



**CURITIBA**

**37º CONGRESSO  
BRASILEIRO  
DE CERÂMICA**

**ANAI S**

---

**VOLUME II**

---

## UMA NOVA FAMÍLIA DE VIDROS DE FLUORETOS

Y. Massaddeq, M. Boscolo, M.A. Aegerter

Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
Cx. Postal 369  
13560-970 São Carlos (SP)

Uma nova família de vidros de fluoretos à base de  $\text{InF}_3$  está aparecendo como um grupo promissor para a fabricação de fibras de baixa perda óptica a  $5 \mu\text{m}$  para acoplamento com laser de CO. Quando dopado com terras raras ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) permite obtenção de fibras laser e amplificadores ópticos em  $1,3 \mu\text{m}$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ ) e  $1,5 \mu\text{m}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Os vidros de fluoretos a base de  $\text{InF}_3$  apresentam uma janela de transmissão até  $10 \mu\text{m}$  no IV médio maior que os vidros a base de  $\text{ZrF}_4$ . Os sistemas de formação vítrea e as principais propriedades físicas são discutidas.

## A NEW FAMILY OF FLUORIDE GLASSES

A new family of glasses based in  $\text{InF}_3$  is now emerging as a promising group of fluoride glasses to fabricate low optical loss fibers operating around  $5 \mu\text{m}$  for delivery from CO laser and, when doped with rare earth for the realization of fiber laser ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) and optical amplifiers operating at  $1.3 \mu\text{m}$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ ) and  $1.5 \mu\text{m}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Fluoroindate glasses present a higher transparency in the mid infrared up to  $10 \mu\text{m}$  than fluorozirconate glasses. The glass forming systems and the main physical and optical properties are reported.

## 1. INTRODUÇÃO

Muitas composições foram estudadas afim de melhorar as propriedades físicas dos vidros de fluoretos de metais pesados, entre as quais os sistemas a base de  $\text{InF}_3$  tem permitido o preparo de vidros com ótimas propriedades térmicas e ópticas [1,2].

Estas novas composições estão surgindo como uma família de vidros de fluoretos. Estes vidros apresentam alta transmissão óptica no infravermelho e uma atenuação óptica teórica mínima no infravermelho menor que os vidros a base de  $\text{ZrF}_4$ . Estes novos vidros estão muito promissores para a fabricação de fibras ópticas, permitindo o seu acoplamento com laser de CO que emite em  $5 \mu\text{m}$ .

Vários sistemas ternários, quaternários e quinternários tendo  $\text{InF}_3$  como maior constituinte tem sido estudados. Inicialmente as composições mais estáveis foram encontradas no sistema  $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-CdF}_2$  [2,3].

Embora estes vidros mostrassem melhor estabilidade térmica que os vidros a base de  $\text{ZrF}_4$ , não é ainda suficiente para o puxamento de fibra devido a cristalização da préforma durante o processo. Consequentemente, composições a base de  $\text{InF}_3$  com melhor comportamento em frente da cristalização são então necessárias. Mitachi et al. [4], estudou os efeitos de pequenas adições de  $\text{GdF}_3$  (cerca de 3% em mol) em vidros de fluorozirconatos e encontraram um aumento drástico na estabilidade térmica, tornando estas composições melhores para o puxamento de fibras.

Usando um intuito similar, investigamos a estabilidade térmica de várias composições a base de  $\text{InF}_3$ , contendo pequena alíquota de  $\text{GdF}_3$ . A estabilidade térmica foi sensivelmente melhorada e a taxa de cristalização diminuída significativamente. Algumas composições foram selecionadas e se tornaram adequadas para puxamento de fibras ópticas.

