob condições nas quais l_v e u podem ser razoavelmente aproximadas por uma dependência Arrheniana na temperatura.

Levando em conta que T é uma função da taxa de aquecimento, ϕ (relação AB.6) e a equação (AB.4), a integral de (AB.7) pode ser escrita como:

$$\int_{t_0}^t kT(t') dt' = \frac{k_o E}{R\phi} \int_{E/RT_0}^{\infty} \frac{\exp-(E/RT)}{(E/RT)^2} d(E/RT) \quad (\text{AB.8})$$

Esta integral é da forma:

$$\int_{y_0}^{y'} \frac{e^{-y}}{y^2} dy$$

e pode ser aproximada de duas maneiras. A partir dos primeiros termos do desenvolvimento da expressão de Abramovitz e Stegun^[193] obtém-se:

$$1/n \{\ln[-\ln(1-x)]\} = \ln k_o / RE + \ln T^2 / \phi - E / RT \quad (\text{AB.9})$$

e do polinômio de Doyle^[194] resulta:

$$1/n \{\ln[-\ln(1-x)]\} = \ln k_o E / R\phi - E / RT - 2 \ln E / RT \quad (\text{AB.10})$$

As relações (AB.9) e (AB.10) permitem a determinação simples de E/R e n de acordo com:

$$\frac{d \{ \ln [\ln (1-x)] \}}{d \ln \phi} = -n \quad (\text{Relação de Ozawa}^{[186]}) \quad (\text{AB.11})$$

$$\frac{d \ln(T^2 / \phi)}{d(1/T)} = E / R \quad (\text{Relação de Chen}^{[188]} \text{ ou Kissinger}^{[185]}) \quad (\text{AB.12})$$

Segundo a equação (AB.11), plotando-se $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln \phi$ resulta uma linha reta cuja inclinação é igual a n. Aqui, x deve ser medido na mesma temperatura a partir de um certo número de exotermas de cristalização obtidas em diferentes taxas de aquecimento, conforme ilustrado na Figura AB.1, que mostra diferentes curvas de DSC obtidas sob vários valores de ϕ .

Figura AB.1: Ilustração da evolução do pico de cristalização de um vidro do sistema $\text{InF}_3 - \text{GaF}_3 - \text{GdF}_3 - (\text{ZnF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{NaF})$ em função da taxa de aquecimento $\phi_1 < \phi_2 < \phi_3$.

Percebe-se que à medida que a taxa de aquecimento aumenta, o pico de cristalização muda para uma região de temperatura mais elevada. Presume-se que tal comportamento tem origem no fato de que quanto mais rápida a taxa de aquecimento do vidro, menor é o tempo disponível para que ocorra nucleação no volume. O evento principal de cristalização é então deslocado para temperaturas mais altas nas quais a nucleação superficial torna-se o processo predominante^[195]. Este deslocamento é utilizado para obter-se, além do expoente de Avrami, a energia de ativação para a cristalização através de métodos não-isotérmicos como o de Chen^[188], expresso pela relação (AB.12). De acordo com a equação (AB.12), um gráfico de $\ln T^2/\phi$ em função de $1/T$ resulta uma linha reta de inclinação igual a E_a/R , cujo valor permite o cálculo da energia de ativação para a cristalização. Pode-se considerar que a fração cristalizada x é constante no pico de cristalização,

independentemente da taxa de aquecimento. Assim, a velocidade de cristalização dx/dt passa por um máximo no pico e $T = T_p$ na equação (AB.12).

Os valores de n e de E_a para o vidro IGGd4, previamente selecionado como material do núcleo de uma pré-forma a ser utilizada na obtenção de fibras ópticas, foram obtidos neste trabalho pela aplicação dos modelos de Ozawa^[186] e Chen^[188] (equações AB.11 e AB.12 respectivamente) aos dados de análises de DSC não-isotérmicas. Para a obtenção das isotermas de cristalização de IGGd4, amostras deste vidro foram tratadas entre 250 °C e 500 °C, com taxas de aquecimento $\phi = 10, 12, 14$ e 16 °C/min. Na primeira série de experimentos de DSC foram empregados pequenos blocos de vidro com massa ao redor de 20 mg. Na segunda série, foi utilizado o pó do vidro passado em uma peneira ABNT 325 com malha de 45 μm de abertura e foram usadas massas de 23 mg. A Tabela AB.1 mostra os dados utilizados nos cálculos de n com o modelo de Ozawa^[186] obtidos em três temperaturas diferentes especificadas naquela tabela. Na Tabela AB.2 são apresentados os dados empregados no cálculo da energia de ativação para a cristalização de acordo com o modelo de Chen^[188]. A tabela AB.3 contém os valores finais de n e de E_a obtidos de acordo com os modelos adotados. A figura AB.22 mostra duas das relações usadas para o cálculo de n de acordo com Ozawa^[186]. A fração cristalizada (x), foi calculada neste caso na temperatura $T = 410$ °C para o vidro em blocos e $T = 383$ °C para o vidro em pó.

Tabela AB.1: Dados da determinação não-isotérmica do coeficiente de Avrami (n) para a cristalização do vidro fluoroindato IGGd4 segundo a relação de Ozawa^[186], equação (AB.11).

Vidro em blocos					
ϕ	$\ln \phi$	$T = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$	
		x	$\ln[-\ln(1-x)]$	x	$\ln[-\ln(1-x)]$
10	2,3026	0,529	-0,284	0,738	0,292
12	2,4849	0,363	-0,786	0,523	-0,301
14	2,6391	0,181	-1,611	0,291	-1,067
16	2,7726	0,097	-2,282	0,187	-1,575
			n = 4,3	n = 4,1	

Vidro em pó							
ϕ	$\ln \phi$	$T = 383\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 394\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 398\text{ }^{\circ}\text{C}$	
		x	$\ln[-\ln(1-x)]$	x	$\ln[-\ln(1-x)]$	x	$\ln[-\ln(1-x)]$
10	2,3026	0,243	-1,279	0,640	0,021	0,759	0,353
12	2,4849	0,152	-1,802	0,520	-0,309	0,685	0,144
14	2,6391	0,100	-2,250	0,427	-0,585	0,564	-0,186
16	2,7726	0,089	-2,373	0,374	-0,758	0,506	-0,349
			n = 2,4	n = 2,0		n = 2,0	

(ϕ em $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)

Tabela AB.2: Dados da determinação não-isotérmica da energia de ativação (E_a) para a cristalização do vidro fluoroindato IGGd4 de acordo com Chen^[188], equação (AB.12).

