

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE FÍSICA

## Métodos de Preparação e Propriedades de Vidros de Fluoretos

### YURI YASUO NOGUCHI

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada,

Orientador: Prof. Dr. José Renato Jurkevicz Delben.

"Dedico este trabalho à minha mãe, a meu pai, às minhas avós, minhas tias e meus tios que, por me amarem, cuidaram-me e ajudaramme. Sou eternamente grato a vocês".

#### AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho eu contei com o apoio e a colaboração direta ou indireta de um grupo muito grande de pessoas, as quais sou profundamente agradecido. Sendo assim, gostaria de agradecer.

Ao Prof. Dr. José Renato J. Delben por ter me aceitado como orientando, pela orientação, discussões, ensinamentos, amizade, respeito, companheirismo, compreensão e incentivo nos momentos de dificuldades e pela grande dedicação e profissionalismo na execução deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Ângela A. S. T. Delben pelas instruções profissionais na execução deste trabalho, por ajudar nas correções da dissertação, pelas discussões, ensinamentos, amizade e respeito sempre demonstrados durante nossa convivência.

Ao Prof. Dr. Petr Melnikov, pelos ensinamentos, atenção e respeito sempre demonstrados durante nossa convivência.

Ao Prof. Dr. Mauro Henrique de Paula pelos ensinamentos, instruções no caminho profissional e pelo respeito sempre demonstrados durante nossa convivência.

Aos acadêmicos Deborah da Rocha Chaves, Pollyanna Daniella Candelorio e Aleandro Ribeiro Marquesi pelas discussões, amizade, respeito, companheirismo, dedicação e presteza nos afazeres do laboratório e pela elaboração do domínio vítreo do vidro ternário contendo fluoretos de zircônio, bário e praseodímio o qual teve grande contribuição para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Cid de Araújo por ter cedido equipamentos e laboratório para a realização de medidas ópticas e pelas discussões dos resultados experimentais.

Ao Prof. Dr. Hamilton G. Pavão pelo apoio e incentivo para a realização deste trabalho.

A todos os professores do departamento de física da UFMS que contribuíram para minha formação e desenvolvimento como acadêmico.

A minha esposa Ana Carolina por importantes ajudas para a realização desta dissertação, pelo seu companheirismo e seu amor. "Eu amo você".

Aos Ms. Eduardo Lyvio, Wellington Rodrigues Guimarães e Davi Cardoso de Oliveira pela amizade e companheirismo durante a realização deste trabalho.

Ao técnico de laboratório Evaldo pela amizade e dedicação na realização de medidas.

Aos colegas e amigos do curso de mestrado Cristiane, Elias, Rony, Dalton e Sérgio pelo grupo de estudos formado e pelo apoio no cumprimento dos créditos.

A toda minha família que sempre me apoiou e esteve ao meu lado, mesmo nos momentos de ausência.

A todas as pessoas que eu não citei acima, porém deram alguma contribuição para a conclusão desta pesquisa.

A Deus pela sua proteção e por guardar sempre todos os meus caminhos.

Às agencias financiadoras CAPES e CNPq/PADCT.

# Índice

13
13
53
53
60
60
90
91
91

# Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática bidimensional da estrutura de SiO <sub>2</sub> , ou GeS <sub>2</sub> que são similares; a) cristalinos e b) vítreos
Figura 2: Comportamento do volume específico ou entalpia em função da temperatura de um material durante o resfriamento, a partir da fase líquida passando para fase sólida 14
Figura 3 <sup>°</sup> Região formadora de vidro para o sistema $ZrF_4$ -Ba $F_2$ -Na $F$ O centro da região vítrea
localiza-se aproximadamente na composição 55 ZrF <sub>4</sub> -25BaF <sub>2</sub> -25NaF (região central a
cheio). Com um resfriamento mais energético esta região expande-se significativamente22
Figura 4: Poliedros de coordenação em fluoretos metálicos cristalinos: a) MF <sub>2</sub> ; os octaedros MF <sub>6</sub>
partilham arestas e vértices; b) MF <sub>3</sub> ; os octaedros MF <sub>6</sub> partilham somente vértices e c) MF <sub>4</sub> ;
os poliedros MF <sub>8</sub> (antiprismas quadrados distorcidos) partilham vértices segundo três
direções24
Figura 5: Quebra de ligação entre cátions da rede vítrea, Si-O-Si, pela introdução do óxido
modificador Na <sub>2</sub> O; a) unidade estrutural de SiO <sub>2</sub> -v; b) formação de um par de oxigênios
terminais, pela incorporação de Na <sub>2</sub> O na rede vítrea e c) representação esquemática
bidimensional da estrutura $S_1O_2$ vítrea modificada
Figura 6: Dominio de estabilidade dos poliedros de coordenação, segundo um criterio de
Establidade termodinamica
Pigura 7. Modelos estruturais propostos para composições intorozirconatas de bario: a) 22FF <sub>4</sub> -
$\operatorname{Bar}_2, 0$ 22114- $\operatorname{Bar}_2, 0$ 2114- $\operatorname{Bar}_2, 0$ 22114- $\operatorname{Bar}_2, 0$ 22114-2214-2214-2214-2214-2214-2214-221
Figura 9: Pico de cristalização de um vidro de fluoreto 37
Figura 10: Espectros de transmissão para diferentes amostras vítreas, com ~5 mm de espessura.40
Figura 11: Espectro de luminescência do $Er^{3+}$ como dopante em cristal de LiNbO <sub>3</sub> e em vidro
fluoreto a base de Índio
Figura 12: Diagrama dos níveis de energia do íon Pr <sup>3+</sup> 44
Figura 13: Curvas de perda para um sólido transparente45
Figura 14: Processo de supressão de fluorescência por transferência de energia49
Figura 15: Processo de supressão de fluorescência não ressonante
Figura 16: Fluxograma do processo de fabricação das amostras pelos métodos de fusão direta e
parcelada até a caracterização das mesmas
Figura 17: Foto da maquina politriz usada para polir as amostras
Figura 18: Foto da maquina usada para cortar as amostras
rigura 19. Exemplo de uma curva oblida por DSC, para um vidro, mostrando a convenção utilizada na determinação das temporaturas características
Figura 20: Diagrama de Domínio Vítreo do sistema ZrE, BaE, e PrE, em % molar
Figure 21: Curves DSC de vidros com 30% molar BaF <sub>2</sub>
Figure 22: Variação das temperaturas características: a) $PrF_3$ em substituição ao $ZrF_4$ b) $PrF_3$ em
substituição ao BaF <sub>2</sub>
Figura 23: Parâmetro de estabilidade $\Delta T$ em função da concentração de PrF <sub>3</sub> : a) para fluoreto de
praseodímio em substituição ao fluoreto de zircônio e b) ao fluoreto de praseodímio em
substituição ao fluoreto de bário

Figura 24: parâmetro de estabilidade S em função da concentração de $PrF_3$ para fluoreto de
praseodimio em substituição ao fluoreto de zirconio (figura 19a a esquerda) e ao fluoreto de
praseodimio em substituição ao fluoreto de bario (figura 196 a direita)
Figura 25: Amostras do vidro ZBLAN dopado com $0,1 e 0,2; 0,3 e 0,5; 0,7 e 1,0; 1,5 e 2,0 % mol$
PrF <sub>3</sub> consecutivamente fabricadas por fusão direta
Figura 26: Amostras do vidro ZBLAN dopado com $0,3 e 0,5$ ; $1,5 e 2,0 \%$ mol PrF <sub>3</sub>
consecutivamente fabricadas por fusão parcelada
Figura 27: Curvas DSC de amostras preparadas por fusão parcelada e por fusão direta: (a) 0,3 %
molar de praseodímio e (b) 2,0 % molar de praseodímio71
Figura 28: Gráfico, comparativo, da temperatura de transição vítrea (Tg) em função de
concentração de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e
das amostras fabricadas por fusão parcelada, em vermelho73
Figura 29: Gráfico, comparativo, da temperatura de início de cristalização (Tx) por concentração
de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras
fabricadas por fusão parcelada, em vermelho75
Figura 30: Gráfico, comparativo, da temperatura de pico de cristalização (Tp) por concentração
de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras
fabricadas por fusão parcelada, em vermelho77
Figura 31: Gráfico, comparativo, de estabilidade térmica por concentração de fluoreto de
praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por
fusão parcelada, em vermelho79
Figura 32: Gráfico, comparativo, de estabilidade térmica de Saad e Poulain das amostras
fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por fusão parcelada, em
vermelho
Figura 33: Gráfico de absorção no infravermelho por comprimento de onda das amostras
fabricadas por fusão direta
Figura 34: Gráfico de absorção no infravermelho por comprimento de onda das amostras
fabricadas por fusão parcelada82
Figura 35: Transições de absorção do íon Pr <sup>3+</sup>
Figura 36: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda das amostras fabricadas por fusão
direta com percentuais molares variando de 0,05 a 0,3
Figura 37: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda das amostras fabricadas por fusão
parcelada com percentuais molares variando de 0,05 a 1,0
Figura 38: Transições dos decaimentos radiativos e não radiativos do íon Pr <sup>3+</sup> . As setas tracejadas
são decaimentos não radiativos e as setas contínuas são decaimentos radiativos
Figura 39: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das
amostras contendo 0,05% de PrF <sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos
Figura 40: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das
amostras contendo 0,1% de PrF <sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos
Figura 41: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das
amostras contendo 0,2% de PrF <sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos
Figura 42: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das
amostras contendo 0,3% de PrF <sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos
Figura 43: Gráfico da fluorescência pela concentração de PrF3 das amostras fabricadas por fusão
direta nos comprimentos de ondas especificados

Figura 44: Gráfico da f	luorescência pela con	centração de PrF <sub>3</sub> o	das amostras	fabricadas p	por fusão
parcelada nos com	primentos de ondas es	specificados			89

## Lista de Tabelas

Tabela 1:Composições químicas de alguns vidros fluorozirconados2	20
Tabela 2: Classificação dos compostos constituintes vítreos de acordo com a sua força de ligaçã	ão
química	28
Tabela 3: Síntese dos principais dados estruturais em vidros fluorozirconatos, obtidos por DRX	e e
DN, espectroscopias vibracionais de infravermelho e Raman e espectroscopia de absorçã	ão
de EXAFS, para a composição Zr <sub>3-y</sub> Ba <sub>2y</sub> F <sub>12</sub> 3	30
Tabela 4: Fonte e grau de pureza dos compostos. 5	53
Tabela 5: Material que a lixa é constituída e sua granulação5	57
Tabela 6: Composições fluorozirconatas estudadas6	50
Tabela 7: Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica.    6	54
Tabela 8: Composições fluorozirconatas de amostras fabricadas pelo método de fusão direta	e
parcelada. As quantidades dos compostos de partida estão em percentagem molar6	59
Tabela 9: Tabela de temperatura de transição vítrea (Tg) das amostras ZBLAN7	72
Tabela 10: Tabela de temperatura de início de cristalização.    7	74
Tabela 11 : Tabela de temperatura de pico de cristalização      7	76
Tabela 12: Tabela de estabilidade térmica (Tx – Tg)7	78
Tabela 13: Tabela de estabilidade térmica de Saad e Poulain (S)8	30
Tabela 14: Picos de absorção no infravermelho e suas transições das amostras fabricadas po	or
fusão direta e parcelada8	33
Tabela 15: Picos de fluorescência das amostras fabricadas por fusão direta e parcelada8	35

### Lista de Abreviaturas

- DM simulação computacional de dinâmica molecular.
- DN difração de neutrons.
- DRX difração de raios-X.
- ESR ressonância paramagnética eletrônica.
- IV infravermelho.
- NC números de coordenação.
- NMR ressonância magnética nuclear.
- XPS fotoemissão de raio-X.
- UV ultravioleta.
- ZBLAN composição vítrea do sistema ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF.
- ZBLANr composição vítrea do sistema ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF reduzido.
- ZBP composição vítrea do sistema ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-PrF<sub>3</sub>.