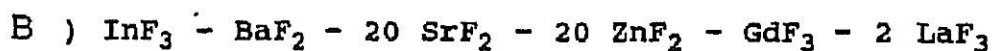
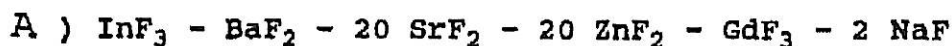
## 2. EXPERIMENTAL

A procedência dos materiais usados é  $\text{ZnF}_2$  (Merck),  $\text{BaF}_2$  e  $\text{SrF}_2$  (B.D.H.),  $\text{GdF}_3$  (Alfa),  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Prussag) e bifluoreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$  (Riedel de Häen). Os fluoretos de índio e gálio foram preparados no laboratório a partir dos óxidos respectivos. Os pós dos óxidos foram primeiramente reagidos com  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$  por 90

min. a 400°C em um cadinho de platina no ar. Os fluoretos usados nas composições são aquecidos a 700°C para a fusão e então a 800°C para homogenização. O líquido fundido é em seguida vertido em um molde de latão previamente aquecido a cerca de 250°C e que permite a preparação de amostras com diferentes espessuras. Os processos de fusão, homogenização e preparação foram executados em uma câmara de luvas com atmosfera de argônio com teor de umidade < 0,01 ppm.

### 3. SISTEMAS DE FORMAÇÃO VÍTREA

Dois sistemas a base de  $\text{InF}_3$  tem sido estudados:



A figura 1 mostra os limites da formação vítrea obtida por resfriamento rápido ( $\Delta, 0$ ) e somente por resfriamento lento ( $\Delta$ ) (áreas hachuradas). A preparação de amostras volumosas só é possível com a adição de pequenas quantidades de  $\text{GdF}_3$  (entre 5 a 12%) nas composições base A e B. Entretanto a estabilidade máxima só é observada para vidros contendo menos de 4% de  $\text{GdF}_3$ . Usando este critério foram encontradas duas boas composições que são:  $40 \text{InF}_3 - 20 \text{ZnF}_2 - 20 \text{SrF}_2 - 16 \text{BaF}_2 - 2\text{GdF}_3 - 2 \text{NaF}$  (ou  $2 \text{LaF}_3$ ).

Investigações sistemáticas tem sido também efetuadas substituindo  $\text{NaF}$  por  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{YF}_3$ . Geralmente, o  $\text{YF}_3$  é conhecido como estabilizador para vidros de fluoretos e  $\text{CaF}_2$  como agente redutor de corrosão. Os diagramas destas formações vítreas estão mostrados na figura 2. Entretanto a incorporação de  $\text{CaF}_2$  aumentou a região vítrea e a incorporação de  $\text{YF}_3$ , limitada a 4% em mol, não melhorou a estabilidade térmica.

Substituição de pequenas alíquotas de  $\text{InF}_3$  por  $\text{GaF}_3$  tem também apresentado bons resultados para a estabilidade vítrea [5].

### 4. CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

Dentre as melhores regiões de formações vítreas mostradas nas figuras 1 e 2, escolhemos as composições dadas na tabela I. Determinamos as suas características térmicas:  $T_g$ , temperatura de transição vítrea;  $T_x$ , início da temperatura de cristalização

vítrea;  $T_p$ , temperatura do máximo pico exotérmico, os parâmetros de estabilidade  $T_x - T_g$  e  $S = (T_x - T_g)(T_p - T_x)/T_g$  [6], bem como sua densidade volumétrica e o índice de refração ( $n$ ) em  $\lambda = 584.9$  nm. As características térmicas foram determinadas em um equipamento DSC - Dupont 2000, com taxa de aquecimento igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os resultados estão mostrados na tabela II.

As densidades são aproximadamente constantes ao redor de  $5\text{g}/\text{cm}^3$  e o índice de refração ao redor de 1,5. Para todas as composições exceto para as que contém  $\text{PbF}_2$ , a temperatura de transição vítrea é da ordem de  $295^\circ\text{C}$ . A temperatura do início de cristalização é ao redor de  $390^\circ\text{C}$  para as quatro primeiras composições e diminui quando  $\text{PbF}_2$  é incorporado; para as duas últimas composições contendo Na e Ga, ela é um pouco maior que  $400^\circ\text{C}$ .