Vidro em blocos			Vidro em pó		
ϕ	$\ln(T_p^{-2}/\phi)$	$10^3/T_p\text{ (K}^{-1}\text{)}$	ϕ	$\ln(T_p^{-2}/\phi)$	$10^3/T_p\text{ (K}^{-1}\text{)}$
10	10,85	1,395	10	10,71	1,494
12	10,68	1,386	12	10,54	1,484
14	10,55	1,366	14	10,39	1,482
16	10,45	1,345	16	10,25	1,480

(ϕ em $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)

Tabela AB.3: Expoente de Avrami (n) e energia de ativação (E_a) para a cristalização do vidro IGGd4 de acordo com os modelos de Ozawa^[186] e Chen^[188] respectivamente.

Vidro	n	E _a (kJ/mol)
Em blocos	4,2 ± 0,1	61 ± 1
Em pó	2,1 ± 0,2	243 ± 2

(n = média dos dois valores da tabela AB.1)

Figura AB.2: Evolução de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln \phi$ de acordo com Ozawa^[186].

A Figura AB.3 ilustra a determinação da energia de ativação para a cristalização segundo Chen^[188].

Figura AB.3: Evolução de $\ln(T_p^2/\phi)$ em função de $1/T_p$ de acordo com Chen^[188].

A observação da tabela AB.1 mostra inicialmente que os valores de n calculados em diferentes temperaturas são concordantes, sugerindo a inexistência de diferentes mecanismos de cristalização atuando simultaneamente à medida que a temperatura varia. Na sua interpretação clássica^[172], um valor de $n > 4$ caracteriza um crescimento controlado pela interface e uma taxa de nucleação crescente, o que confere ao vidro uma baixa estabilidade contra a devitrificação. Por outro lado, para n entre 1,5-2,5 o crescimento é controlado por difusão e a taxa de nucleação é decrescente, o que é indicação de uma boa estabilidade contra a cristalização.

O expoente de Avrami está correlacionado aos mecanismos de nucleação e crescimento cristalino. Estudos de devitrificação dos vidros de fluoretos de metais pesados^[196-200] mostram que sua cristalização inicia-se primariamente a partir de

núcleos formados na superfície durante seu aquecimento em experimentos de DSC efetuados com taxas de aquecimento da ordem de 10 °C/min ou superiores, tal como efetuado neste trabalho. Para que a nucleação no volume ocorra, normalmente é necessária a presença de agentes nucleantes ou um aquecimento muito lento de modo a deslocar o evento de cristalização para temperaturas mais baixas nas quais a nucleação no volume torna-se predominante. Assim, no caso de uma partícula grande ($> 500 \mu\text{m}$) a relação massa/volume é elevada e em consequência sua área superficial é reduzida. Desta forma, provavelmente somente alguns poucos núcleos seriam formados na superfície da partícula e o processo predominante seria o crescimento desses núcleos (e alguns adicionais pré-existent na amostra, originados durante o resfriamento do líquido formador de vidro). A Figura AB.4. ilustra o caso de uma partícula vítrea contendo um pequeno número de núcleos superficiais, os quais encontram-se envolvidos por líquido após o aquecimento da amostra acima de T_g . O crescimento desses núcleos provavelmente seria tridimensional^[201].

Figura AB.4: Partícula de vidro contendo um pequeno número de núcleos superficiais.

Analisa-se agora a situação na qual o vidro é pulverizado. A diminuição da granulometria da amostra originando partículas muito finas ($< 50 \mu\text{m}$), eleva significativamente sua área superficial e provavelmente resulta no aumento do

número de núcleos superficiais. O número de núcleos internos formados durante o experimento de DSC é desprezível em comparação ao número inicial de núcleos. Além disso, alguns autores^[169,202] sugerem que a pulverização do vidro provoca a geração de núcleos adicionais, os quais surgiriam de microfraturas e centros de tensão produzidos no processo de moagem. Tais núcleos estão presumivelmente presentes em maior número por unidade de volume quanto menores as partículas. Supondo que nesta situação as superfícies das partículas estejam completamente nucleadas, elas crescerão de maneira uniforme unidimensionalmente conforme ilustra a Figura AB.5.

Figura AB.5: Partícula de vidro com a superfície completamente cristalizada.

Neste caso, durante o aquecimento do vidro a uma velocidade constante, o crescimento unidimensional seria predominante uma vez que a superfície encontrasse completamente nucleada. Os cristais crescem da superfície para o interior do vidro na direção de um dos eixos cristalográficos já que a interferência entre os centros de crescimento torna nula a velocidade de crescimento nos demais eixos.

Assumindo-se as hipóteses anteriormente descritas para o vidro em blocos e o vidro em pó, pode-se empiricamente atribuir alguns valores para os processos de nucleação (m) e crescimento cristalino (p) de modo a se estimar o valor do expoente de Avrami (n) e sugerir uma explicação para a diferença observada experimentalmente neste parâmetro (vide tabela AB.3) considerando que $n = m + p$. A tabela AB.4 mostra estes valores empíricos e o valor final de n.

Tabela AB.4: Valores empíricos do expoente de Avrami (n) em função dos valores relativos dos processos de nucleação (m) e crescimento cristalino (p).

Parâmetro	Vidro em blocos	Vidro em pó
m	1	0
p	3	2
n	4	2

Em relação a energia de ativação para a cristalização (E_a) ela pode fornecer duas informações. Inicialmente assume-se que a energia de ativação para a cristalização é a mesma da energia de ativação para o fluxo viscoso, E_η ^[172,173,203]. Em segundo lugar sugere-se que um baixo valor de E_a corresponde a uma elevada estabilidade do vidro contra a devitrificação devido as mudanças relativamente pequenas na viscosidade com qualquer elevação da temperatura acima de T_g ^[202]. No estudo da cinética de reações químicas verifica-se que a energia de ativação para uma dada reação corresponde a uma barreira de energia que deve ser ultrapassada para que os reagentes formem um complexo ativado e em seguida os produtos finais. Sob este aspecto, quanto maior a energia de ativação, maior a

difículdade da reação ocorrer e dos produtos se formarem. Para o caso da cristalização de um vidro, seria esperado que esta energia de ativação fosse a energia necessária para que o vidro passasse do seu estado de líquido super-resfriado metaestável para o estado cristalino correspondente de maior estabilidade. Logo, um elevado valor de E_a indicaria uma difícil cristalização e uma boa estabilidade contra este processo. Entretanto, o reverso é observado.