### Resumo

Os vidros de fluoretos de metais pesados possuem usualmente muitas espécies catiônicas e muitas reações intermediárias ocorrem durante a sua fabricação. Por outro lado o resfriamento do fundido é muito rápido. Desta forma as propriedades do vidro dependem fortemente do caminho químico e da história térmica. Neste trabalho estudamos o efeito do caminho químico (método de preparação) sobre as propriedades térmicas e ópticas de vidros ZBLAN:Pr com a composição  $57ZrF_4$ -14BaF<sub>2</sub>-4LaF<sub>3</sub>-5AlF<sub>3</sub>-20NaF:xPrF<sub>3</sub>, na qual x varia de 0,05 a 2 % em mol. Particularmente estudou-se a estabilidade térmica frente à cristalização e a eficiência da fluorescência do vidro ZBLAN dopado com fluoreto de praseodímio (PrF<sub>3</sub>).

Neste trabalho os vidros foram fabricados por fusão convencional, a qual chamou-se *fusão direta*, e pelo novo método de fusão, denominada fusão *parcelada*.

Comprovou-se que o método de fabricação de vidros de fluoretos influencia significativamente nas propriedades térmicas e ópticas, o que confirma o sucesso deste trabalho.

### Abstract

The havy metal fluoride glasses have usually many cationic species and many intermediary reactions happen during the smelt. However the melted's cooling is very fast. Thus the proprieties of the glass depend strongly of the chemical way and of the termic history. In this work we study the effect of chemistry way (method of preparation) about the termics and optics proprieties of ZBLAN:Pr with the composition 57ZrF4-14BaF2-4LaF3-5AlF3-20NaF:xPrF3, where x change from 0,05 to 2 mol %. Particularly was studied the stability thermic in relation the crystallization and the fluorescence's efficiency of the ZBLAN glasse dopaded with PrF3.

In this work the glasses was fabricated by convetional fusion, called *direct melting*, and by new method, denominated *parceladed melting*.

Verified that the fabrication method glasses fluorides influence significantly in termics and optics proprieties, confirming the success this work.

# Capítulo I Revisão Bibliográfica

### I.1 – Definição

Há muita confusão sobre o que é vidro: As pessoas o definem de diversas formas e, muitas vezes, erroneamente. De maneira coloquial podemos dizer que *vidro é um material transparente, obtido em geral pela associação e fusão de elementos que não cristalizam no resfriamento mantendo o estado amorfo próprio dos líquidos*. No entanto, uma definição mais precisa é dada utilizando-se uma das propriedades térmicas próprias dos vidros: *Vidro é um sólido amorfo que apresenta transição vítrea* [1].

É dito que o vidro é um sólido amorfo porque não apresenta ordem estrutural de longo alcance, própria de cristais, mas apenas ordem de curto ou médio alcance. Em outras palavras, apresenta desordem estrutural. Um exemplo típico é ilustrado pela Figura 1 na qual apresenta-se um esquema da estrutura da sílica cristalina ao lado da sílica amorfa.



Figura 1: Representação esquemática bidimensional da estrutura de SiO<sub>2</sub>, ou GeS<sub>2</sub> que são similares; a) cristalinos e b) vítreos.

A maneira mais comum de se obter vidros é por resfriamento de uma massa fundida de uma forma suficientemente rápida para que se congele a estrutura antes de ocorrer qualquer arranjo estrutural. Neste processo de produção de não equilíbrio termodinâmico é produzido um material em um estado metaestável. A transição vítrea ocorre a partir de um resfriamento, na qual a variação de temperatura é alta suficiente para que não haja cristalização, de um material em estado líquido normal, em temperaturas superiores à temperatura "*líquidus*" (T<sub>f</sub>), como mostrado na figura 2.



Figura 2: Comportamento do volume específico ou entalpia em função da temperatura de um material, durante o resfriamento, a partir da fase líquida passando para fase sólida.

O volume do líquido sofrerá um decréscimo contínuo e se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, o líquido passará pela temperatura de fusão  $(T_f)$ , chegando a uma região metaestável, sendo denominado líquido super-resfriado, nesta região não ocorre nenhuma variação súbita de volume [2,3].

À medida que se diminui a temperatura, aumenta a viscosidade do material até que, na temperatura denominada de transição vítrea (T<sub>g</sub>) os átomos ficam presos em suas posições, no estado sólido. Por não terem tido tempo suficiente para se moverem para as posições de menor energia acabam formando um sólido com estrutura do líquido super viscoso (vidro).

#### I.2 – História

A descoberta de técnicas de fabricação de vidros data de aproximadamente 7000 aC [4] na Ásia Menor. Provavelmente fruto de acaso ao acenderem-se fogueiras em locais com solo contendo grande quantidade de óxido de silício e de sódio ou então pela formação de cerâmicas vidradas em fornos de fundição de bronze.

Desde então os vidros de sílica tiveram grande desenvolvimento exclusivamente para fins de adornos pessoais, decoração, utensílios e, mais recentemente, para uso na construção civil. Em torno de 1700 d.C. já se iniciava o interesse pelas propriedades ópticas dos mesmos: sabe-se que Newton em 1704 foi o pioneiro no estudo da interação da luz com o meio utilizando materiais vítreos em forma de prismas, lentes e espelhos.

Em 1874 e 1891 ocorreram grandes avanços na ciência dos vidros. Otto Schott e Ernst Abbe [5] estudaram os efeitos da composição do vidro de sílica nas propriedades ópticas, introduzindo componentes anteriormente não usados, como: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vidros de halogenetos e calcogenetos foram desconsiderados na época devido a temperaturas baixas de fusão, alto custo de produção, toxidade e higroscopia.

Antes de 1975 os halogenetos capazes de formarem vidros conhecidos eram apenas o  $BeF_2$  e o ZnCl<sub>2</sub>, ambos resultando em vidros de estrutura similar à da sílica. Em virtude de seus baixos índices de refração e baixa dispersão [3,6] são interessantes como componentes passiveis para lasers de alta energia. Entretanto, apresentam alta toxidade e higroscopia apesar de sua notável estabilidade frente à devitrificação [7].

O ressurgimento da pesquisa com vidros de fluoretos se deu só recentemente. A síntese do primeiro vidro fluorozirconato foi realizada por acidente, em março de 1974, na universidade de Rennes, na França, quando Michel Poulain [8] tentava sintetizar o cristal 2ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-NaF-NdF<sub>3</sub>. O "cristal" tinha-se transformado majoritariamente numa fase amorfa. Este resultado inesperado encorajou então o grupo francês (Michel Poulain, Marcel Poulain e Jacques Lucas) na exploração do sistema ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-NaF. Desde então a investigação tem sido orientada para pesquisa de novos sistemas fluorozirconatos de composições vítreas mais estáveis.

Nestas últimas décadas muitas pesquisas foram feitas na área de novos materiais vítreos para aplicações em fotônica. O desenvolvimento dos vidros de fluoretos ocorreu na direção do uso de halogenetos de metais pesados (HMF).

A busca por novas composições visa estender ainda mais a janela de transmissão óptica no infravermelho, pois quanto maior o limite multifônon do sistema luminescente, menor a probabilidade de emissão não-radioativa, portanto maior a eficiência de emissão laser.

Vidros fluorozirconatos, como ZBLAN, baseados em fluoretos de zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio são estudados. Estes vidros são mais transparentes que os de sílica, estendendo o limite de transmissão óptica de 2-3 µm para 7-8 µm. Dentre os diversos sistemas vítreos de fluoretos, os vidros fluorozirconatos são um dos mais estáveis termicamente.

Uma segunda família refere-se a vidros fluorindatos que estende ainda mais o limite de transmissão óptica no infravermelho, até 8-10  $\mu$ m [9-13]. Apesar de apresentarem estimativas da estabilidade térmica próximas às dos vidros fluorozirconatos, cristalizam mais facilmente durante o puxamento de fibras [14-16].

Outra tentativa na busca por novas composições foi feita em sistemas mistos clorofluoretos. Tais materiais também são mais transparentes e mais estáveis termicamente que os fluorozirconatos [17-20]. Entretanto vidros fluoroclorindatos podem apresentar mais de uma fase vítrea na mesma amostra, o que implica em mudanças de índice de refração na amostra provocando espalhamento óptico, o que reduziria a eficiência de transmissão óptica e da emissão luminescente [21,22].

Diante destes fatos os vidros fluorozirconatos ainda se mostram como fortes candidatos a fibras ópticas, laser, amplificadores ópticos e guias de ondas planas.

Mas por que tanto interesse em fibras ópticas e vidros de halogenetos de metais pesados? Porque vivemos na era da informação. A transmissão de informação, para que se torne possível, precisa ser efetiva a distâncias que podem atingir milhares de quilômetros. Um dos suportes físicos mais promissores para esta transmissão de informação é a fibra óptica, constituída por vidro de alta pureza, o qual, nos sistemas presentemente instalados, tem uma composição à base de sílica. Nestes sistemas, já se atingiu um mínimo de atenuação de 0,2 dBKm<sup>-1</sup>, a 1,55 µm, o melhor resultado também previsto teoricamente, considerando-se as perdas intrínsecas. Para que existam meios de transmissão contínua por maiores distâncias com menos interrupção devida a

instalação de amplificadores é preciso atingir valores mais baixos de atenuação tornando necessário obter novos materiais de excepcional transparência óptica.

A propagação de luz em fibras de vidros de fluoretos pode ser feita até 100 Km, sem amplificação. Para estes novos sistemas vítreos, prevê-se uma atenuação de 0,03dBKm<sup>-1</sup> a 2,55µm, ou seja, aproximadamente uma ordem de grandeza inferior à dos vidros com base em sílica, no entanto, entre esta previsão e o que até agora se conseguiu para estes materiais (de cerca de 1dBKm<sup>-1</sup>), verifica-se uma grande discrepância, requerendo novas técnicas de fabricação, bem como diferentes composições, para se atingir sistemas multicomponentes de boas características ópticas, na qual se destaquem a baixa atenuação, e bons desempenhos químico, térmico e mecânico. Há que se utilizar materiais de partida extremamente puros, ou purificá-los caso não se encontrem comercialmente disponíveis, bem como proceder à fabricação em condições de extremo controle de atmosfera e recipientes usados na fusão.

Vidros fluoroberilatos, os quais são estruturalmente análogos aos vidros silicatos, chamaram a atenção de Gold-schmidt [23] quase noventa anos atrás. Em 1940, vidros fluoroaluminatos foram sintetizados, mas a atenção particular dos cientistas foi atraída para este campo de materiais inorgânicos somente com a descoberta de formação de vidros nos sistemas contendo tetrafluoreto de Zircônio em meados de 1970 [24]. Atualmente, centenas de composições que resultam em vidros são conhecidas e discutidas em várias conferências internacionais e artigos. O principal interesse em vidros de fluoretos está associado com a possibilidade de usá-los em fibras ópticas, devido à menor atenuação destes vidros em relação aos de sílica, prevista teoricamente. Além disso, a síntese de vários vidros estáveis com uma taxa de resfriamento crítico de cerca de 1 K/s permite a obtenção de várias composições com potencial de aplicação em dispositivos ópticos, como fibras, amplificadores ópticos, guias de onda plana, produção de cintiladores, etc [25].