Para puxar fibras ópticas a partir de préformas, é importante conhecer o comportamento da viscosidade em função da temperatura para determinar a faixa de temperatura na qual a préforma pode ser puxada.

A viscosidade do vidro foi determinada em um equipamento Dupont 1090 (analisador térmico) com uma célula TMA modelo 934, medindo a deformação de uma amostra cilíndrica. As medidas foram efetuadas com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A figura 3 mostra a dependência da viscosidade com a temperatura obtida para duas composições IZBSGdGaN (tabela I). Da inclinação da curva obtém-se a faixa de temperatura de trabalho que é da ordem de 380 a  $400^\circ\text{C}$ .

A transmissão óptica de muitas composições a base de  $\text{InF}_3$  tem sido medidas a temperatura ambiente na região espectral do próximo e médio infravermelho usando um espectrofotômetro Bomem DA8. A figura 4 mostra um espectro obtido de uma amostra de vidro IZSBC (tabela I) comparado com espectros de outros vidros. Esta composição apresenta uma das maiores faixas de transmissão dentre os vidros de fluoretos. O deslocamento da borda de absorção para comprimento de onda maior é devido ao baixo valor da energia dos fonons neste material. Estes vidros aparecem assim promissores para a fabricação de fibras ópticas transparentes para acoplamento a laser de CO (distribuição de luz infravermelho de alta intensidade).

A vantagem dos vidros de fluoretos sobre os vidros de silicatos é alta solubilidade das terras raras ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ , etc) durante a fundição. Uma das aplicações mais promissoras

concerne às fibras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}\text{Yb}^{3+}$  e o seu uso em amplificadores ópticos à 1,3  $\mu\text{m}$ . Amplificadores já testados são desenvolvidos em fibras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  em vidros ZBLAN e apresentaram um ganho baixo, menor que 40 dB (7, 8,9) por causa da alta energia dos fonons. Ohishi et al (10) mostra que os vidros à base de  $\text{InF}_3$ , possuem uma energia dos fonons menor, o que reduz as recombinações não radiativas e, conseqüentemente, aumenta o ganho óptico. Outras fibras dopadas com terras raras são promissoras também para o desenvolvimento de lasers de fibras, tais como laser de  $\text{Ho}^{3+}$  (1,38  $\mu\text{m}$ )  $\text{Tm}^{3+}$  (2,3  $\mu\text{m}$ ) (12) e  $\text{Er}^{3+}$  (2,72  $\mu\text{m}$ ) (13).

### 5. CONCLUSÃO

Novas composições vítreas a base de  $\text{InF}_3$  tem sido estudadas nos sistemas  $\text{InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-GdF}_3\text{-NaF}$  (ou  $\text{LaF}_3$ ). Os diagramas de formação vítrea tem sido determinados. Estes vidros são altamente transparentes do ultravioleta até 7,5  $\mu\text{m}$ . Pequenas adições de  $\text{GdF}_3$  e  $\text{GaF}_3$  aumentam drasticamente suas estabilidades térmicas.

Esta nova família de vidros fluoretos aparece muito promissora para a fabricação de fibras ópticas, especialmente para acoplamento com laser de CO que emite próximo a 5  $\mu\text{m}$ .

### REFERÊNCIAS

1. M. Poulain, M. Poulain e G. Maze, Fluoride Glasses - Fr.Pat. 2478618 (1980).
2. Y. Messaddeq, Tese de Doutorado, Universidade de Rennes (França) (1990).
3. M. Poulain, M. Poulain, Y. Messaddeq e A. Soufiane, Fluoroindate glasses, The American Ceramics Society Inc., a ser publicado.
4. S. Mitachi, S. Shibata e T. Monabe, Ele. Lett. 17, 128-129 (1981).
5. A. Soufiane, comunicação pessoal.
6. M. Saad e M. Poulain, Mat. Sci. Forum, 19-20, 11 (1987).
7. Y. Ohishi, T. Konamori, T. Kitagawa, S. Takapweshi, E. Sintzer e G. H. Sigel, Optical Fiber Communication, (1991) 10.

