



CURITIBA
37º CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CERÂMICA

ANAIIS

VOLUME II

Fabricação e caracterização de fibras óticas de vidros fluorozirconados

Y. Messaddeq, M. Aegerter, S. M. de Oliveira* e D. C. Dini*

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Instituto de Física e Química de São Carlos

Universidade de São Paulo, C.Postal 369

13560-970 São Carlos (SP).

**CPqD - Telebrás, Campinas - SP*

C.Postal 1579

13088-061 Campinas (SP).

RESUMO

A descoberta de novos vidros de fluoretos em 1974 foi o início de inúmeras pesquisas. Esses vidros são transparentes até o infravermelho longínquo. Relatamos a fabricação de vidros e preformas de fluorozirconatos de composição ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - LiF (ZBLALi) e as suas propriedades térmicas e ópticas. Foi puxada a primeira fibra óptica passiva brasileira tendo as seguintes características geométricas: comprimento 15 m, diâmetro do núcleo 135 μ m, diâmetro da bainha 175 μ m. Apresentamos as suas características físicas preliminares, tais como atenuação óptica, perfil do índice de refração e abertura numérica. Diversas aplicações futuras do uso destas fibras são discutidas.

Fabrication and characterization of fluorozirconate optical fibers.

ABSTRACT

The discovery of fluoride glasses in 1974 was the beginning of numerous research. These glasses are transparent from the UV to beyond 7 μ m in the infrared. We report on the synthesis of fluorozirconate glasses and preforms of composition ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - LiF (ZBLALi). The first brazilian optical passive infrared fiber was drawn with the following geometric characteristics: length 15m, core and cladding diameter 135 μ m and 175 μ m respectively. The preliminary physical characteristics are presented : optical attenuation, refractive index profile and numerical aperture. We also discuss near future applications for the use of such fibers.

1. INTRODUÇÃO

O atual sistema de comunicações é baseado em fibras ópticas nas quais a informação é transmitida por pulsos de luz se propagando através de fibras finas de vidros. As características ópticas dos vidros usados nas fibras de sílica atuais requerem reamplificação periódica de sinais, um detalhe importante quando se faz necessário atravessar continuamente oceanos para interligar os continentes ou mesmo para realizar comunicações através de um grande país como o Brasil.

A descoberta de vidros de fluoretos em 1974 (1), tendo alta transparência no infravermelho médio até 6 μm e um mínimo teórico de perdas de 10^{-2} dB/km a 2.5 μm , revolucionou a indústria de telecomunicações e motivou muitos pesquisadores a produzir fibras à base desses materiais. Neste artigo apresentamos a preparação e as propriedades térmicas e ópticas de vidros de fluoretos de composição $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-LiF}$ (ZBLALi). A primeira fibra óptica passiva brasileira foi puxada e suas características geométricas e físicas foram determinadas. Diversas aplicações para o uso destas fibras são discutidas.

2. PREPARAÇÃO DE VIDRO DE FLUORETOS

Quando os compostos químicos são todos de fluoretos, o método consiste em fundir os compostos, em nosso caso ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 , LiF , a 700°C em cadinho de platina ou carbono vítreo durante 1,5 h. A temperatura é em seguida aumentada até 860°C para homogeneização do líquido e abaixada depois para 650°C afim de eliminar as bolhas. Derrama-se depois o material fundido em um molde préaquecido a temperatura de transição vítrea ($T_g=260^\circ\text{C}$). Para evitar a contaminação pelas impurezas, tais como oxigênio, sulfatos e água que influenciam dramaticamente a formação vítrea, todos os processos são realizados em câmaras de luvas, com atmosfera de argônio seca e limpa.

As preformas usadas para o puxamento de fibras ópticas são constituídas de dois vidros de composição diferentes afim de obter um perfil de índice de refração adequado para guiar a luz. A parte interna ou núcleo possui um índice de refração maior que a parte externa ou bainha. A preparação de preformas de vidros de fluoretos foi realizada usando-se a técnica que foi proposta por Mitachi et al (2). O método consiste em verter o vidro da bainha num molde préaquecido a T_g ; o molde depois é invertido, derramando-se a parte central do vidro para formar um tubo. O material do núcleo é vertido nesse tubo formando assim uma préforma que é levada ao forno para recozimento (figura 1). Diferentes preformas tendo diâmetro de 10mm e

comprimento de 12cm foram assim preparadas.