Retomando a hipótese de que a energia de ativação para a cristalização é a mesma da energia de ativação para o fluxo viscoso, a evolução da viscosidade (η) em função da temperatura pode ser expressa por um gráfico de $\log \eta$ versus $1/T$ ou de modo normalizado, por $\log \eta$ versus T_g / T . Para o caso de um comportamento ideal tipo Arrhenius, esta evolução é linear para alguns materiais a exemplo da sílica vítrea. Os vidros de fluoretos entretanto, exibem fortes desvios da linearidade, conforme ilustra o perfil de viscosidade para vidros de fluoretos comuns da figura AB.6. A energia de ativação corresponde à derivada da curva expressando o valor da inclinação em qualquer ponto do gráfico. Assim, tal inclinação diminui significativamente quando a temperatura evolui de T_g para a temperatura líquidus (T_l).

Figura AB.6: Esquema do perfil de viscosidade para vidros de fluoretos comuns. A linha pontilhada expressa o comportamento ideal de Arrhenius^[172].

Como no método não-isotérmico empregado neste trabalho a energia de ativação é calculada a partir do deslocamento do pico de cristalização, torna-se óbvio que um baixo valor de E_a reflete uma grande diferença entre a temperatura de cristalização e T_g . Logo, E_a tem uma forte correlação com a diferença ($T_x - T_g$), parâmetro que expressa a estabilidade de um vidro contra a devitrificação conforme discutido na seção 2.2.2.1. A temperatura de transição vítrea expressa a transição entre os estados sólido e líquido, o que implica no rompimento de ligações químicas. Neste aspecto, as ligações mais fracas são rompidas primeiro e as mais fortes se rompem à medida que a temperatura é aumentada. Entretanto, é paradoxal que a energia de ativação para a cristalização seja bastante elevada em T_g quando as ligações mais fracas são afetadas e muito menor em uma temperatura mais elevada quando as ligações fortes são rompidas^[172]. Não é o objetivo deste trabalho trazer uma resposta para este paradoxo mas deve-se salientar que a questão da energia de ativação para a cristalização é de suma importância para a compreensão da instabilidade intrínseca dos vidros de fluoretos de metais pesados contra a devitrificação, embora o seu significado físico ainda não seja compreendido e careça de um esclarecimento completo.

Os valores de E_a da tabela AB.3 determinados pelo método de Chen^[188] são considerados baixos em comparação a outros vidros de fluoretos, sugerindo desta forma, conforme discutido, uma boa estabilidade contra a devitrificação. A grande diferença entre os valores de E_a do vidro em blocos e do vidro em pó é provavelmente resultante dos diferentes mecanismos de cristalização observados na amostra sob estudo em função de sua granulometria. Matusita e Sakka^[175] determinaram a energia de ativação para a cristalização de vidros com diferentes tamanhos de partícula através de experimentos de DTA não-isotérmicos. Utilizando uma relação como a de Kissinger^[185], verificaram que os valores de E_a para vidros em blocos era bem inferior àqueles observados em vidros pulverizados (partículas

$< 44 \mu\text{m}$). Segundo aqueles pesquisadores, a aplicação de modelos tais como o de Kissinger^[185] no cálculo da energia de ativação para a cristalização em experimentos não-isotérmicos seria válida somente para amostras com partículas muito finas ou muito bem nucleadas antes do experimento de análise térmica. Caso contrário, a inclinação do gráfico obtido pela aplicação da equação (AB.12) ao caso de amostras com partículas grandes dependeria também do valor de n e conduziria a um valor de E_a muito mais baixo do que o verdadeiro. Desta forma tornaria-se fisicamente sem sentido e não deveria ser considerado.

Uma outra explicação para a diferença entre os valores de E_a poderia ser sugerida com base nas Figuras AB.4 e AB.5 Novamente assumindo-se que E_a é igual a E_η , no crescimento tridimensional ilustrado pela figura AB.4 os núcleos superficiais estão envolvidos por líquido, não havendo desta forma forças superficiais ou tensões que possam dificultar o fluxo viscoso e em consequência a cristalização. Como resultado, a energia de ativação para este processo assume um pequeno valor. Na situação de crescimento unidimensional descrita pela Figura AB.5 entretanto, podem existir forças superficiais que não são observadas no caso anterior uma vez que a superfície encontra-se totalmente cristalizada. Logo a energia de ativação para a cristalização do vidro pulverizado seria maior. Neste caso a equação (AB.4) deveria conter um elemento adicional relativo a tais forças assumindo uma forma tal como

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E + E_s}{RT}\right) \quad (\text{AB.13})$$

onde E_s seria um termo relativo à energia superficial das partículas finamente divididas do vidro em pó.

Concluindo, o estudo da cinética de cristalização do vidro IGGd4 sugere que sob o aspecto do parâmetro E_a , aquela composição apresenta uma boa estabilidade frente a devitrificação. À despeito das críticas sobre os diferentes métodos para a análise dos dados de experimentos não-isotérmicos de DSC, o objetivo principal deste estudo foi, sob um ponto de vista prático, determinar rapidamente parâmetros cinéticos para a cristalização dos vidros aqui investigados de modo a fornecer uma estimativa da sua estabilidade contra aquele fenômeno.