Apesar do intenso estudo neste campo, a procura de novas composições é executada freqüentemente pelo método empírico ou semiempírico e tem dois objetivos óbvios: a modificação das propriedades de vidros já conhecidos (principalmente usando novos dopantes, por exemplo, acrescentando um novo componente ao sistema) e as sínteses de novos sistemas de formação vítrea estáveis. Na prática, a maioria dos vidros de fluoreto estáveis praticamente importante tem cinco a oito componentes, por exemplo, vidros 53ZrF<sub>4</sub>-20BaF<sub>2</sub>-4LaF<sub>3</sub>-3AlF<sub>3</sub>-

 $20 NaF(ZBLAN), \quad 10,6 BaF_2 - 20,2 CaF_2 - 13,2 SrF_2 - 3,5 MgF_2 - 3,8 NaF - 10,2 ZrF_4 - 8,3 YF_3 - 30,2 AlF_3, \quad e = 30 BaF_2 - 18 InF_3 - 12 GaF_3 - 20 ZnF_2 - 10 YbF_3 - 6 ThF_4 - 4 ZrF_4 [25].$ 

Há numerosos critérios para a formação vítrea:

- O critério de Stanworth que requer a presença de ligações de natureza mista iônicas-covalentes e, então, o valor moderado da eletronegatividade para o cátion responsável pela formação vítrea [26,27];
- Altos valores da energia de atomização dividida pelo número de coordenação do cátion responsável pela formação vítrea são necessários segundo o critério de Sun [28];
- iii) Um alto valor do módulo da entalpia padrão dividida pelo raio iônico do cátion como diz o critério de Portier [29];
- iv) O polimorfismo bem desenvolvido, critério de Goodman [30,31];
- v) A localização da região de formação vítrea na vizinhança de baixoderretimento eutético citado no critério de Rawson [32,33];
- vi) A correlação entre a formação vítrea e equilíbrio peritéticos no sistema, critério de Chen Nianyi [34];
- vii) Lei de Zachariasen: Nenhum átomo de oxigênio pode ser unido a mais de dois cátions: O número de coordenação de cátion é pequeno: 3 ou 4. Poliedros de oxigênio compartilham cantos, não extremidades ou faces. Pelo menos para redes 3D, devem ser compartilhados três cantos.

Como mostrado nas análises feitas em Fedorov, P.P.Neorg. Mater., 1997, sempre se pode achar contra exemplos de cada critério acima para vidros de fluoretos; em outras palavras, qualquer exigência destes critérios pode ser classificada como insuficiente e desnecessária [25].

Em geral estes critérios se aplicam a vidros óxidos, para vidros de fluoretos o critério que melhor se aplica é o critério da confusão, que passaremos a discutir.

### I.3 – Formação Vítrea e Principio da Confusão

Um dos critérios diretores na investigação sistemática de sistemas formadores de vidro tem sido o "princípio da confusão", que relaciona a estabilidade vítrea com o número de componentes vítreos, i.e., a introdução numa composição vítrea simples, de pequenas quantidades de diferentes espécies de fluoretos aumenta a desordem na rede vítrea e a resistência a devitrificação durante o resfriamento. Assim, quando um sistema vítreo binário A-B é conhecido, espera-se que o ternário A-B-C apresente uma maior região vítrea e amostras mais estáveis. A escolha deste terceiro elemento pode, no entanto, ser crítica, conduzindo a sistemas ternários menos estáveis que o binário: Por exemplo, a incorporação de oxigênio em vidros fluorozirconatos aumenta a velocidade crítica de resfriamento e os ternários ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-MgF e ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-ZnF<sub>3</sub> não são significantemente mais estáveis que o binário ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub> [35].

ZrF<sub>4</sub>, o formador vítreo desta classe de materiais, presentes em quantidades de 50-75 mol% nas composições mais estáveis (ver tabela 1), é incapaz por si só de formar vidro, contrariamente aos formadores clássicos como SiO<sub>2</sub> e BeF<sub>2</sub>. A adição de um modificador como BaF<sub>2</sub>, considerado o mais importante modificador da rede vítrea fluoretada, papel que lhe é atribuído pelo raio iônico do Ba<sup>2+</sup> (~0,135nm), análogo ao de F<sup>-</sup> (~0,136nm), possibilitando então a formação vítrea.

Almeida e Mackenzie estudaram os sistemas binários  $ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub> e  $ZrF_4$ -SrF<sub>2</sub>, onde  $ZrF_4$  variava de 52 a 74 mol%, e observaram a estabilidade vítrea máxima para a composição  $2ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>. O sistema binário  $ZrF_4$ -ThF<sub>4</sub>, contendo 50-75 mol% de  $ZrF_4$ , foi sintetizado por Almeida e Mackenzie e por Poulain et al., e discutido por Matechi et al.[36,37]. O sistema binário  $ZrF_4$ -PbF<sub>2</sub> foi sintetizado por Almeida e Mackenzie [38], com  $ZrF_4$  variando no intervalo de 50 a 75 mol%. Sistemas binários fluorozirconatos contendo  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  ou PbF<sub>2</sub> foram sintetizados por Takahashi et al., e sistemas similares foram patenteados como materiais para fibras ópticas por Mitachi et al.[39].

Com o objetivo de diminuir a velocidade de devitrificação e aumentar o domínio de estabilidade vítrea, adiciona-se um terceiro fluoreto metálico, cujo teor não deverá, no entanto, exceder os 10 mol%. Os fluoretos mais eficientes mostraram ser as séries de actinídeos e de

lantanídeos, pertencendo os melhores resultados aos sistemas com ThF<sub>4</sub> e LaF<sub>3</sub>. O sistema ternário ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub> apresentou uma elevada resistência a devitrificação, centrando-se a região de formação vítrea em torno da composição 57,5ZrF<sub>4</sub>-33,75BaF<sub>2</sub>-8,75ThF<sub>4</sub>. As propriedades físicas deste sistema foram estudadas por Poulain et Lucas [40] e Robinson et al.[41]. As regiões formadoras vítreas para os sistemas ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-MF<sub>n</sub> (com MF<sub>n</sub> igual a NaF, CaF<sub>2</sub>, NdF<sub>3</sub> ou ThF<sub>3</sub>) foram demarcadas por Poulain et al., e para MF<sub>n</sub> igual a NdF<sub>3</sub> Lucas et Poulain estudaram as propriedades ópticas. Os sistemas ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-XF<sub>3</sub> com X, igual a La (Lecoq et Poulain[42]), e com X igual a Gd (Mitachi et Manabe [43], Takahashi et al., Mitachi et al.[44]), foram extensivamente estudados, tendo-se estabelecido as regiões formadoras vítreas para o sistema com La (Drexhage et al.[45], Chung) e com Gd (Takahshi et al.[46]), com ambas as regiões vítreas centradas aproximadamente na composição 62ZrF<sub>4</sub>-30BaF<sub>2</sub>-8XF<sub>3</sub>.

Também foi explorado um número de sistemas ternários fluorozirconatos, não contendo o modificador da rede vítrea BaF<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub>-MF<sub>3</sub>, onde M podia ser La, Nd, Y, Cu, Sc, ou Al (Matechi et al.).

Em sistemas quaternários, estudou-se o efeito estabilizante de AlF<sub>3</sub> na matriz  $ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>-MF<sub>n</sub>, com M igual a Na, Ca, La, Nd ou Th (Lecoq et Poulain). Em quase todos os casos alargouse a região formadora vítrea, quando o teor em AlF<sub>3</sub> era igual ou superior a 4 mol%. Os mesmos autores estudaram o mesmo efeito no sistema  $ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>. As composições vítreas fluorozirconatas mais estáveis compreendem em geral sistemas de 4 a 6 componentes. Na tabela 1 apresentam-se algumas das composições mais representativas de vidros fluorozirconatos e as siglas por que são conhecidas.

Composição(mol%)	Sigla
64ZrF <sub>4</sub> -336BaF <sub>2</sub>	ZB
66HfF <sub>4</sub> -34BaF <sub>2</sub>	HB
70 ZrF <sub>4</sub> -3OSrF <sub>2</sub>	ZS
$43 H f F_4$ -57Th $F_4$	НТ
70 ZrF <sub>4</sub> -30PbF <sub>2</sub>	ZP
$ZrF_4$ - $MF_2$ (M = Ca, Sr, Pb)	ZC, ZS, ZP
57ZrF <sub>4</sub> -34BaF <sub>2</sub> -9ThF <sub>3</sub>	ZBT

Tabela 1: Composições químicas de alguns vidros fluorozirconados.

Continuação da tabela 1						
Composição(mol%)	Sigla					
62ZrF <sub>4</sub> -30BaF <sub>2</sub> -8LaF <sub>3</sub>	ZBL					
$60ZrF_4$ -34BaF <sub>2</sub> -6NdF <sub>3</sub>	ZBNd					
$63ZrF_4$ - $33BaF_2$ - $4GdF_3$	ZBGd					
55ZrF <sub>4</sub> -30BaF <sub>2</sub> -15UF <sub>3</sub>	ZBU					
60ZrF <sub>4</sub> -33ThF <sub>4</sub> -7LaF <sub>3</sub>	ZTL					
ZrF <sub>4</sub> -ThF <sub>4</sub> -NdF <sub>3</sub>	ZTNd					
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -NaF	ZBN					
$ZrF_4$ -Th $F_3$ -M $F_3$ (M = Y, Lu, Sc, Al)	ZTM					
HfF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub>	HBL					
HfF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>3</sub>	НВТ					
57ZrF <sub>4</sub> -36BaF <sub>2</sub> -4AlF <sub>3</sub> -3MF (M = Li, Na, Ca, La, Y)	ZBAM					
57ZrF <sub>4</sub> -18BaF <sub>2</sub> -3LaF <sub>3</sub> -5AlF <sub>3</sub> -17NaF	ZBLAN					
56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -20KF	ZBLAK					
56ZrF <sub>4</sub> -14BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -10NaF-10KF	ZBLANK					

As composições com base no sistema ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF (**ZBLAN**) são as que apresentam melhor desempenho e maior resistência à devitrificação sob condições de fabricação de pré-formas para fibras ópticas, embora com fraca resistência química na presença de água.

O fluoreto de háfnio, HfF<sub>4</sub>, cuja fase cristalina estável, à temperatura ambiente, é isomorfa de  $\beta$ -ZrF<sub>4</sub>, desempenha um papel idêntico de formador da rede vítrea, podendo substituir ZrF<sub>4</sub> em vidros de fluoretos de metais pesados, sem grandes alterações de dimensões da região vítrea ou das propriedades vítreas finais. A primeira substituição de ZrF<sub>4</sub> por HfF<sub>4</sub> foi patenteada por Lucas et al.[47] e, desde então, vários sistemas têm sido estudados.

Quando comparamos os sistemas fluorozirconatos com sistemas óxidos ou calcogenetos, constatamos que as regiões formadoras de vidro são, em geral, pequenas, como se ilustra na figura 3, para o diagrama ternário ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-NaF. Por esta razão, variações composicionais num sistema particular são, em geral, pequenas.



Figura 3: Região formadora de vidro para o sistema ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-NaF. O centro da região vítrea localizase aproximadamente na composição 55 ZrF<sub>4</sub>-25BaF<sub>2</sub>-25NaF (região central a cheio). Com um resfriamento mais energético esta região expande-se significativamente.