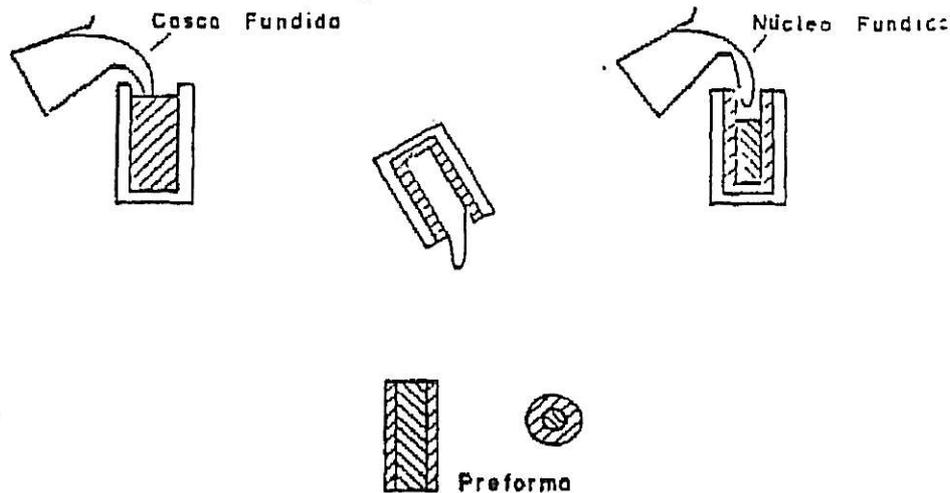


Figura 1: Método de Mitachi et al. para a preparação de preformas (1).

3. PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS.

As temperaturas características foram determinadas por calorimetria diferencial (D.S.C.) sob a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Essas temperaturas são baixas comparativamente às dos vidros de sílica. Mostramos na tabela I as temperaturas características das composições usadas para a preparação de preforma, T_g : temperatura de transição vítrea, T_x : temperatura em que começa a ocorrer a cristalização durante o aquecimento, n_D : índice de refração determinado pelo método de Abbé a $\lambda=589,6$ nm. Geralmente, as temperaturas características e o índice de refração diminuem com a incorporação de compostos alcalinos tais como LiF, NaF, RbF, etc.

Tabela I: Temperaturas características T_g , T_x e índice de refração n_D das composições ZBLALi (bainha) e ZBLALiPb(núcleo).

COMPOSIÇÃO	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	n_D
$53\text{ZrF}_4 - 19\text{BaF}_2 - 5\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{LiF}$	275	357	1,506
$51\text{ZrF}_4 - 16\text{BaF}_2 - 5\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{LiF} - 5\text{PbF}_2$	257	360	1,520

Apresentamos na figura 2 o perfil do índice de refração de uma preforma de vidros ZBLALi. A diferença entre o índice de refração do núcleo e da bainha é $\Delta n = 0,017$.

O grande interesse dos vidros de fluoretos se deve às suas largas transmissões desde o UV até o infravermelho médio ($6 \mu\text{m}$), estendendo o limite de transmissão para maiores comprimentos de onda em relação aos vidros de sílica ($2,5 \mu\text{m}$). Assim, os vidros de fluoretos apresentam teoricamente menores atenuações ópticas (10^{-2} dB/km) a $2,5 \mu\text{m}$ que os vidros de sílica.

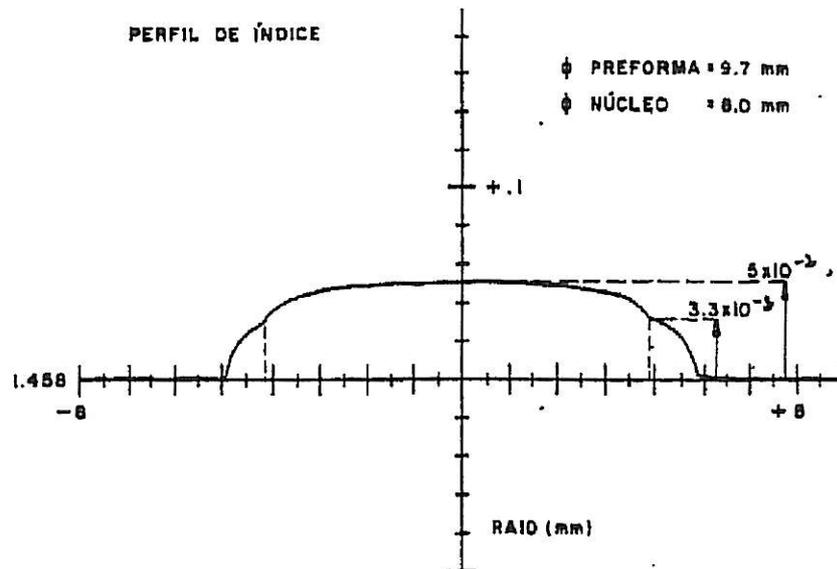


Figura 2: Perfil do índice de refração de uma preforma de composição ZBLALi.