ANEXO C

TEORIA DE JUDD-OFELT

As fórmulas essenciais da teoria de Judd^[152] e Ofelt^[153] são apresentadas a seguir. O método consiste inicialmente na determinação experimental, a partir dos espectros de absorção, das forças de oscilador das transições de interesse. As forças de oscilador experimentais (f_{exp}) são obtidas a partir da seguinte relação:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \sigma(\nu) d\nu \quad (\text{AC.1})$$

com

N = número de íons Ln^{+3} / cm^3 ,

m = massa do elétron ($9,11 \cdot 10^{-28}$ g),

e = carga do elétron ($4,7968 \cdot 10^{-10}$ stC, sendo $\text{stC}^2 = \text{g} \cdot \text{cm}^3/\text{s}^2$),

c = velocidade da luz ($2,99979 \cdot 10^{10}$ cm/s),

e onde $\int \sigma(\nu) d\nu$ representa o coeficiente de absorção integrado na largura da banda (em $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e em:

$$\alpha(\nu) = \frac{\ln[I_0(\nu) / I(\nu)]}{x} \quad (\text{AC.2})$$

sendo x = espessura da amostra (cm) e α o coeficiente de absorção da transição. Por outro lado, a força de oscilador de uma transição dipolar elétrica $SLJ \rightarrow S'L'J'$ de frequência média $\bar{\nu}$, pode ser calculada a partir da expressão:

$$f_{calc} = \frac{8\pi m \bar{\nu}}{3h(2J+1)e^2 n^2} [\chi_{de} S_{de}] \quad (AC.3)$$

com S_{de} = forças de linha para transições via mecanismo de dipolo elétrico forçado,

$$S_{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\langle SLJ \| U_{\lambda} \| S' L' J' \rangle)^2 \quad (AC.4)$$

h = constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.s), J = número quântico do nível fundamental ($9/2$ no caso do Nd^{+3}) e χ_{de} uma constante de correção para o campo local igual a

$$\chi_{de} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (AC.5)$$

com n = índice de refração do meio, considerado constante e igual a n_D . As frequências médias das transições $SLJ \rightarrow S'L'J'$ são tomadas como o baricentro das bandas de absorção. Os elementos de matriz U_{λ} encontrados na Tabela AC.1 para o íon Nd^{+3} no fluoreto de lântanio (LaF_3) foram utilizados. O refinamento do método dos mínimos quadrados para as forças de oscilador calculadas conduz aos parâmetros Ω_{λ} . O desvio quadrático médio δ entre as forças de oscilador é dado por:

$$\delta = \left| \frac{\sum (f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}})^2}{N_{\text{tran}} - N_{\text{par}}} \right|^{1/2}$$

(AC.6)

sendo N_{tran} o número de transições e N_{par} o número de parâmetros.

Tabela AC.1: Elementos de matriz para as transições do Nd⁺³ no vidro INd1^[1].

Transição	U ²	U ⁴	U ⁶
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{3/2}	0,0000	0.2293	0.0548
⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	0,0102	0,2451	0,5126
⁴ F _{7/2} , ⁴ S _{3/2}	0,0020	0,0845	0,8491
⁴ F _{9/2}	0,0009	0,0092	0,0417
⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}	0,9736	0,5941	0,0673
² K _{13/2} , ⁴ G _{7/2} , ⁴ G _{9/2}	0,0665	0,2182	0,1271
² K _{15/2} , ⁴ G _{11/2} , ² G _{9/2} , ² D _{3/2}	0,0010	0,0441	0,0364
² P _{1/2} , ² D _{5/2}	0,0000	0,0369	0,0021
⁴ D _{1/2} , ⁴ D _{3/2} , ⁴ D _{5/2}	0,0001	0,5110	0,0444
⁴ D _{7/2}	0,0000	0,0036	0,0080

As forças de oscilador experimental e calculada, além dos parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) foram calculados através de um programa próprio preparado com o software Mathcad Plus 6.0^[2].

A partir daqui, é possível exprimir a probabilidade de transição radiativa (A_{de}) para uma emissão do tipo dipolar elétrica entre dois níveis SLJ e S'L'J' por:

^[1] Carnall, W.T.; Crosswhite, H; Crosswhite, H.M. Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of The Trivalent Lanthanides in LaF₃. Argone National Laboratory, 1979.

^[2] Cedido pelo Prof. Dr. Oscar Malta da UFPe.

$$A_{de}(J,J') = \frac{64 \pi^4 \bar{\nu}^{-3}}{3(2J+1)hc^3} (\chi_{de} S_{de})$$

(AC.7)

Os elementos de matriz para o cálculo de A_{de} das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ do íon Nd^{+3} estão na Tabela AC.2.

Tabela AC.2: Energia das transições e elementos de matriz para o cálculo de A_{de} das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ do íon Nd^{+3} [1].

Transição	$\nu(\text{cm}^{-1})$	U^2	U^4	U^6
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	11.161	0,0000	0.2293	0.0548
${}^4I_{11/2}$	9.494	0,0194	0,1073	1,1652
${}^4I_{13/2}$	7.575	0,0001	0,0136	0,4557

[1] Ref. Tab. AC.1

Pode-se também obter a probabilidade de emissão espontânea total (W_R) para um estado excitado:

$$W_R = \sum_{J'} A_{de}(J,J')$$

(AC.8)

O tempo de vida radiativa (τ_R) está relacionado às probabilidades de transição radiativa por:

$$\tau_R = \frac{1}{W_R}$$

(AC.9)

As razões de ramificação ou *branching ratio* (β) podem ser obtidas a partir das probabilidades de transição usando-se a expressão seguinte:

$$\beta = \frac{A_{de}(J, J')}{W_R} \quad (\text{AC.10})$$

Um outro parâmetro que pode ser obtido a partir dos tempos de vida radiativa experimental (τ_{exp}) e calculado (τ_R) é a chamada eficiência quântica (η), calculada pela expressão:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_R} \quad (\text{AC.11})$$

A sessão de choque (*cross section*) do nível de emissão da transição laser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (σ_p) é determinada por:

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{efe}}} \cdot A_{de}({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}) \quad (\text{AC.12})$$