Pode-se estabelecer certas correlações entre a composição química e a capacidade para vitrificar:

- i) Num sistema multicomponente, a formação vítrea ocorre, em geral, perto de uma composição eutética, o que do ponto de vista cinético, se relaciona com a velocidade crítica de resfriamento, ou seja, com a velocidade mínima para qual o fundido pode ser resfriado sem cristalização detectável;
- ii) Algumas composições de fluoretos, incluindo concentrações baixas ou médias de compostos como BeF<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub>, ou AlF<sub>3</sub>, vitrificam facilmente, sendo comum a todos eles uma elevada energia de ligação e uma elevada força de campo;
- iii)As composições vítreas mais estáveis situam-se no centro da região vítrea. Esta, sendo em geral de pequenas dimensões, não permite grandes flutuações na composição;
- iv)A mistura de duas composições vítreas conduz a uma nova composição vítrea, o que é justificado pelo "princípio da confusão";
- v) A maioria das composições vítreas fluorozirconatas inclui cátions divalentes de elevado raio iônico (i.e., Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) e cátions monovalentes de raio iônico médio,

representando um papel estabilizador da rede vítrea (i.e., GaF<sub>3</sub>, InF<sub>3</sub>) ou modificador das propriedades físicas (ZnF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>), como índice de refração ou a viscosidade;

vi)A substituição química pode realizar-se com elementos da mesma coluna da tabela periódica, i.e., F/Cl, Zr/Hf, Zn/Cd, Al/Ga, Ga/In, justificada pelo isomorfismo químico [35].

### I.4 – Estruturas de Vidros de Fluoretos

A estrutura de materiais amorfos, sem periodicidade, simetria ou ordem de longa distância, é difícil de modelar. Para vidros fluorozirconatos, esta difículdade é acrescida da existência de elevado número de unidades estruturais, poliedros de coordenação, presentes nas fases cristalinas dos fluoretos metálicos, em especial nos compostos cristalinos à base de  $ZrF_4$ , conduzindo a um elevado número de interações de pares. A análise da estrutura de fluorozirconato se baseia em conceitos de rede aperiódica tridimensional.

Com uma estrutura eletrônica muito particular,  $1s^22s^22p^5$ , o átomo de flúor é o elemento mais eletronegativo da Tabela Periódica (3,4 eV), manifestando uma alta tendência para a formação de ligações químicas de alto caráter iônico, obtidas por transferência de um elétron de um átomo eletropositivo e dando-lhe a configuração estável do Neônio. A ligação com caráter covalente, necessária à polimerização do fundido, só é possível com alguns cátions que deverão ser altamente polarizantes, i.e., pequenos e de carga positiva elevada, capazes de deslocarem parte dos elétrons externos do ânion F<sup>-</sup>, e formarem uma ligação covalente por partilha de elétrons comuns, ainda que com caráter parcialmente iônico. Isto é conseguido para o cátion divalente Be<sup>2+</sup>, para os cátions trivalentes Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, e para os tetravalentes Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>. Todos estes fluoretos metálicos são usados na preparação vítrea, desempenhando alguns o papel de formador, e capazes de gerar uma rede aperiódica tridimensional, e outros como BaF<sub>2</sub> e NaF, mais iônicos, o papel de modificador da rede, conduzindo à formação de ânions terminais na estrutura. A classificação de formadores e modificadores da rede resulta do fato da natureza da ligação química ser distinta em torno dos dois tipos de cátions. Os modificadores são, em geral, mais iônicos com uma ligação menos direcional [35].

A família  $MF_2$  cristalino, onde M é o cátion metálico, engloba desde o composto puramente iônico  $BaF_2$  ao composto covalente de baixo caráter iônico  $BeF_2$ , numa hibridação sp pura e colinear. A família  $MF_3$  cristalino apresenta uma estrutura simples, na qual M é coordenado octaedricamente e F está rodeado por dois cátions, numa hibridação  $sp^2$  ou  $ds^2$ , dando lugar a uma configuração triangular plana, ou numa hibridação  $p^3$  ou  $d^2p$ , originando uma pirâmide trigonal. Os octaedros geram uma rede aperiódica tridimensional pela partilha de vértices. A família  $MF_4$  cristalino, de que destacaremos a forma estável a baixa temperatura de  $ZrF_4$  ( $\beta$ - $ZrF_4$ ), pode ser descrita por uma rede tridimensional de poliedros  $MF_8$ , gerada pela partilha dos 8 vértices, em que cada átomo de Zircônio está localizado no centro de um antiprisma de Arquimedes quadrado, rodeado por 8 átomos de Flúor a distância de 2.03 e 2.18 Å, e em que cada Flúor está coordenado a dois átomos de Zircônio distintos, como se ilustra na figura 4. A estrutura eletrônica de  $ZrF_4$  cristalino deverá ser interpretada em termos de uma ligação covalente dativa, em vez de um modelo iônico, em que a hibridação  $d^5p^3$  é postulada para o arranjo antiprisma de Arquimedes quadrado, e em que cada Zircônio possui quadro ligações covalentes normais e atua como receptor de mais quatro ligações dativas.



Figura 4: Poliedros de coordenação em fluoretos metálicos cristalinos: a)  $MF_2$ ; os octaedros  $MF_6$  partilham arestas e vértices; b)  $MF_3$ ; os octaedros  $MF_6$  partilham somente vértices e c)  $MF_4$ ; os poliedros  $MF_8$  (antiprismas quadrados distorcidos) partilham vértices segundo três direções.

Os compostos fluorozirconatos cristalinos do tipo  $MZrF_6$ ,  $LnZrF_7$  e (M,  $Zr)F_3$  onde M é um metal divalente e Ln um Terra Rara, apresentam números de coordenação (NC) elevados, de 6, 7 e esporadicamente 8, sendo a forma dos poliedros variável e por vezes irregular. O número de coordenação pode não ser inteiro, o que significa que nem todos os cátions  $Zr^{4+}$  possuem o mesmo ambiente químico. A tendência para a polimerização, por partilha de vértices ou arestas, é

elevada, conferindo grande flexibilidade à ligação Zr-F-Zr e possibilidade, nos fluorozirconatos obtidos por resfriamento de fundidos, de uma grande multiplicidade de coordenação e de uma enorme dificuldade em gerar uma célula unitária cristalina única, ver Figura 1.

Na abordagem estrutural clássica de formação vítrea, modelo da rede aperiódica tridimensional, Zachariasen [48] realçou que os átomos num vidro estão interligados pelo mesmo tipo de forças interatômicas e o mesmo tipo de ligação química que foram encontrados nos correspondentes materiais cristalinos e que, para um vidro obtido por resfriamento de um fundido, a energia livre é comparável à de um cristal com igual composição química. As unidades estruturais ou poliedros de coordenação, num cristal e num vidro, serão análogas, não só na forma mas também no grau de qualquer distorção. Quanto maior for a taxa de resfriamento maior será o grau dessa distorção na unidade estrutural. Zachariasen [48] sugeriu que o número de coordenação dos ânions (oxigênio para os vidros de óxidos e flúor para fluorozirconatos) em torno do cátion central deveria ser pequeno ( $\leq 4$ ). Maximizava-se assim a distância entre cátions e a desordem local, necessariamente presente no estado vítreo, não aumentando significativamente a energia da rede. Este modelo cristaloquímico aplica-se perfeitamente a sistemas com base nos formadores SiO<sub>2</sub>, BeF<sub>2</sub> e GeO<sub>2</sub>, em que unidades tetraédricas, coordenadas numa rede aperiódica tridimensional, partilham, pelo menos, três vértices, para composições vítreas mais estáveis, como se ilustra na figura 5. A desordem é introduzida na estrutura através da variação no ângulo da ligação ânion-cátion-ânion e por uma dispersão nos ângulos de ligação de torção. Os óxidos alcalinos ou alcalinos-terrosos desempenham o papel de modificadores da rede, quebrando ligações entre cátions formadores (i.e., Si-O-Si), gerando espécies aniônicas terminais (O<sub>T</sub>), e introduzindo um maior grau de desordem na rede, como se esquematiza na figura 6 [35].



Figura 5: Quebra de ligação entre cátions da rede vítrea, Si-O-Si, pela introdução do óxido modificador Na<sub>2</sub>O; a) unidade estrutural de SiO<sub>2</sub>-v; b) formação de um par de oxigênios terminais, pela incorporação de Na<sub>2</sub>O na rede vítrea e c) representação esquemática bidimensional da estrutura SiO<sub>2</sub> vítrea modificada.

Para sistemas em que as ligações químicas possuem um caráter ainda que parcialmente iônico, o poliedro de coordenação adaptado é determinado por um critério de estabilidade termodinâmica, com base na razão entre raios dos íons, como se ilustra na figura 6. Enquanto pequenas razões radiais  $(r_{St^{4+}}/r_{O^{2-}}=0,29)$  conduzem a unidades estruturais bem definidas, grandes razões radiais  $(r_{zt^{4+}}/r_{F^-}=0,58)$  conduzem a maior distorção, a poliedros de coordenação mal definida e, freqüentemente, à presença de mais de um tipo de poliedro, dando origem a números de coordenação médios fracionados. Se a complexidade encontrada nos sistemas cristalinos fluorozirconatos, resultante da ausência de uma unidade estrutural fixa, permanecer nos sistemas vítreos de composição similar, para a ordem de pequeno alcance, então as regras de Zachariasen não se verificam e o estabelecimento de um modelo estrutural para vidros fluorozirconatos torna-se extremamente complexo [35].



Figura 6: Domínio de estabilidade dos poliedros de coordenação, segundo um critério de estabilidade termodinâmica.

A importância da força de ligação química, no papel estrutural desempenhado por um composto, foi evidenciada por Sun em 1947 [49], num critério empírico aplicado para vidros de óxidos e, mais tarde, adaptados para vidros de fluoretos por Baldwin e Mackenzie [28], onde se relaciona a capacidade formadora de vidro com a força da ligação química, como se ilustra na tabela 2. Por exemplo, BeF<sub>2</sub>, estruturalmente análogo à sílica (SiO<sub>2</sub>) e igualmente bom formador vítreo, apresenta razoáveis alterações nos valores de algumas propriedades físicas e nas temperaturas para as quais ocorrem transições estruturais, fazendo baixar, por exemplo, a temperatura *liquidus* (TI) do sistema de 1723°C na sílica para 545°C em BeF<sub>2</sub> e a temperatura de transição vítrea (Tg) de 1160°C em SiO<sub>2</sub>-v para 250°C em BeF<sub>2</sub> [35].

Tabela 2:	Classificação	dos	compostos	constituintes	vítreos	de	acordo	com	a si	ua	força	de	ligação
química.													