O puxamento da fibra é feito sob atmosfera controlada numa torre de puxamento, equipada com câmaras de luvas para evitar a nucleação da fibra durante o processo. A pressão é mantida positiva dentro das câmaras reduzindo os problemas de contaminação. A temperatura de forno de puxamento é da ordem de 320°C feito afim de se obter sob viscosidades de 10^5 a 10^6 Poise. Como a diferença $T_x - T_g$ dos vidros de fluoretos é pequena, o forno de amolecimento deve ter uma pequena zona de aquecimento com temperatura muito estável. Uma torre de puxamento específica para estes vidros está em desenvolvimento no CPqD Telebrás. A fibra obtida com uma de nossas preformas foi obtida no LE Verre Fluoré, França.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Para o puxamento de fibras, a superfície lateral da preforma deve ser polida até $0,25\mu\text{m}$ e posteriormente submetida a um ataque químico numa solução de ZrOCl_2 como descrito por Schneider (3). Este ataque químico homogeneiza a superfície retirando os núcleos formados durante o polimento e provoca assim um aumento da resistência mecânica da fibra. A temperatura de puxamento da preforma depende de sua composição e sua viscosidade. Para a composição ZBLALi, a temperatura de puxamento foi de 380°C . O puxamento foi realizado sob um fluxo contínuo de nitrogênio e com uma velocidade de puxamento de 7m/min . A fibra foi revestida com um polímero acrilato. A fibra obtida teve um comprimento de 15m . A figura 3 mostra uma fotografia de uma seção transversal da fibra onde podemos observar que o diâmetro do núcleo é de $128,7\mu\text{m}$, da bainha $175,5\mu\text{m}$ e do revestimento $257,4\mu\text{m}$.

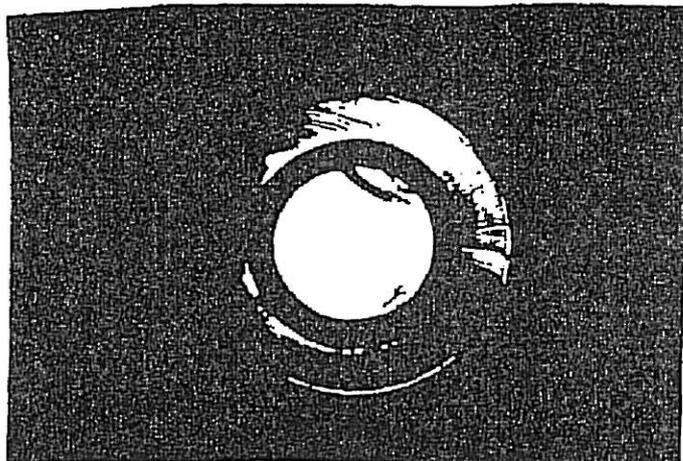


Figura 3. Fotografia de uma seção transversal de fibra óptica passiva de composição ZBLAlI.

As caracterizações físicas desta fibra foram feitas no CPqD Telebrás. Os valores de atenuação óptica com o comprimento de onda foram determinados pela técnica "cut-back" com uma fibra de 2 m de comprimento. A menor atenuação medida foi de 4 dB/m a 2,25 μm (figura 4).