onde λ é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{\text{efe}}$ é a razão entre a área do pico e sua intensidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Miya, T. et al. *Electron. Lett.* v.15, n.4, p.106, 1979.
- [2] Lucas, J. *Verre* v.2, n.6, p.6, 1996.
- [3] Poulain, M. et al. *Mater. Res. Bull.* v.10, p.243, 1975.
- [4] Poulain, M.; Chanthanasinh, M.; Brun, P.; Lucas, J. *Mater. Res. Bull.* v.12, p.151, 1977.
- [5] Drexhage, M.G. Heavy-Metal Fluoride Glasses. In: Tomozawa, M.; Doremus, R.H. *Treatise on Materials Science and Technology*. Academic Press, 1985. v.26, Cap.4, p.151.
- [6] Poulain, M. *J. Non-Cryst. Sol.* v.56, p.1, 1983.
- [7] Lucas, J. *Mater. Sci. Forum* v. 19-20, p.3, 1987.
- [8] Baldwin, C.M.; Almeida, R.M.; Mackenzie, J.D. *J. Non-Cryst. Sol.* v.43, p.309, 1981.
- [9] Poulain, M.; Maze, G. *Chemtronics* v.3, p.77, 1988.
- [10] Tran, D.C.; Ginther, R.J.; Sigel, Jr., G.H. *Mater. Res. Bull.* v.17, p.1.177, 1982.
- [11] Hu, H.; Mackenzie, J.D. *J. Non-Cryst. Sol.* v.54, p.241, 1983.
- [12] Shimizu, M. et al. *Electron. Lett.* v.26, n.20, p.1.641, 1990.
- [13] Carter, S.F. et al. *Electron. Lett.* v.27, n.8, p.628, 1991.
- [14] Javorniczky, J.S. et al. *J. Non-Cryst. Sol.* v.184, p.336, 1995.
- [15] Poulain, M.; Poulain, M.; Maze, G. *Fluoride Glasses*. Fr. Pat. 24 78 618, 1980.
- [16] Fonteneau, G.; Bouggad, M.; Lucas, J. *Mater. Sci. Forum* v.19-20, p.41, 1987.
- [17] Poulain, M. et al. *Proc. 16th Int. Cong. Glass* v.2, p.61, Madrid, 1992.
- [18] Bouggad, M.; Fonteneau, G.; Lucas, J. *J. Mater. Res. Bull.* v.22, p.685, 1987.
- [19] Messaddeq, Y. et al. *J. Non-Cryst. Sol.* v.161, p.210, 1993.
- [20] Rigout, N.; Adam, J.L.; Lucas, J. *J. Non-Cryst. Sol.* v.161, p.161, 1993.
- [21] Martin, I.R. et al. *J. Non-Cryst. Sol.* v.161, p.294, 1993.

- [22] Adam, J.L.; Smektala, F.; Lucas, J. J. Non-Cryst. Sol. v.140, p.31, 1992.
- [23] Zhang, G.; Friot, B.; Poulain, M. J. Non-Cryst. Sol. v.213-214, p.6, 1997.
- [24] Messaddeq, Y. Nouveaux Verres Fluores a Base de Fluorures de Zinc et D'indium. Proprietes et Applications. Rennes, 1992. 147p. Tese (Doutorado), Universidade de Rennes, France.
- [25] Hecht, J. Understanding Fibers Optics. 2nd ed., Prentice Hall, 1993. 477p.
- [26] Projects in Fibers Optics - Applications Handbook. Newport Corp., Fountain Valley, Ca., 1991, p.3.
- [27] Kompfner, R. Appl. Opt. v.1, n.11, p.2.412, 1972.
- [28] Van Heel, A.C.S. Nature v.173, p.39, 1954.
- [29] Mainann, T.H. Nature v.187, p.493, 1960.
- [30] Gambling, W.A. Phys. Chem. Glasses v.21, n.1, p.1, 1980.
- [31] Kao, C.K., ; Hockham, G.A. Proc. IEE v.113, p.1.151, 1966.
- [32] Kapron, F.P.; Kech, D.B.; Maurer, R.D. Appl. Phys. Lett. v.17, n.10, p.423, 1970.
- [33] Thorsen, N. Fiber Optics and the Telecommunication Explosion. New Jersey, Prentice Hall, 1998, p.149.
- [34] MacChesney, J.B.; DiGiovani, D.J. J. Am. Ceram. Soc. v.73, n.12, p.3.537, 1990.
- [35] Koestler, C.J.; Snitzer, E. Appl. Opt. v.3, p.1.182, 1964.
- [36] Desurive, E.; Simpson, J.R.; Becker, P.C. Opt. Lett. v.12, n.11, p.888, 1987.
- [37] Ohishi, Y. et al. Opt. Lett. v.16, n.22, p.1747, 1991.
- [38] Poulain, M. J. Non-Cryst. Sol. v.184, p.103, 1995.
- [39] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. Fundamentals of Physics. Wiley, 4th ed., 1993, p.1.013.
- [40] Quinn, D.E. Optical Fibers. In: Allard, F.C. Fiber Optics Handbook. New York, Cap. 1, p.1.1.
- [41] Beales, K.J.; Day, C.R. Phys. Chem. Glasses v.21, n.1, p.5, 1980.
- [42] Kao, C.K. Optical Fibers Systems; Technology, Design and Applications. McGraw Hill, 1986, 204p.
- [43] Drexhage, M.G. Perspectives and Overview. In: France, P.W. et al. Fluoride Glass Optical Fibers. Blackie and Son LTD, 1990. Cap.1, p.1.

- [44] Urquhar, P. IEE Proc. v.135, pt.J, p.385, 1988.
- [45] Mitachi, S. Phys. Chem. Glasses v.23, n.6, p.190, 1982.
- [46] Soufiane, A. Verres Fluores a Base D'indium et de Gallium. Application aux Fibres Optiques. Rennes, 1992. 188p. Tese (Doutorado), Universidade de Rennes, France.
- [47] Poulain, M. Glass Systems and Structures. In: Comyns, A.E. Critical Reports on Applied Chemistry. Wiley, 1989. v.27, Cap.2, p.11.
- [48] Varshneya, A.K. Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press, 1994, 570p.
- [49] Scherer, G. Glass Formation and Relaxation. In: Zarzycki, J. Materials Science and Technology, VCH, 1991. v.9, Cap.3, p.118.
- [50] Wunderlich, B.; Bodily, D.M.; Kaplan, M.H. J. Appl. Phys. v.35, n.1, p.95, 1964.
- [51] Schnaus, U.E. et al. Phys. Chem. Glasses v.11, n.6, p.213, 1970.
- [52] Moynihan, C.T. et al. J. Phys. Chem. v.78, n.26, p.2.673, 1974.
- [53] Moynihan, C.T. et al. Mater. Sci. Forum v.6, p.655, 1985.
- [54] Hruby, A. Czech. J. Phys. v.B32, p.1.187, 1972.
- [55] Thornburg, D.D. Mater. Res. Bull. v.9, p.1.481, 1974.
- [56] Lasocka, M.J. J. Mater. Sci. v.11, p.1.770, 1976.
- [57] Onorato, P.I.K.; Uhlmann, D.R.; Hopper, R.W. J. Non-Cryst. Sol. v.41, p.189, 1980.
- [58] Weinberg, M.C. J. Non-Cryst. Sol. v.167, p.81, 1994.
- [59] Saad, P.; Poulain, M. Mater. Sci. Forum v.19-20, p.11, 1987.
- [60] Delben, A. Preparação e Caracterização de Vidros Fluorozirconados. São Carlos, 1992. 108p. (Tese de Doutorado), Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [61] Lebullenger, R.; Poulain, M. J. Non-Cryst. Sol. v.213-214, p.353, 1997.
- [62] Akella, A.; Downing, E.A.; Hesselink, L. J. Non-Cryst. Sol. v.123-124, p.1, 1987.
- [63] de Leede, G.; de Waal, H. J. Non-Cryst. Sol. v.104, p.45, 1988.
- [64] Baldwin, C.M.; Mackenzie, J.D. J. Am. Ceram. Soc. v.62, n.9-10, p.537, 1979.
- [65] HANDBOOK of Chemistry and Physics, 73rd ed., CRC Press, 1993, Lide,