M em MF <sub>n</sub>	Valência	Energia de dissociação	Número de coordenação	Força de ligação
		por MF <sub>n</sub> (Kcal/mole)	(NC)	simples (Kcal/mole)
Formadores de vidro				
Ti	4	585	6	98
Sc	3	539	6	90
Be	2	537	4	89
Hf	4	688	8	86
Zr	4	681	8	85
Al	3	496	6	83
Intermédios				
Cr	3	431	6	72
Y	3	570	8	71
В	3	275	4	69
Fe	3	408	6	68
Nd	3	537	8	67
Pb	4	350	6	58
Sb	3	340	6	57
Mg	2	339	6	57
Modificadores				
Si	4	319	6	53
Со	2	304	6	51
Ga	3	403	8	50
Ni	2	297	6	50
Mn	2	296	6	49
Са	2	371	8	46
Sr	2	369	8	46
Ba	2	368	8	46
Zn	2	253	6	42
Cu	2	250	6	42
Bi	3	324	8	41
Cr	2	320	8	40
Li	1	203	6	34
Pb	2	245	8	31
Na	1	182	6	30
K	1	176	6	29
Cd	2	233	8	29
Ag	1	167	6	28
Cs	1	166	6	28
Tl	1	141	6	24
Hg	2	178	8	22

O acentuado caráter iônico dos vidros de fluorozirconatos levou Poulain [50] a estabelecer regras empíricas para a formação vítrea, específicas para sistemas iônicos. Um formador vítreo satisfará a relação  $2,5 < \phi_c/\phi_a < 10$ , onde  $\phi_c$  é a razão entre a carga e o raio catiônico (potencial

catiônico), e  $\phi_a$  a razão entre a carga e o raio aniônico (potencial aniônico). Este critério, obviamente relacionado com a força da ligação química, elimina, no entanto, aqueles cátions, com energia de ligação mais elevada, capazes de formar ligações com caráter predominantemente covalente, conduzindo a espécies moleculares.

A importância do caráter parcialmente covalente da ligação química nos sistemas fluorozirconatos, possibilitando a ocorrência de cadeias polimerizadas de ânions no fundido, que dificultariam o rearranjo estrutural durante o resfriamento, foi evidenciado por Lucas [51].

Vários modelos estruturais têm sido propostos ao longo do tempo, como se ilustra na figura 7 e se sintetiza na tabela 3, para os resultados mais significativos, tendo como base métodos físicos de "análise estrutural" – como a função de distribuição radial e a função de correlação de pares por difração de raios-X (**DRX**), de nêutrons (**DN**) e as simulações computacionais de dinâmica molecular (**DM**), e métodos espectroscópicos de –absorção ou emissão, espectroscopia de Raman, infravermelho, visível e ultravioleta, atuando como "sondas locais", sendo necessário, neste último caso, complementá-las com métodos de análise estrutural. A complexidade estrutural esperada para as composições vítreas fluorozirconatas multicomponentes fez com que a maioria dos pesquisadores estudasse estruturas em sistemas binários, verificando-se poucas exceções [35].



Figura 7: Modelos estruturais propostos para composições fluorozirconatas de bário: a) 2ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>, b) 2ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>, c) ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub> e d) 3ZrF<sub>4</sub>-2BaF<sub>2</sub>.

#### Modelo estrutural proposto por Almeida et Mackenzie (1981) [52,53].

O primeiro modelo estrutural proposto por Almeida et Mackenzie, com base experimental nas espectroscopias de absorção de infravermelho e Raman polarizado foi construído em torno da combinação binária fluorozirconata mais estável ( $2ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>), localizada aproximadamente no centro da região formadora vítrea. O modelo consiste em cadeias em zigzag de octaedros ZrF<sub>6</sub>, com partilha de dois vértices por octaedro, e por um número pequeno de anéis com oito ou nove átomos de Zr. Cada octaedro possui dois F<sub>p</sub>, promovendo a ligação Zr-F-Zr e realizando a ligação entre octaedros, e quatro espécies F<sub>T</sub> (Flúor terminal), em posições equatoriais. As cadeias estão interligadas por ligações iônicas Ba<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>. A distribuição de ângulos interoctaedros Zr-F-Zr foi estimada como centrada em 136°. As outras duas estruturas protótipos são a composição metazirconato ( $ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>), em que Zr apresenta uma coordenação 7, e a composição trizirconato ( $3ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>), com um caráter mais bidimensional, com átomos de Zr em coordenação 5. A presença de íons octaedricos ( $ZrF_6$ )<sup>2-</sup> isolados é comum a todas as composições. A estrutura parece variar gradualmente com o teor em ZrF<sub>4</sub>.

Tabela 3: Síntese dos principais dados estruturais em vidros fluorozirconatos, obtidos por DRX e DN, espectroscopias vibracionais de infravermelho e Raman e espectroscopia de absorção de EXAFS, para a composição Zr<sub>3-v</sub>Ba<sub>2v</sub>F<sub>12</sub>.

Autor	У	NC <sub>Zr</sub>	D(Zr-F)(Å)	Ligações	NC <sub>Ba</sub>	D(Ba-F)(Å)
Almeida et	1	6,0	6,0	Zr-F-Zr	8,70-10,38	
Mackenzie[52,53]						
Coupè et al. [54]	0,43-0,75	7,08-8,35	2,09-2,11	Zr-F-Zr	8,7-10,7	2,61-2,65
						3,07-3,19
Kawamoto et al.	1	8,0	2,2		10	2,8
[55,56]						
Ethenrington et	0,66	7,62	2,08	ZrF <sub>8</sub> ,		
al.[57]				poliedro		
Lucas et al.[58]	0,32-0,34	7,7		$ZrF_8 + ZrF_7$		
				80% vértice,		
				20% aresta		
Inoue et al.[59]	0,43-0,75	8,0	2,20	Zr-F-Zr		2,73
Yasui et Inoue	0,43-0,75	8,0	2,20	78% vértice,		2,73
[60]				22% aresta		
Boulard et al.[61]	0,6-1,2	6,8-8,1	2,03-2,1		9,6±1,6	2,68
Ma et al.[62]	0,6-1,2	6,0	2,08-2,1			

A substituição isomórfica entre Zr e Hf permitiu a atribuição mais sólida dos modos vibracionais e um refinamento do modelo estrutural anteriormente apresentado, válido para vidros ZF (fluoreto de zircônio) e HF (fluoreto de háfnio). Estes autores sugeriram um NC<sub>Zr</sub> de 6, para a composição dizirconato, em que o grau de ligação aumenta com o teor em Hf ou Zr.

A análise de função radial de **DRX**, para os mesmos vidros, foi realizada por Coupè et al. e conduziu a NC<sub>Zr</sub> superiores aos encontrados por Almeida et Mackenzie, e compreendidos no intervalo 7,08-8,35. As distâncias Zr-F e Zr-Zr encontradas foram de 2,09 e 4,0Å respectivamente. NC<sub>Ba</sub> situou-se no intervalo 8,70-10,68 e o ângulo para a ligação Zr-Ba-Zr em 150-160°. Estes autores sugeriram a possibilidade de ligação de poliedros ZrF<sub>8</sub>, por partilha de arestas em lugar de ligação entre cadeias concretizada por cátions Ba<sup>2+</sup>.

No desenvolvimento do modelo proposto por Almeida e Mackenzie, Etherington et al. interpretaram a função de distribuição radial obtida por **DRX** em vidros binários isomórficos  $2ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub>. O número de coordenação observado em torno de Zr foi de 8, sugerindo a formação de uma rede aperiódica tridimensional pela partilha de vértices de poliedros ZrF<sub>6</sub>, em que a desordem de longo alcance resultaria de uma variação angular Zr-F-Zr.

A divergência observada no número de coordenação em torno do cátion Zr, quando obtido por **DRX**, ou por espectroscopia vibracionais de IV e de Raman, foi interpretada da seguinte forma: cada átomo de Zr partilha seis átomos de F equatoriais ( $F_T$ ), pertencentes ao poliedro unitário, e um ou dois átomos de  $F_T$  pertencentes a cadeias adjacentes e distribuídos aleatoriamente, desde que a distância Zr-F não fosse superior a 0,1Å, distância média entre Zr e F na cadeia. A presença destes dois átomos de  $F_T$  adicionais, pertencentes a outras cadeias, seria sensível a **DRX**, enquanto as espectroscopias vibracionais específicas a fenômenos de interação de pares seriam indiferentes a estes  $F_T$  de cadeias vizinhas [35].

#### Modelo estrutural proposto por Lucas et al. [58].

Lucas et al. reinterpretaram os resultados anteriores de função de distribuição radial de **DRX** de Coupè et al. para a composição vítrea dizirconata de bário (BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub>), juntamente com resultados obtidos por **DM**. Estes autores sugeriram que a rede aperiódica tridimensional seria então gerada pela partilha de vértices dos dímeros  $(Zr_2F_{13})^{5-}$ , por sua vez formados pela partilha de arestas dos poliedros elementares  $ZrF_7$  e  $ZrF_8$ . A partilha de arestas apóia-se nos resultados de **DM** e tem como base experimental o pequeno pico a 0,36 nm presente na função de distribuição radial de Coupè et al. embora ausentes nas transformadas de Fourier de Etherington et al.. Os cátions Ba<sup>2+</sup> estariam aleatoriamente distribuídos na rede, tentando minimizar as repulsões de Coulomb e possuindo elevadas interações iônicas em especial com  $F_T$  [11].

#### Modelo estrutural proposto por Kawamoto et al. [55,56].

Kawamoto e Horisaka e Kawamoto et al. estudaram a estrutura dos vidros metazirconatos de Ba, Sr e Pb, e dos cristais  $\beta$ -BaZrF<sub>6</sub> e PbZrF<sub>6</sub>, com base na função distribuição radial **DRX** e por **DM**, sugerindo um modelo estrutural gerado por partilha de arestas e vértices de cadeias de dodecaedros ZrF<sub>8</sub>, análoga a das fases cristalinas. A coordenação em torno de Zr tinha sido anteriormente determinada pelos autores com base experimental em espectroscopia vibracional de IV [35].

#### Modelo estrutural proposto por Ionue et al. [59,60].

Yasui e Ionue e Ionue et al. estudaram as estruturas vítreas das composições  $3ZrF_4$ -2BaF<sub>2</sub> e  $3ZrF_4$ -BaF<sub>2</sub> por **DRX** e por **DM**, tendo encontrado uma coordenação em torno de Zr compreendida entre 7,3 e 8,0. A estrutura correspondente a primeira composição vítrea consiste essencialmente numa rede aperiódica tridimensional gerada pela partilha de vértices e arestas de poliedros ZrF<sub>8</sub>. Estes modelo partilha, com o proposto por Lucas et al., da existência de dois tipos de poliedros base com  $NC_{Zr}$  de 7 e 8, sendo a rede gerada pela partilha de vértices e arestas.

Vários outros métodos experimentais foram utilizados, ainda que com pouco sucesso, na caracterização estrutural de vidros fluorozirconatos – **ESR**, **NMR** e **XPS**. Almeida et al. não distinguiram entre espécies  $F_P$  e  $F_T$ , com base na técnica experimental **XPS**, justificando os resultados obtidos pela elevada eletronegatividade dos íons F<sup>-</sup> e a pequena variação na energia de ligação associada a diferença de carga efetiva entre  $F_P$  (com carga parcial de 0) e  $F_T$  (com carga parcial de -1/4). Marcfarlane identificou vários tipos iônicos de F com **NMR**. Um trabalho recente de Simmons et al. e Buyuklimonli et al. em filmes amorfos  $Zr_3-yPb_2yF_{12}$ , com y a variar de 0 a 3, foram capazes de distinguir entre dois tipos estruturais de flúor. Santos et al., num trabalho recente, observaram um desvio químico de -2eV entre  $F_P$  e  $F_T$  em vidros fluorozirconatos em vidros multicomponentes.

A modelização da estrutura vítrea por **DM** tem sido largamente usada, sendo a publicação de Parker um bom trabalho de revisão.