8. Y. Durteste, M. Monerie, J. Y. Allain e H. Poignant, *Elect. Lett*, **27**, (1991) 626.
9. S. F. Carter, D. Szebeste, S. T. Davey, R. Wyuatt, M. C. Brerley e P. W. France, *27* (1991) 628.
10. Y. Oshishi, T. Kanamori, T. Nishi, Y. Nishida, S. Takapashi, *Proceedings International Congress on Glass, Madrid, 2*, (1992) 73.
11. M. C. Brierley, P. W. France, C. A. Millar, *Elect. Lett*, **24**, (1988) 539.
12. R. Allen, L. Esterowitz, *Applied Physics le Hers*, **55**, (1989) 721.
13. M. C. Brierley e P. W. France, *Elect. Lett*, **24**, (1988) 935.

Tabela I. Composições padrões a base de  $\text{InF}_3$  (% em mol).

Acronym	$\text{InF}_3$	$\text{ZnF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{BaF}_2$	$\text{GdF}_3$	$\text{MF}_n$
IZSBC	40	20	20	15	-	.5 $\text{CaF}_2$
IZSBGdN	40	20	20	16	2	2NaF
IZSBGdL	40	20	20	17	2	1 $\text{LaF}_3$
IZSBGdY	40	20	20	16	2	2 $\text{YF}_3$
IZSBPbCCd	40	20	10	15	-	10 $\text{PbF}_2$ , 3 $\text{CaF}_2$ , 2 $\text{CdF}_2$
IZSBGdGaN	34	20	20	16	2	2NaF, 6 $\text{GaF}_3$
IZSBGdCN	40	20	10	20	2	2NaF, 6 $\text{CaF}_2$

Tabela II. Propriedades físicas das composições onde  $T_g$ : temperatura de transição vítrea,  $T_x$ : temperatura de início da cristalização,  $T_p$ : temperatura do máximo pico exotérmico (DSC), d: densidade,  $n_D$ : índice de refração em  $\lambda = 584.9$  nm,  $T_x - T_g$  e  $S = (T_x - T_g)(T_p - T_x)/T_g$  são parâmetros de estabilidade.

Acronym	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	d (g/cm <sup>3</sup> )	$n_D$	$T_x - T_g$ (°C)	S (°C)
IZSBC	295	385	390	4,94	1,4950	90	1,53
IZSBGdN	289	390	401	-	1,4930	101	3,84
IZSBGdL	294	390	410	-	1,5080	96	6,53
IZSBGdY	298	388	419	-	1,4948	90	9,36
IZSBPbCCd	272	376	390	-	1,5300	104	5,35
IZSBGdGaN	292	406	450	-	1,4885	114	17,18
IZSBGdCN	290	408	417	-	1,4934	118	12,94