D.R. (ed.).

- [66] Poulain, M. *Nature* v.293, p.279, 1981.
- [67] Shannon, R.D. *Acta Cryst.* v.A32, p.751, 1976.
- [68] Parker, J.M.; France, P.W. *Optical Properties of Halide Glasses*. In: Lewis, M. H. *Glasses and Glass-Ceramics*. Chapman and Hall, 1989. p.156.
- [69] Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. 5th ed., Oxford University Press, 1994. p.751.
- [70] Pauling, L. *General Chemistry*. W.H. Freeman and Company, 1970. p.395.
- [71] Bruce, A.J. *The Thermal Properties of Fluoride Glasses*. In: Almeida, R.M. *Halide Glasses for Infrared Fiber Optics*. Martinus Nijhoff Publ., 1987. p.149.
- [72] Parker, J.M. *General Physical Properties*. In: Comyns, A.E. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Wiley, 1989. v.27, Cap.6, p.123.
- [73] Krohn, D.A. *J. Am. Ceram. Soc.* v.53, p.505, 1970.
- [74] Drexhage, M.G. *Optical Properties of Fluoride Glasses*. In: Almeida, R. *Halide Glasses for Infrared Fiber Optics*. Martinus Nijhoff Publ., 1987. p.219.
- [75] Lucas, J. *Halide Glasses*. In: Zarzycki, J. *Materials Science and Technology*, VCH, 1991. v.9, Cap.8, p.455.
- [76] Seddon, A. *Chemical Properties*. In: Comyns, A.E. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Wiley, 1989. v.27, Cap.7, p.157.
- [77] Pantano, G.C.; Brow, R.K. *J. Am. Ceram. Soc.* v.71, n.7, p.577, 1988.
- [78] Costa, B.J.; Soufiane, A.; Messaddeq, Y. *Química Nova* v.21., n.3, p.370, 1998.
- [79] Guery, J. et al. *Phys. Chem. Glasses* v.29, n.1, p.30, 1988.
- [80] Simmons, C.J. *J. Am. Ceram. Soc.* v.70, n.9, p.654, 1987.
- [81] Simmons, C.J.; Simmons, J.H. *J. Am. Ceram. Soc.* v.69, n.9, p.661, 1986.
- [82] Simmons, C.J et al. *Mater. Res. Bull.* v.17, p.1.203, 1982.
- [83] Chen, D.G.; Simmons, C.J.; Simmons, J.H. *Mater. Sc. Forum* v.19-20, p.315, 1987.
- [84] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, 1980. 1.396p.
- [85] Bruce King, R. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*. VCH, 1995. 326p.

- [86] Dai, Y. J. Am. Ceram. Soc. v.78, n.1, p.183, 1995.
- [87] Frischat, G.H.; Overbeck, I. J. Am. Ceram. Soc. v.67, p.C238, 1984.
- [88] Seddon, A.B.; Shah, W.A. J. Non-Cryst. Sol. v.128, p.183, 1991.
- [89] Burgess, J. Metal Ions in Solution. Ellis Horwood, 1978. 481p.
- [90] Kotz, J.C.; Purcell, K.F. Chemistry and Chemical Reactivity. 2nd ed., Sanders College Publishing, 1991. 1.264p.
- [91] Wade, K.; Banister, A.J. Al, Ga, In, Th. In: Trotman-Dickenson, A.F. Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, 1973. v.1, Cap.12, p.993.
- [92] Kilbourn, B.T. A Lanthanide Lantology - Part I. Molycorp Inc., 1993. 61p.
- [93] Aylett, B.J. Group IIIB. In: Trotman-Dickenson, A.F. Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, 1973. v.3, Cap.30, p.187.
- [94] Scherer, G.W. Relaxation in Glass and Composites. Wiley, 1986. Cap.2, p.19.
- [95] Callister, W.D. Materials Science and Engineering - An Introduction. 3rd ed., Wiley, 1994. 811p.
- [96] Bruckner, R. Mechanical Properties of Glasses. In: Zarzycki, J. Materials Science and Technology, VCH, 1991. v.9, Cap.13, p.665.
- [97] Matecki, M.; Rogard, S.; Écolivet, C. Eu. J. Sol. State Inorg. Chem. t.32, p.483, 1995.
- [98] Ziemath, E.C. Caracterização de Vidros e Vitro-Cerâmicas Com Composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. São Carlos, 1990. 142p. (Tese de Doutorado), Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [99] Krautkramer, J.; Krautkramer, H. Ultrasonic Testing of Materials. 4th ed., Springer-Verlag, 1990. 521p.
- [100] Breazeale, M.A.; Cantrell, J.H.; Heyman, J.S. Ultrasonic Wave Velocity and Attenuation Measurements. In: Edmonds, P.D. Methods of Experimental Physics - Ultrasonics, Academic Press, 1981. v.19, Cap.2, p.67.
- [101] Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. Theory of Elasticity. Pergamon Press, 1959. 134p.
- [102] Messaddeq, Y. Notas pessoais não publicadas.
- [103] Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. Introduction to Ceramics. 2nd ed., Wiley, 1976. 1.031p.
- [104] Nattermann, K. et al Mechanical Properties. In: Bach, H.; Neuroth, N. The

Properties of Optical Glass, Springer-Verlag, 1995. Cap.4, p.181.