**EXAFS** tem sido usada com algum sucesso como sonda estrutural local da matéria. Ma et al. estudaram a estrutura em vidros fluorozirconatos de Ba e concluíram que a coordenação mais provável em torno de Zr, com ZrF<sub>4</sub> a variar entre 60 e 75 mol%, seria 6. Boulard e Boulard et al. encontram para a composição dizirconato NC<sub>Zr</sub> de 7,3±0,8 e distâncias Zr-F de 2,03-2,1 Å. Gonçalves et al. e Almeida et al., num estudo recente, observaram coordenações em torno de Zr, para vidros multicomponentes, de 7,6 e distância Zr-F de 2,07 Å. Estes autores estudaram também o ambiente químico em torno de La, verificando existir uma coordenação bem determinada em torno de La, de 10,0, com uma distância La-F de 2,43 Å, e ainda uma ordem aparente de pequeno alcance, o que questiona o papel estrutural proposto por Lucas para o La, como cátion intermediário ocupando interstícios octaédricos.

Para os sistemas ternários **ZBT** e **ZBL** (onde L representa um Terra Rara ou AlF<sub>3</sub>), e com base experimental em estudos de espectroscopia de metais de transição e Terras Raras, e tendo ainda, em linha de conta, estudos estruturais realizados nos sistemas cristalinos MZrF<sub>6</sub>, LZrF<sub>7</sub> e nos compostos não estequiométricos (M,Zr)F<sup>3+</sup>, Poulain et al. sugeriram um modelo estrutural em que um conjunto de poliedros unitários ZrF<sub>6</sub>, ZrF<sub>7</sub>, ZrF<sub>8</sub> e LF<sub>8</sub>, por partilha de vértices, geraria uma rede aperiódica tridimensional. Esta rede seria por vezes interrompida pela presença de grandes cátions como Ba<sup>2+</sup>, desempenhando o papel de modificador. Os cátions Al<sup>3+</sup>, ocupando interstícios octaédricos, comportar-se-iam como estabilizadores da rede vítrea.

As espectroscopias de absorção e de emissão em Terras Raras e a espectroscopia de Mossbauer em Eu<sup>2+</sup> e Eu<sup>3+</sup> são métodos de análise estrutural local da matéria, que revelaram a existência de uma coordenação precisa em torno daqueles cátions, entre 8 e 9, respectivamente. Nos vidros fluorozirconatos e contrariamente ao observados nos vidros de óxidos, os Terras Raras não desempenham o papel de modificadores da rede vítrea [35].

#### I.5 – Fabricação

A fabricação de vidros fluorozirconatos envolve um grande número de dificuldades experimentais. Algumas dessas dificuldades são características dos vidros de fluoretos, incluindo os fluoroberilatos, como a toxidade, a higroscopicidade das matérias-primas e dos materiais vítreos e a reatividade dos fundidos com a maioria dos materiais usados na construção de cadinhos. Outras dificuldades são específicas de vidros fluorozirconatos, como as elevadas velocidades de cristalização de fundidos resfriados rapidamente, relacionadas com as suas baixas viscosidades, e a elevada sensibilidade à natureza da atmosfera, durante a fusão e o derrame. Quer a preparação, quer o manuseamento, envolvem precauções raramente necessárias no fabrico de vidros óxidos.

O primeiro método utilizado na fabricação de vidros fluorozirconatos, e também o mais divulgado é o da fusão de fluoretos metálicos, sólidos policristalinos, MF, MF<sub>2</sub>, MF<sub>3</sub> e MF<sub>4</sub>. Em qualquer dos processos de síntese, a fusão realiza-se em cadinhos de Pt, Au ou grafite, materiais inertes aos fluoretos, embora não totalmente isentos de problemas. A fusão é realizada, em geral, em câmaras de luvas com atmosfera controlada, em que os teores de H<sub>2</sub>O e de oxigênio são inferiores a 5 ppm. O tempo e a temperatura do programa de fusão, assim como a temperatura do molde e o programa de recozimento, deverão ser ajustados para a composição vítrea, a quantidade da mistura, a geometria do cadinho e o teor de impurezas nas matérias-primas. É necessário atentar-se a volatilização preferencial de ZrF<sub>4</sub>, a temperaturas acima de 800°C.

Quaisquer que sejam os precursores utilizados na fabricação de vidros fluorozirconatos, a reatividade química dos fluoretos metálicos fundidos é extremamente elevada. Umas das causas principais das dificuldades tecnológicas apresentadas por estes vidros são a reação com água e os processos de oxidação que formam um grupo funcional significativo nos vidros de fluoretos metálicos. O zircônio pode ser reduzido a estados de oxidação inferiores, dando origem a sistemas químicos complexos, que não podem ser descritos simplesmente pela mistura de espécies  $ZrF_2$  e  $ZrF_3$ . As fases reduzidas são insolúveis nos fundidos vítreos, aparecendo como fases negras e conduzindo a elevada dispersão [35].

#### I.6 – Introdução a Caracterização Térmica

As temperaturas em que as transformações ocorrem (início, máximo, mínimo ou término) são características de cada material e a realização de análises térmicas visa determinálas bem como determinar as energias das transformações. Os vidros possuem temperaturas características obtidas por curva de DSC. Tais parâmetros caracterizam vidros por indicarem as temperaturas ou regiões de temperaturas em que eventos termodinâmicos ou cinéticos ocorrem. As temperaturas citadas são: a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), a temperatura de cristalização (T<sub>x</sub>) e a temperatura de pico de cristalização (T<sub>p</sub>).

Duas dificuldades se apresentam na determinação das temperaturas características: a) as condições experimentais influem no valor das mesmas e b) a história térmica dos materiais pode alterá-las.

Por outro lado, é impossível determinar as temperaturas de início ou término de uma transformação. Como as transformações são termicamente ativadas e possuem caráter probabilístico, a curva que registra a transformação se afasta da linha de base assintóticamente tornando impossível determinar o ponto de afastamento da linha de base. Desta forma, adotam-se procedimentos padrões para definir as temperaturas características [2], descrita a seguir.

#### Transição vítrea (Tg)

A temperatura de transição vítrea (Tg) pode-se definir como a temperatura à qual ocorre a transição sólido/líquido, num sistema envolvendo um líquido super-resfriado e um sólido não cristalino, ambos fora do equilíbrio termodinâmico. À medida que se faz abaixar a temperatura do líquido super-resfriado, aumenta-se a viscosidade ( $\eta$ ) tornando cada vez mais difícil o estabelecimento da estrutura líquida de equilíbrio, até se atingir um valor de  $\eta$  para o qual se tornem impossíveis rearranjos estruturais internos que envolvam movimentos de átomos e rotações de unidades moleculares, sendo só possíveis movimentos vibracionais [35]. Trata-se de um ponto isoviscoso no qual a viscosidade de cisalhamento é de  $\eta=10^{12}$  Pa.s ou  $10^{13}$  poises [63], cuja temperatura Tg depende das velocidades de aquecimento e resfriamento usadas no ensaio experimental, o que permite a determinação de história térmica e da composição química do sistema, da estrutura do fundido e, em particular, da força das ligações químicas envolvidas. Tg define a temperatura máxima de utilização permitida a um dado sistema, e a sua importância de ordem prática conduziu à utilização dessa temperatura para alguns critérios de estabilidade vítrea [35].

A Figura 8 apresenta uma transição vítrea numa curva DSC na qual traçaram-se duas retas, uma tangente à linha de base e outra tangente à declividade da curva próximo ao ponto de inflexão da mesma. A temperatura definida pelo ponto de interseção de ambas as tangentes é a *temperatura de transição vítrea*,  $T_g$ [64].



Figura 8: Transição vítrea em um vidro de fluoreto.
#### Temperatura de início de cristalização (T<sub>x</sub>)

A temperatura de início de cristalização (Tx) é definida como a temperatura correspondente ao início de cristalização da primeira fase cristalina a formar-se no seio de uma fase vítrea homogênea. O valor de Tx corresponde a uma temperatura, à qual a viscosidade do fundido se torna baixa o suficiente que o fenômeno de cristalização se torna possível. A cinética de cristalização para sistemas multicomponentes é complexa, dependendo de uma série de parâmetros, como o valor de  $\eta$  do sistema, a presença de núcleos heterogêneos e a termodinâmica da nova fase cristalina e do programa de aquecimento. Na prática, T<sub>x</sub> corresponde à temperatura máxima permitida a um líquido viscoso durante o aquecimento que acompanha o puxamento de fibras, a partir de pré-formas ou do fundido, sem que ocorra devitrificação apreciável [35].

A Figura 9 mostra a ocorrência de pico de cristalização e, novamente definimos a *temperatura de início de cristalização*,  $T_x$  como sendo a temperatura correspondente à interseção de duas retas tangentes, uma tangente à linha de base e outra ao trecho médio da parte ascendente do pico [64].



Figura 9: Pico de cristalização de um vidro de fluoreto.

#### Estabilidade térmica

Na procura de se descrever tanto a habilidade de formação vítrea quanto a estabilidade térmica frente à cristalização dos vidros de forma a comparar vidros de espécies diferentes entre si de forma não subjetiva, tentou-se estabelecer parâmetros de estabilidade térmica. Tais parâmetros seriam grandezas mensuráveis de forma indireta (pela medida das temperaturas características de vidros extraídas das curvas de DSC ou DTA) e teriam que representar qualidades tais como estabilidade térmica frente à cristalização e habilidade de formação vítrea de uma ampla variedade de vidros com características térmicas variadas. Diversos parâmetros de estabilidade térmica foram definidos mas todos apresentam alguma deficiência em representar a estabilidade térmica notadamente quando a cristalização é não homogênea.

Em geral os parâmetros de estabilidade térmica são definidos em termos de intervalos entre temperaturas características tais como  $T_x$ - $T_g$ ,  $T_p$ - $T_x$ ,  $T_f$ - $T_x$ , etc onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_x$  é a temperatura de início de cristalização,  $T_p$  é a temperatura de pico de cristalização e  $T_f$  é a temperatura de fusão. No entanto a grande maioria dos vidros apresenta mais de um pico de cristalização e/ou de fusão, com conseqüente multiplicidade de temperaturas características. Nestes casos o julgamento de quais temperaturas usar é totalmente empírico [2].

Dos parâmetros de estabilidade térmica o mais simples e prático é  $\Delta T=T_x-T_g$  que define o intervalo de temperatura no qual o vidro pode ser aquecido sem que ocorra cristalização perceptível. É claro que como as temperaturas características são definidas em um processo de medida dinâmico em que o vidro é aquecido à uma certa taxa, este parâmetro deve ser especificado para uma determinada taxa de aquecimento do vidro. A vantagem deste parâmetro é que ele define simultaneamente a faixa de temperatura de trabalho do vidro, ou seja,  $\Delta T$  é o intervalo de temperatura em que se pode modelar o vidro ou realizar puxamento de fibras, e neste sentido se espera que  $\Delta T$  seja tão grande quanto possível [65].

Outros parâmetros procuram definir a estabilidade térmica em termos de intervalos de temperaturas características que correlacionem-se ou com a velocidade de cristalização durante o aquecimento ou com as energias dos sistemas em seus diversos estados.

Hruby definiu o parâmetro:

$$K_{gf} = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \tag{1}$$

em que a estabilidade térmica é diretamente proporcional à  $T_x$ - $T_g$  e inversamente proporcional à  $T_f$ - $T_x$ . Este último parâmetro deve estar correlacionado com a diferença de energia do estado líquido e a energia do estado sólido cristalino uma vez que se ocorreu a cristalização em uma faixa de temperatura próxima de  $T_x$  e a energia do sistema decresceu de maneira muito acentuada deve-se fornecer muita energia térmica para ativar os processos de fusão e portanto a temperatura de fusão será muito elevada. Desta forma se a diferença entre a temperatura de fusão e a de início de cristalização for pequena não existe uma diferença muito grande entre os estados líquido e sólido do vidro [65].