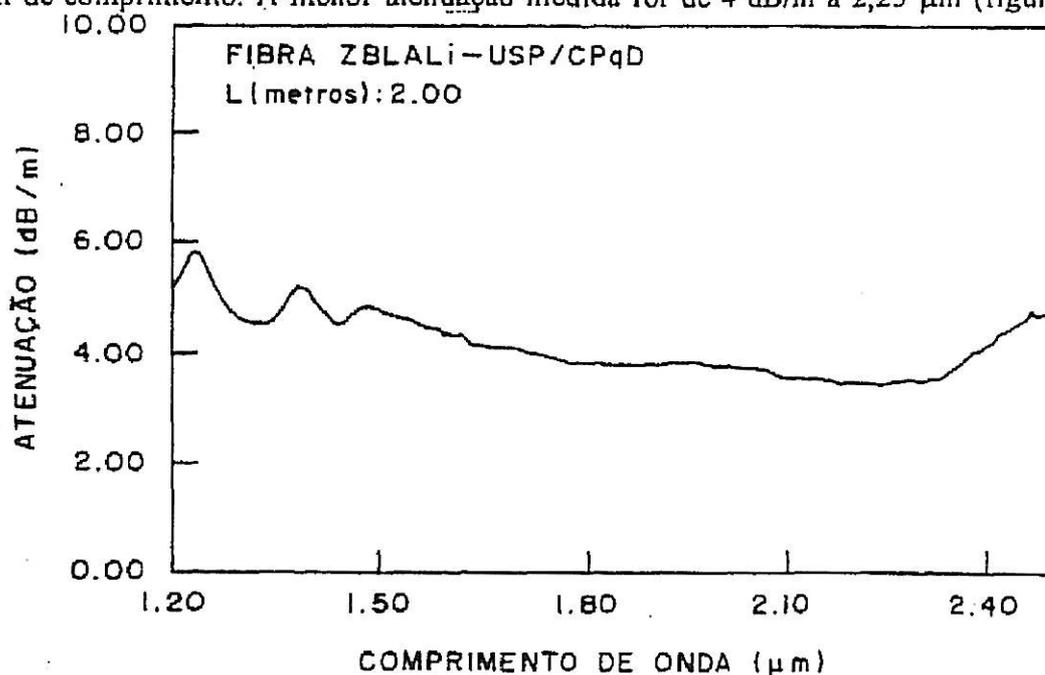


Figura 4. Atenuação óptica de fibra de ZBLAlI.

Este valor é alto em comparação aos valores teóricos e àqueles obtidos por outros grupos de pesquisa (4). Isto é atribuído a existência nas matérias primas cristalinas de impurezas catiônicas, tais com terras-raras (Nd, Pr, Sm, etc) ou metais de transição (Cr, Fe, Co, Ni, Cu), ou impurezas aniônicas, tais como oxigênio, sulfatos e água incorporadas durante o processo de fluoração. Estes provocam absorções indesejáveis no infravermelho. A tabela II dá uma idéia das atenuações ópticas em dB/Km, causadas por 1 ppm de impureza em função do comprimento de onda (4).

Tabela II: Perdas ópticas em dB/Km causadas por 1 ppm de impureza dentro dos vidros (4).

Elemento	2.0 μm	2.5 μm	3.0 μm	3.5 μm
Fe	90	28	2	0.9
Co	130	31	4	0.75
Ni	90	6	0.5	0.05
Cu	3	0.14	0.01	-
Ce	-	-	7.7	50
Pr	27	1.8	0.4	4.5
Nd	-	20	0.6	-
Eu	12	1.4	3.1	14.3

Através desta tabela, podemos explicar porque os pesquisadores não são ainda capazes de atingir o valor de 10^{-2} dB/km a 2,5 μm.

A abertura numérica NA da fibra define o ângulo sobre o qual a fibra coleta luz e a guia. O valor experimental determinado foi de 0,208 (figura 5). Teoricamente, o valor é dado por : $NA = (n_1^2 - n_2^2)^{0,5} = 0,206$ onde $n_1 = 1,520$ é o índice de refração de núcleo e $n_2 = 1,506$ é o índice de refração de bainha. Os dois valores mostram excelente acordo.