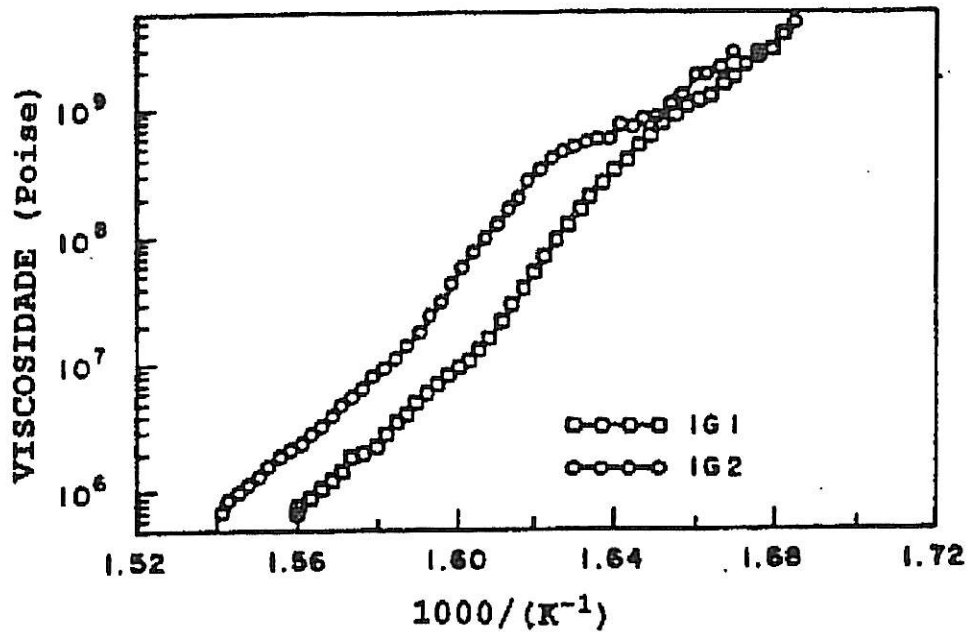


Figura 3. Relação da viscosidade com a temperatura para duas composições IZBS-GdGaN (tabela I) com diferentes concentrações de gálio.

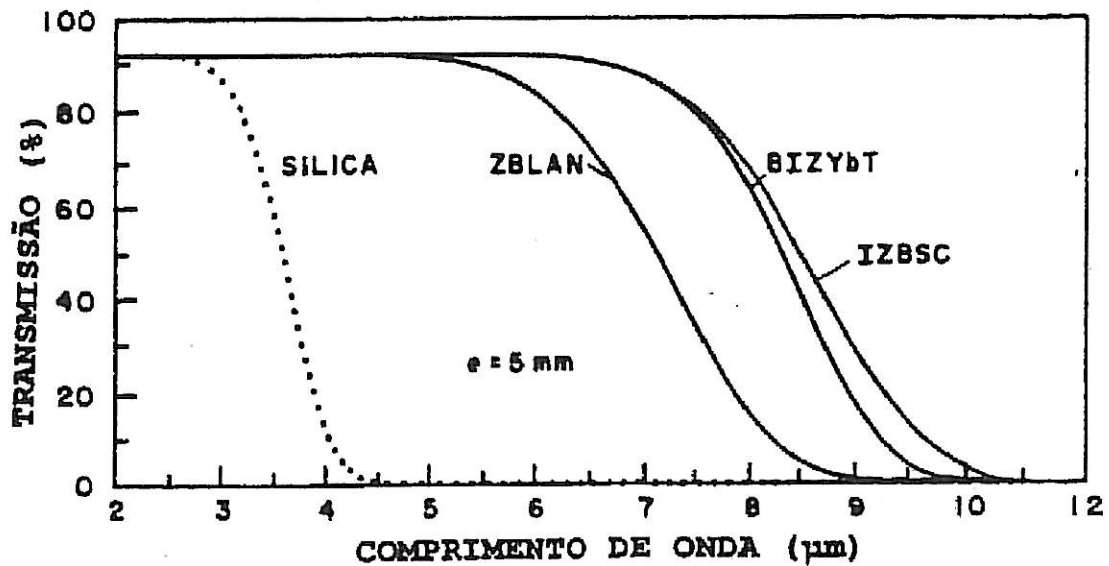


Figura 4. Espectro de transmissão no médio infravermelho dos vidros das composições: Silica, ZBLAN, BIZYbT, IZBSC. Todas as amostras tem espessura igual a 5 mm.