Saad e Pouling propuseram um parâmetro em que o intervalo entre temperaturas características usado é  $(T_p-T_x)$  e que se relaciona com a velocidade de cristalização no intervalo considerado, como definido abaixo [2]:

$$S = \frac{\left(T_p - T_x\right)\left(T_x - T_g\right)}{T_g} \tag{2}$$

# I.7 – Propriedade óptica e aplicações dos vidros de fluoretos.

O mercado mundial de fibras ópticas é dominado atualmente pelas fibras de sílica, porém as mesmas apresentam restrições em sua utilização na produção de amplificadores ópticos. Os vidros de fluoretos surgem então como candidatos a preencherem esta carência tecnológica [66].

Uma das propriedades mais interessantes e promissoras do ponto de vista tecnológico é, sem dúvida, a elevada transparência óptica multiespectral, que se estende desde o ultravioleta (UV) próximo até ao infravermelho médio e é característica de todos os vidros fluorozirconatos. O mínimo de atenuação da transmissão óptica para os vidros de sílica já foi atingido. Assim, temos uma grande motivação ao estudo sistemático e intenso dos vidros fluorozirconatos. Na figura 10 lustra-se este ponto de vista, para vários sistemas vítreos [35].



Figura 10: Espectros de transmissão para diferentes amostras vítreas, com ~5 mm de espessura.

Além de uma faixa de transmissão maior no infravermelho, os fluoretos apresentam índice de refração da ordem de 1,5 enquanto que para a sílica o índice de refração é 1,6 o que faz com que haja uma dispersão menor de luz nas fibras ópticas de fluoretos do que nas de sílica [66].

Dentre os vidros de fluoretos, os fluorozirconatos se destacaram encontrando uso em telecomunicações na forma de fibras ópticas amplificadoras, em medicina, e em termometria [66].

### I.8 – Terras Raras.

Os elementos Terras Raras compreendem a série dos Lantanídeos da tabela periódica mais o Ítrio, suas configurações são equivalentes a do Xenônio mais n elétrons na camada 4f, onde n varia de 1 até 14 [66].

Os íons Terras Raras em vidros e cristais encontram-se nas valências 2+e 3+, para os dois tipos de íons a camada opticamente ativa é a 4*f*. Para cada íon divalente existe um íon trivalente com o mesmo número de elétrons na camada 4*f*, por exemplo, o Eu<sup>2+</sup> apresenta o mesmo número de elétrons que o Gd<sup>3+</sup>, isto é, o Eu<sup>2+</sup> é isoeletrônico ao Gd<sup>3+</sup>.

Na natureza não são encontrados Terras Raras na valência 2+, sendo estes obtidos através dos íons trivalentes por processos de bombardeamento por raios-X, raios gama ou processos químicos. Os Terras Raras divalentes têm bandas de absorção largas, pois sua camada opticamente ativa é a camada 4f<sup>n</sup>5d, a qual é externa ao íon [66].

Hoje em dia, pode-se obter Terras Raras com alto grau de pureza e baixo custo. Os sais comerciais geralmente apresentam uma pureza de 99,9% e em alguns casos melhor que 99,999%, a única exceção é o Promécio (Pm), que é um elemento artificial e altamente radiativo.

Terras Raras exibem propriedades ópticas interessantes. São amplamente utilizados em dispositivos da vida cotidiana, como exemplo podemos citar as granadas de ítrio e alumínio -YAG que são aplicadas em joalheria, pois estes materiais apresentam alto índice de refração e uma dureza quase aproxima à do diamante. Quando dopado com Terras Raras o YAG apresenta propriedades luminescentes, por isto são utilizados em laser. Outra aplicação para os Terras Raras são as aplicações luminescentes na indústria de telas fluorescentes. Descobriu-se que se uma porção de óxido de európio for adicionada ao óxido de ítrio, obtém-se como resultado uma fluorescência vermelha intensa. Nas telas de televisão coloridas, usam-se materiais luminescentes azuis, verdes e vermelhos para produzir as cores. Com a troca do sulfeto de zinco e cádmio pelo óxido de európio e ítrio as imagens se tornaram mais nítidas e intensas. Os compostos à base de Terras Raras também encontram uso em lâmpadas de mercúrio (i.e., usadas em estádios). Neste caso, os Terras Raras aproveitam as emissões do mercúrio no ultravioleta e no azul, prejudiciais à saúde, absorvendo-as e remitindo-as em radiações de maiores comprimentos de onda no azul, verde e vermelho, originando uma luz branca similar à do dia e mais saudável. O estudo com Terras Raras teve seu início em 1906 com J. Becquerel que descobriu que as linhas de absorção dos Terras Raras ficam muito finas em baixas temperaturas (85K). Com o avanço da física e o surgimento da Mecânica Quântica, fornecendo ferramentas teóricas Beth, Kramers e Van Vlack explicaram as origens das transições ópticas observadas. Pouco a pouco as idéias de que as linhas finas de absorção dos Terras Raras, numa estrutura cristalina, vêm de transições intraconfiguracionais 4f se consolida.

Foi na década de 60 que os estudos de transferência de energia de excitação não radiativa entre íons Terras Raras apareceram. Muitos trabalhos foram dedicados ao estudo da supressão de fluorescência em sistemas com transferência de energia em função da concentração

de íons Terras Raras. A dependência da taxa de supressão de fluorescência com a concentração nada mais é do que a revelação da variação da intensidade do acoplamento entre dois íons Terras Raras em função da distância entre eles.

No final da década de 60, o estudo dos processos de transferência de energia recebeu um grande impulso, pesquisas realizadas detectaram emissão de luz pela amostra com freqüência maior do que aquela usada como bombeamento, este fenômeno recebe o nome de "upconversion" ou conversão ascendente, efeito que vem sendo estudado até hoje.

A grande tendência é a de buscar novos materiais, ou seja, melhores combinações dos íons Terras Raras e hospedeiro, de forma a otimizar dispositivos já existentes.

Essas matrizes hospedeiras podem ser cristalinas ou amorfas. Por muito tempo as pesquisas foram direcionadas para as primeiras, mas pela facilidade de preparação, custo de produção entre outras vantagens, as pesquisas voltaram-se para as matrizes vítreas [67].

### I.9 – Atividades ópticas dos Terras Raras.

Os íons Terras Raras trivalentes têm a camada 4*f* fortemente blindada pelos elétrons das camadas 5*s* e 5*p*, o que faz com que estes íons apresentem uma interação fraca com o campo ligante, e conseqüentemente suas bandas de emissão e absorção são estreitas. O efeito do campo ligante sobre os íons Terras Raras trivalentes é causar uma pequena separação nos multipletos dos níveis *J*. Pelo fato dos cristais terem uma estrutura regular, as linhas de absorção e emissão dos Terras Raras em cristais são bem mais definidas do que em vidros. Isso é mostrado na figura 11, onde vemos a transição  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  do íon  $Er^{3+}$  em cristal de Niobato de Lítio e em vidro fluoreto [66].



Figura 11: Espectro de luminescência do Er<sup>3+</sup> como dopante em cristal de LiNbO<sub>3</sub> e em vidro fluoreto a base de Índio.

A designação dos níveis de energia é feita pela notação  ${}^{2S+1}L_J$ , em que S, L e J são respectivamente os módulos dos momentos angulares de spin, orbital e total [67].

Na figura 12 apresentamos o diagrama de níveis de energia para o  $Pr^{3+}$ .



Figura 12: Diagrama dos níveis de energia do íon Pr<sup>3+</sup>.

### I.10 – Absorção e dispersão intrínsecas

Nos vidros, a curva de perdas ópticas intrínsecas em função do comprimento de onda tem a forma de "V" (figura 13) [68], e segundo Shibata et al, é matematicamente expressa por:

$$\alpha_t = A \exp(a/\lambda) + B/\lambda^4 + C \exp(-c/\lambda)$$
(3)

Onde  $\alpha_t$  é a perda intrínseca total, A, a, B, C e c são constantes características do material e  $\lambda$  o comprimento de onda. O espectro de atenuação intrínseca é o resultado de três processos de perda independentes: absorção eletrônica no UV (primeiro termo da equação), espalhamento de Rayleigh (segundo termo) e limite vibracional ou absorção multifônon no IV (terceiro termo).



Figura 13: Curvas de perda para um sólido transparente.

O primeiro termo da atenuação intrínseca total descreve a absorção da radiação causada por transições eletrônicas, que ocorrem na região espectral do UV e do visível. A intensidade desta absorção decresce exponencialmente com o aumento de  $\lambda$ . Em termos quantitativos, o espalhamento de Rayleigh é devido a irregularidades submicroscópicas na composição e na densidade do material. Estas irregularidades podem surgir durante o processo de fabricação da fibra ou em função de defeitos próprios na estrutura molecular do vidro. As dimensões físicas e a separação dessas irregularidades são bem pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz no meio (1/10 ou menor). O resultado é uma flutuação no valor do índice de refração do material na fibra óptica. As irregularidades decorrentes da composição do vidro têm sido controladas através de um aperfeiçoamento dos processos de fabricação, mas as originadas por diferenças de densidade do material são intrínsecas ao vidro e não podem ser evitadas. Portanto, se pudesse ser construída uma fibra óptica absolutamente perfeita em termos de pureza, um mínimo da perda de potência por este espalhamento persistiria. Ou seja, esta atenuação representa o limite mínimo teoricamente possível para a perda na fibra óptica. Este termo é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda e é independente da amplitude do campo óptico guiado. A absorção de multifônon diz respeito à absorção no IV, causadas por vibrações fundamentais e harmônicos coletivas da estrutura (fônons), decrescendo a intensidade de absorção exponencialmente com o decréscimo de  $\lambda$  [35].

### I. 11 – Absorção.

Os elétrons que gravitam em torno do núcleo atômico podem ocupar níveis de energia discretos múltiplos da constante de Planck. Cada elétron é representado por autofunções  $\psi_{nlm_j}(r,\theta,\varphi)$ . O estado de menor energia de um átomo é chamado de estado fundamental e os estados de maior energia de estados excitados. A passagem de um elétron de um nível de energia para outro nível mais energético corresponde a um aumento de energia interna do átomo. Esta transição e o aumento da energia interna do átomo são devidos a absorção de uma energia de excitação que pode ter origem cinética (choques de partículas, de átomos, de moléculas, etc.) ou eletromagnética. Quando a absorção é eletromagnética (fóton) a energia absorvida é E=hv, onde v é a freqüência da radiação absorvida e h é a constante de Planck.

A absorção de energia eletromagnética por um átomo (ou íon, ou uma molécula) obedece, portanto, a relação  $E_2 - E_1 = hv$ , onde  $E_1$  é o nível de energia inicial do átomo e  $E_2 > E_1$  é o nível que ele é conduzido por absorção do fóton de freqüência v.

A energia adquirida pelo átomo excitado poderá ser perdida espontaneamente por transição para um nível inferior através de fônons. Essa perda de energia pode também dar lugar à emissão de uma radiação eletromagnética que obedece a mesma relação que no caso da absorção:  $\Delta E = hv$ , onde  $\Delta E$  representa a energia perdida pelo fóton e v é a freqüência da radiação emitida. Essa emissão espontânea, ou fotoluminescência, não ocorre simultaneamente para todos os centros excitados. O número de átomos que permanecem excitados no final de um tempo t é proporcional a exp (-t/ $\Gamma$ ).