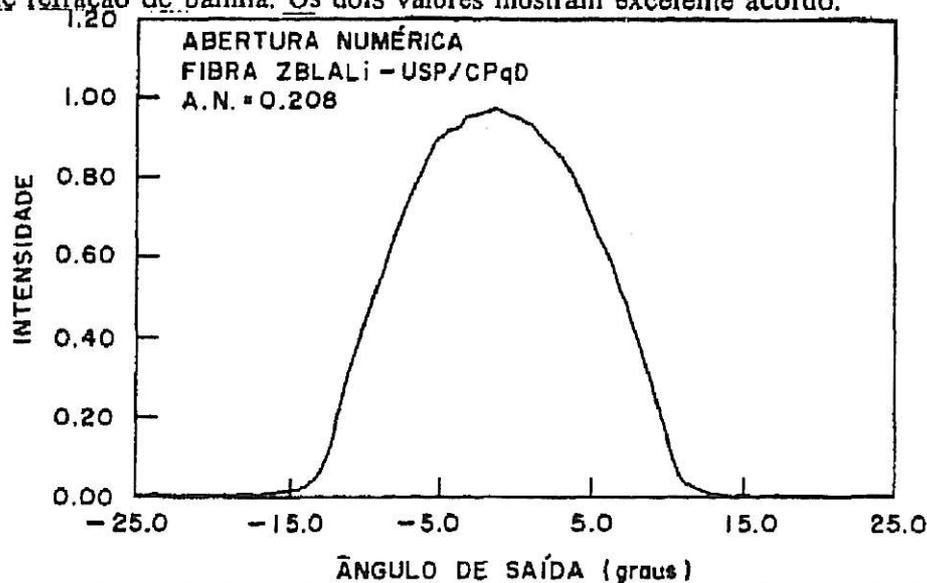


Figura 5. Determinação de abertura numérica de vidro ZBLALi.

5.CONCLUSÃO.

A preparação de vidros de composição ZBLALi foi relatada. Estes vidros têm alta transparência do UV (0,2 μm) até o infravermelho médio (6 μm) e um índice de refração n_D da ordem de 1,5. As propriedades térmicas foram determinadas mostrando que $T_g = 275^\circ\text{C}$, $T_x = 357^\circ\text{C}$. A qualidade óptica destes vidros permite a fabricação de preformas ópticas (diâmetro 10mm e comprimento 12cm) obtida pelo método de Mitachi (2).

A primeira fibra óptica passiva brasileira de vidros de fluoretos de composição ZBLALi foi puxada com sucesso. A fibra possui boas qualidades ópticas, tais como abertura numérica $NA=0,206$, índice de refração de bainha 1,506, índice de refração do núcleo 1,520, dando um perfil do índice de refração adequado, mas o valor da atenuação óptica é alto. Por esta razão, se faz necessário a purificação dos compostos químicos de matérias primas.

As fibras puras têm alta transparência do UV (0,3 μm) até 5 μm e podem ser usadas para guias ondas electromagnéticas nesta região spectral. Entretanto, as perdas ópticas são ainda superiores àquelas das fibras ópticas de sílica. As aplicações mais promissoras hoje concernem às fibras ópticas dopadas com terras raras para o desenvolvimento de lasers de fibras com emissão em (1,05 e 1,354 μm) Nd^{3+} , (1,56 e 2,72 μm) Er^{3+} , (1,38 μm) Ho^{3+} e (2,3 μm) Tm^{3+} e amplificadores ópticos para telecomunicações na janela de 1,3 μm (Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$). Outras aplicações, tais com termometria remota (5) e dispositivos de conversão de energia (6) estão em fase de desenvolvimento. Novas famílias de vidros de fluoretos foram recentemente descobertas, por exemplo composições à base de InF_3 . Esses vidros possuem melhores propriedades ópticas, térmicas e químicas (corrosão) que as dos vidros do tipo ZBLAN ou ZBLALi (7,8). Além disto, as fibras ativas dopadas com Pr^{3+} puxadas a partir destas composições mostraram um aumento significativo nas propriedades ópticas não lineares para efeito de amplificação (9). Pesquisas neste área estão em andamento em nosso laboratório (10).

REFERÊNCIAS

1. M.Poulain e J.Lucas, Verre Refract., 32 (1978) 505.
2. S.Mitachi, T.Miyashita e T.Kanamori, Elec.Lett, 17 (1981) 591.
3. H.W.Schneider, A.Schoberth e A.Staudt, Glas.Tech.Ber., 60 (1987) 205.
4. G.Lu e I.Aggarwal, Proc.4th Int.Symposium on Halide Glasses, Monterey, California (1987).
5. Y.Ohishi, S.Mitashi, T.Kanamori e T.Manabe, Phys.Chem.Glasses, 24 (1988) 135.
6. S.R.Mordon, A.H.Cornil e J.M.Brunetaud, Applied Optics, 26 (1987) 607.

7. S.R.Quimby, M.G.Drexhage e M.J.Suscavage, M.Sc.Forum, 20 (1987) 557.
8. Y.Messaddeq, Tese de doutorado, Rennes, França (1990).
9. Y.Messaddeq, A.Delben, M.A.Aegerter, A.Soufiane e M.Poulain, J.Mat.Res, 8, 4, (1993).
10. Y.Ohishi, T.Kanamori, T.Nishi, Y.Nishida, S.Takahashi, Proceedings International Congress on Glass, Madrid, 2 (1992) 73.