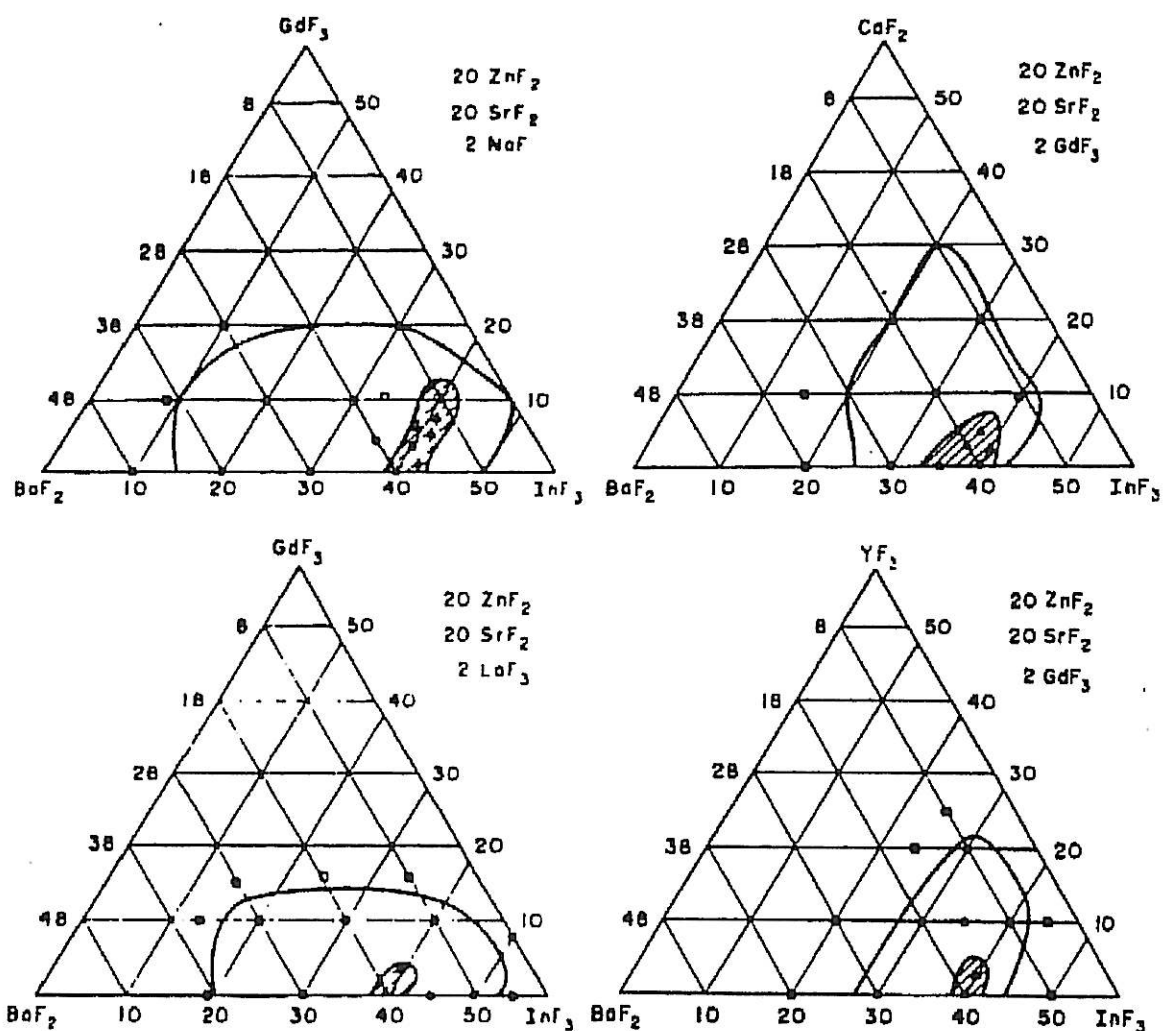


Figura 1. Limites de formação vítrea das composições  $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}2\text{NaF}$  (ou  $2\text{LaF}_3$ ). A área hachurada tem melhor estabilidade térmica.

Figura 2. Limites de formação vítrea das composições da figura 1, onde NaF (ou  $\text{LaF}_3$ ) são substituído por  $\text{YF}_3$  ou  $\text{CaF}_2$ .