- [105] Guillemet, C. Verre v.3, n.6, p.10, 1997.
- [106] Sehgal, J. et al J. Mater. Sci. Lett. v.14, p.167, 1995.
- [107] Cook, R.F.; Pharr, G.M. J. Am. Ceram. Soc. v.73, n.4, p.787, 1990.
- [108] Anstis, G.R. et al. J. Am. Ceram. Soc. v.64, n.9, p.533, 1981.
- [109] Lawn, B.R.; Marshall, D.B. J. Am. Ceram. Soc. v.62, n.7-8, p.347, 1979.
- [110] Miyata, N.; Jinno, H. J. Non-Cryst. Sol. v.38-39, p.391, 1980.
- [111] Ishikawa, H.; Shinkai, N. J. Am. Ceram. Soc. v.65, p.C-124, 1982.
- [112] Liang, K.M. J. Mater. Sci. v.25, p.207, 1990.
- [113] Lawn, B.R. et al J. Mater. Sci. v.10, p. 113, *ibid* p.2.016, 1975.
- [114] Schneider, H.W. et al. Electron. Lett. v.22, n.18, p.949, 1986.
- [115] Fogret, E. Realisation et Caracterisation de Guides D'ondes Plans et Confinés par Interdiffusions Cationiques et Anioniques sur Verres de Fluoures. Rennes, 1994. 151p. Tese (Doutorado), Universite de Rennes, France.
- [116] Freiman, S.W.; Baker, T.L. J. Am. Ceram. Soc. v.71, p.C-214, 1988.
- [117] France, P.W. Fluoride Glass Optical Fibers. Blackie, 1990.
- [118] Hasz, W.C.; Wang, J.H.; Moynihan, C.T. J. Non-Cryst. Sol. v.161, p.127, 1993.
- [119] Rigout-Fogret, N. Synthese et Caracterisation de Nouvelles Compositions de Verres de Fluoures a Base D'indium Pour L'elaboration de Fibres Optiques a Grandes Ouvertures Numeriques. Rennes, 1994. 138p. Tese (Doutorado) Universite de Rennes, France.
- [120] Fulcher, G.S. J. Am. Ceram. Soc. v.8, n.6, p.339, 1925.
- [121] Scherer, G.W. J. Am. Ceram. Soc. v.75, n.5, p.1.060, 1992.
- [122] Matusita, K.; Koide, M.; Komatsu, T. J. Non-Cryst. Sol. v.140, p.119, 1992.
- [123] Koide, M.; Matusita, K.; Komatsu, T. J. Non-Cryst. Sol. v.125, p.93, 1990.
- [124] Poignant, H.; Tran, D.C. Electron. Lett. v.18, n.24, p.1.044, 1982.
- [125] Shuto, K. et al. Electron. Lett. v.29, p.139, 1993.
- [126] Kitagawa, T. et al. Electron. Lett. v.28, p.1.818, 1992.
- [127] Suche, H. et al. Electron. Lett. v.29, p.1.111, 1993.

- [128] Chartier, Y. et al. *Opt. Lett.* v.17, p.810, 1992.
- [129] Lucas, J.; Adam, J.L. *Glastech. Ber.* v.62, n.12, p.422, 1989.
- [130] Brierley, M.C.; Carter, S.; France, P. *Electron. Lett.* v.26, n.5, p.329, 1990.
- [131] Brierley, M.C.; Millar, C.A. *Electron. Lett.* v.24, n.7, p.438, 1988.
- [132] Miyajima, Y.; Komukai, T.; Sugawa, T. *Electron. Lett.* v.26, n.3, p.194,
ibid n.17, p.1.397, 1990.
- [133] Sugawa, T. Miyajima, Y.; Komukai, T.; *Electron. Lett.* v.26, n.24, p.2.042,
1990.
- [134] Hu, H. et al. *J. Non-Cryst. Sol.* v.184, p.218, 1995.
- [135] Parke, S.; Cole, E. *Phys. Chem. Glasses* v.12, n.5, p.125, 1971.
- [136] Tanabe, Y.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Jap.* v.9, p.753, 1954.
- [137] Suzuki, Y. et al. *Phys. Rev. B.* v.35, n.9, p.4.472, 1987.
- [138] Feuerhelm, L.N.; Sibley, S.M.; Sibley, W.A. *J. Sol. St. Chem.* v.54, p.164,
1984.
- [139] Ohishi, Y. et al. *Phys. Chem. Glasses* v.24, n.5, p.135, 1983.
- [140] France, P.W.; Carter, S.F.; Parker, J.M. *Phys. Chem. Glasses* v.27, n.1,
p.32, 1986.
- [141] Miranday, J.P.; Jacoboni, C.; De Pape, R. *J. Non-Cryst. Sol.* v.43, p.393,
1981.
- [142] Annapuma, K.; Hanumanthu, M.; Buddhudu, S. *Spectrochim. Acta* v.48A,
n.6, p.791, 1992.
- [143] Azkargotta, J. et al. *IEEE J. Quantum Electron.* v.30, n.8, p.1.862, 1994.
- [144] Henderson, B.; Imbush, G.F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids.*
Oxford Science Publ., 1989. 645p.
- [145] Reisfeld, R. et al. *J. Sol. St. Chem.* v.53, p.236, 1984.
- [146] Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. *Multiplets of Transition-Metal Ions in
Crystals.* Academic Press, 1970. 331p.
- [147]] Le Gall, P. *Propriétés Optiques des Verres de Fluoures de Métaux Lourds
Dopés par les Ions Néodyme (III), Chrome (III) et Manganèse (II).* Rennes,
1988. 172p. Tese (Doutorado) Université de Rennes, France.
- [148] Weber, M.J. *J. Non-Cryst. Sol.* v.123, p.208, 1990.
- [149] Snitzer, E. *Phys. Rev. Lett.* v.7, p.444, 1961.

- [150] Brierley, M.C.; France, P. *Electron. Lett.* v.23, n.16, p.815, 1987.
- [151] Miniscalco, W.J. et al. *Electron. Lett.* v.24, n.1, p.28, 1988.
- [152] Judd, B.R. *Phys. Rev.* v.127, n.3, p.750, 1962.
- [153] Ofelt, G.S. *J. Chem. Phys.* v.37, n.3, p.511, 1962.
- [154] Petrin, R.R. et al. *IEEE J. Quantum Electron.* v.27, n.4, p.1.031, 1991.
- [155] Balda, R. et al. *J. Phys.: Condens. Matter* v.6, p.913, 1994.
- [156] Rao, A.S. et al. *Opt. Mater.* v.10, p.245, 1998.
- [157] Krupke, W.F. *IEEE J. Quantum Electron.* v.QE-7, p.153, 1971.
- [158] Sardar, D.H. et al. *Opt. Mater.* v.3, p.257, 1994.
- [159] Krupke, W.F. *Phys. Rev.* v.145, p.325, 1966.
- [160] Uhlmann, E.V. et al. *J. Non-Cryst. Sol.* v.178, p.15, 1994.
- [161] Ebendorff-Heidepriem, H.; Ehrt, D. *J. Non-Cryst. Sol.* v.248, p.247, 1999.
- [162] Hanumanthu, M.; Annapurna, K.; Buddhudu, S. *Sol. State Commun.* v.80, p.315, 1991.
- [163] Jacobs, R.R.; Weber, M.J. *IEEE J. Quantum Electron.* v.QE-12, p.102, 1976.
- [164] Reisfeld, R. et al. *J. Sol. State. Chem.* v.48, p.323, 1983.
- [165] Schneider, H.W. *Fibre Drawing*. In: Comyns, A.E. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Wiley, 1989. v.27, Cap.8, p.185.
- [166] Poignant, H. *Fluoride Optical Fibers In France*. In: Almeida, R. *Halide Glasses for Infrared Fiberoptics*. Martinus Nijhoff Publ., 1987. p.265.
- [167] Mitachi, S.; Miyashita, T.; Manabe, T. *Phys. Chem. Glasses* v.23, n.6, p.196, 1982.
- [168] Tran, D.C.; Fisher, C.F.; Sigel, G.H. *Electron. Lett.* v.18, p.657, 1981.
- [169] MacFarlane, D.R.; Matecki, M.; Poulain, M. *J. Non-Cryst. Sol.* v.64, p.351, 1984.
- [170] Esnault-Grosdemouge, M.A.; Matecki, M.; Poulain, M. *Mater. Sci. Forum* v.5, p.241, 1985.
- [171] Matecki, M.; Noiret-Chiaruttini, I.; Lucas, J. *J. Non-Cryst. Sol.* v.127, p.136, 1991.
- [172] Poulain, M. *J. Non-Cryst. Sol.* v.140, p.1, 1992.

- [173] Poulain, M. *Thermochim. Acta* v.280/281, p.343, 1996.
- [174] Suriñach, S. et al. *J. Non-Cryst. Sol.* v.205-207, p.546, 1996.
- [175] Matusita, K.; Sakka, S. *J. Non-Cryst. Sol.* v.38-39, p.741, 1980.
- [176] Matusita, K.; Sakka, S. *Phys. Chem. Glasses* v.20, n.4, p.81, 1979.
- [177] Matusita, K.; Sakka, S. *Thermochim. Acta* v.33, p.351, 1979.
- [178] Ray, C.S.; Day, D.E. Nucleation and Crystallization in Glasses as Determined by DTA. In: Weinberg, M. *Nucleation and Crystallization in Glasses and Liquids - Ceram. Trans.* v.30, p.207. The Am. Ceram Soc., 1993.
- [179] Kelton, K.F. *J. Non-Cryst. Sol.* v.163, p.283, 1993.
- [180] Johnson, W.A.; Mehl, K.F. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* v.135, p.315, 1939.
- [181] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* v.7, p.1.103, 1939, *ibid* v.8, p.212, 1940, *ibid* v.9, p.177, 1941.
- [182] Yinnon, H.; Uhlmann, D.R. *J. Non-Cryst. Sol.* v.54, p.253, 1983.
- [183] Kenemy, T.; Granasy, L. *J. Non-Cryst. Sol.* v.68, p.193, 1984.
- [184] Bansal, N.P. et al. *J. Am. Ceram. Soc.* v.66, p.233, 1983.
- [185] Kissinger, H.E. *Anal. Chem.* v.29, n.11, p.1.702, 1957.
- [186] Ozawa, T. *Polymer* v.12, p.150, 1971.
- [187] Augis, J.A.; Bennett, J.E. *J. Therm. Anal.* v.13, p.283, 1978.
- [188] Chen, M.S. *J. Non-Cryst. Sol.* v.27, p.257, 1978.
- [189] Henderson, D.W. *J. Non-Cryst. Sol.* v.30, p.301, 1979.
- [190] Criado, J.M.; Ortega, A. *J. Non-Cryst. Sol.* v.87, p.302, 1986.
- [191] Kenemy, T.; Sestak, J. *Thermochim. Acta* v.110, p.113, 1987.
- [192] De Bruijn, T.J.W.; De Jong, W.A.; van den Berg, P.J. *Thermochim. Acta* v.45, p.315, 1981.
- [193] Abramovitz, M.; Stegun, I.E. *HANDBOOK of mathematical functions*. U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1972.
- [194] Doyle, C.D. *J. Appl. Polym. Sci.* v.6, p.639, 1962.
- [195] MacFarlane, D.R.; Moore, L.J. Nucleation and Crystallization. In: Comyns, A.E. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Wiley, 1989. v.27, Cap.3, p.49.

- [196] Bansal, N.P.; Doremus, R.H. J. Am. Ceram. Soc. v.66, p.C-132, 1983.
- [197] Bansal, N.P. et al Mater. Res. Bull. v.19, p.577, 1984.
- [198] Weinberg, M.C.; Neilson, G.F.; Smith, G.L. J. Non-Cryst. Sol. v.56, p.45, 1983.
- [199] Busse, L.E. et al. Mater. Sci. Forum v.5, p.219, 1985.
- [200] Carter, S.F.; France, P.W.; Moore, M.W. Phys. Chem. Glasses v.28, n.1, p.22, 1987.
- [201] Poulain, M. Notas pessoais não publicadas.
- [202] Moore, L.J.; MacFarlane, D.R.; Newman, P.J. J. Non-Cryst. Sol. v.140, p.159, 1992.
- [203] Branda, F.; Marotta, A.; Buri, A. J. Non-Cryst. Sol. v.134, p.123, 1991.