A constante  $\Gamma$ , variável segundo as espécies de átomos, a estrutura e natureza dos átomos vizinhos e o comprimento de onda emitido, é chamada tempo de vida do estado excitado. Ela pode variar de alguns segundos a uma fração de nanosegundos.

A emissão espontânea é incoerente; como cada átomo emite independente dos outros, em qualquer momento e durante um período muito curto, não existe relação de fase, de direção ou de polarização entre todas essas emissões, e a radiação é multidirecional. Apenas a freqüência é fixada pelo intervalo de níveis de energia entre os quais se efetua a transição. Outra emissão que pode ocorrer é o processo de emissão estimulada, descoberta teoricamente por Einstein em 1917, nesse processo, um fóton incidente de freqüência f(v) estimula o átomo a fazer uma transição do estado de energia mais alta para o de menor energia; o átomo retorna ao estado de energia mais baixo e dois fóton de mesma freqüência, o incidente e o emitido, se manifestam.

O processo de absorção e emissão estimuladas de energia eletromagnética por sistemas quantizados pode ser considerado como análogo da emissão e absorção de energia mecânica por um processo ressonante clássico sobre o qual atua uma força periódica mecânica de mesma freqüência que a freqüência natural do sistema. Num sistema mecânico desse tipo, energia pode ser absorvida ou retirada, dependendo das fases relativas do movimento do sistema e da força externa. O processo de emissão espontânea, porém, é um efeito quântico.

Então a probabilidade para uma transição óptica entre o nível de menor energia ( $v = v_0$ ), estado fundamental, e o nível de maior energia ( $v = v_1$ ), estado excitado, é proporcional a:

$$\langle a | r | b \rangle \langle X_{\nu} | X_{0} \rangle$$

Sendo respectivamente a e b as funções de onda eletrônicas do estado excitado e do estado fundamental, r é o operador dipolo elétrico da transição, e X as funções de ondas vibracionais. Transições são governadas pela regra de seleção de spin que proíbe transições eletrônicas entre níveis com diferentes estados de spin ( $\Delta S = 0$ ) e a regra de seleção que proíbe transições eletrônicas (dipolo elétrico) entre níveis com a mesma paridade. Ainda, nem toda transição entre a e b ocorre como uma transição óptica [67].

### I.12 – Absorção no infravermelho.

A grandes comprimentos de onda a transparência óptica de um material é determinada pela existência do limite vibracional no IV ou multifônon, o comprimento de onda varia entre a ordem de grandeza de µm a de mm no que diz respeito à transmissão. A dependência do limite multifônon relacionada à composição, num vidro, pode ser dada considerando-se um modelo para as vibrações de estiramento de pares individuais (variação da distância interatômica). No domínio

dos vidros fluorozirconatos, a espectroscopia vibracional desempenha um papel relevante, não só por ser uma das técnicas mais específicas no estudo da estrutura vítrea, mas também porque muitas das aplicações tecnológicas dos vidros fluorozirconatos se baseiam na elevada transparência óptica no IV [35].

A absorção no IV caracteriza-se pela transferência de energia da luz para o material constituinte do vidro, através da variação do momento de dipolo da molécula do mesmo, quando a freqüência da perturbação incidente for próxima ou idêntica de um modo normal de vibração da molécula.

### I.13 – Fluorescência.

Embora o interesse inicial em vidros fluorozirconatos se centrasse na transparência óptica elevada, a descoberta dos fenômenos de conversão ascendente e de fluorescência revelou grande interesse científico e a probabilidade de interessantes aplicações como lasers e amplificadores. A presença de Terras Raras causa a absorção óptica no visível e no infravermelho. Quando um fóton é absorvido, o íon passa para um estado excitado e a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental corresponde a energia desse fóton [35].

Quando uma substância absorve energia, seus átomos são 'excitados', tornando-se menos estáveis. Em todos os sistemas da natureza, porém, estruturas atômicas menos estáveis tendem a se tornar mais estáveis. Nesse processo, há liberação da energia excedente. Em determinados materiais, a energia liberada pode escapar, deixando de ser absorvida por outros átomos do material em questão e passando a ser percebida como radiação luminosa – ou luminescência. Esse fenômeno é observado em todas as fases da matéria (gasosa, líquida e sólida), tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos. A fluorescência é a emissão de luz devido a fotoluminescência, mas com curto tempo de duração.

### I.14 – Processos de supressão de fluorescência.

Paralelamente aos processos de conversão ascendentes de energia, processos de supressão de fluorescência estão sempre ocorrendo. O significado deste fenômeno para os resultados experimentais depende de vários fatores, tais como concentração de íons Terras Raras, temperatura, etc. Devido à relevância do fenômeno relatamos alguns destes processos.

### I.15 – Processos de supressão ressonantes.

São exemplificados na figura 35 dois processos de supressão de fluorescência por transições ressonantes.

A figura 14(a) mostra a supressão por relaxação cruzada na qual o íon excitado em vez de decair diretamente ao estado fundamental, decai a um estado intermediário transferindo energia a um íon receptor que por sua vez é excitado para um estado de energia superior.

Na figura 14(b) o mecanismo é, em tudo, igual ao primeiro exceto que a transferência de energia entre o íon doador e o receptor é radiativa e não por acoplamento [2].



Figura 14: Processo de supressão de fluorescência por transferência de energia.

### I.16 – Processos de supressão não ressonantes.

A figura 15(a) mostra um processo de supressão não ressonante onde um íon doador transfere energia para um íon aceitador em que a diferença entre o nível fundamental e primeiro nível excitado é menor que o íon doador e a energia excedente é emitida como fônon.

O processo da figura 15(b) é mais complexo mostrando duas excitações não ressonantes levando o íon aos estados 1 e 3 respectivamente e um subseqüente decaimento ao estado 1 via transferência de energia por acoplamento com um outro íon aceitador [2].



Figura 15: Processo de supressão de fluorescência não ressonante.

A intensidade relativa da luminescência decresce conforme aumenta a concentração de íons aceitadores. O *Quenching* de luminescência devido o aumento da concentração foi explicada por Botden e a teoria referente ao processo foi proposta por Dexter e Schulman [69].

### I.17 – Amplificadores ópticos

Nesses últimos anos, a tecnologia dos amplificadores ópticos teve importantes avanços como, por exemplo, os amplificadores a fibra dopada. Sistemas ópticos de transmissão, já incorporam amplificadores ópticos com excelentes resultados, substituindo gradativamente os

tradicionais repetidores eletrônicos. São equipamentos de elevada largura de banda, baixo custo, compactos e de pequeno consumo de energia elétrica.

Mas o que são os amplificadores óticos?

São dispositivos capazes de amplificar o sinal óptico sem nenhuma conversão eletroóptica. É um dispositivo que amplifica a intensidade de um sinal óptico sem convertê-lo para elétrico.

Uma das grandes vantagens dos amplificadores ópticos está no fato de um único amplificador poder substituir todo o complexo circuito que compõe um repetidor regenerativo. A conseqüência imediata é o aumento da velocidade de transmissão.

Outro ponto importante, é que esses amplificadores são transparentes e pode-se aumentar a taxa de transmissão.

Correspondendo a crescentes quantidades de informações no mundo, altas taxas de transmissão são necessárias em redes de telecomunicação global, assim como nas redes locais (LANs: local área networks). Para este fim, sistemas de telecomunicação estritamente ópticos são os ideais. O amplificador de fibra que opera a 1,3 µm ainda está atraindo muito interesse. Por que? Inicialmente, porque 90% da rede de fibra óptica já instalada no mundo trabalha no comprimento de onda de 1,3 µm. Além disto, o amplificador óptico é também bastante necessário ao sistema de amplificação da transmissão de imagens através de televisão a cabo das cidades (CATV), o que cria também um grande mercado para amplificadores de 1,3 µm.

Amplificadores ópticos dopados com Terras-Raras funcionam de modo que alguns elétrons dos Terras-Raras possam ser excitados a um nível superior de energia, e então decair a um nível mais baixo com emissão simultânea de luz de determinado comprimento de onda. Quando este comprimento de onda é o mesmo do sinal de telecomunicação, podemos obter ganho de sinal. Mas os elementos opticamente ativos que possuem uma estrutura eletrônica capaz de resultar em emissão a 1,3 µm são só os íons  $Dy^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ . Infelizmente os espectros de ganho dos íons de Nd e Dy divergem ligeiramente do comprimento de onda exigido. Ainda, suas transições são adversamente afetadas pelo efeito de absorção no estado excitado (ESA) para o Nd e por relaxamento multifônon para o Dy. Assim, o praseodímio é o dopante mais promissor para fazer uma fibra ativa que produza ganho a 1,3 µm, porque sua transição  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  em hospedeiro de vidro de fluoreto se situa bem no centro da janela de telecomunicação (1,3µm), não apresenta o efeito ESA como no Nd e seu decaimento multifônon é mais fraco que o sistema dopado com Dy.

# Capítulo II Metodologia

Neste trabalho foi estudada a influência do caminho químico sobre as propriedades térmicas e ópticas do sistema ZBLAN pois apresenta melhor desempenho e maior resistência à devitrificação sob condições de fabricação de pré-formas e puxamento para fibras ópticas.

### II.1 - Composição e Materiais

Estudou-se particularmente a composição  $57ZrF4-14BaF2-4LaF3-5AlF3-20NaF:xPrF_3$ , onde x varia de 0,05 a 2 mol % em excesso.

Os produtos químicos utilizados neste trabalho apresentavam-se na forma de pó policristalino e as purezas e origem comercial estão listadas na tabela 4.

Produto	Origem	Pureza
ZrF <sub>4</sub>	BDH Fluortran <sup>®</sup>	ÓPTICO
BaF <sub>2</sub>	Suprapur <sup>®</sup> Merck	99%
LaF <sub>3</sub>	BDH Fluortran <sup>®</sup>	ÓPTICO
AlF <sub>3</sub>	BDH Fluortran <sup>®</sup>	ÓPTICO
NaF	BDH Fluortran <sup>®</sup>	ÓPTICO
PrF <sub>3</sub>	BDH Fluortran <sup>®</sup>	ÓPTICO

Tabela 4: Fonte e grau de pureza dos compostos.

Para tanto foram estudados dois caminhos químicos, um denominado **fusão direta** e o outro **fusão parcelada.** 

### II.2 – Métodos

Todas as amostras, quaisquer que sejam os métodos, foram fundidas em tubo de ensaio de platina, devido à reatividade dos compostos com o material do cadinho, em câmara seca com nitrogênio e vertidas em molde de latão pré-aquecido, em um forno dentro da câmara seca, a temperatura de 245 °C. Terminando o processo de fusão o molde de latão era retirado do forno e, quase simultaneamente o cadinho também o era. O fundido era vertido nele quando a sua temperatura era baixa o suficiente para que a elevada viscosidade impedisse a formação de bolhas. Esta temperatura era controlada pela cor do cadinho que deveria ser de um vermelho quase escuro. Imediatamente após ter sido vertido o conjunto era recolocado de volta para recozer no mesmo forno pré-aquecido a 245 °C e lá deixado resfriar até a temperatura ambiente. O vidro era mantido até a temperatura do forno ter retornado a 245 °C e o forno era desligado para resfriar na velocidade permitida pela inércia térmica do mesmo. As amostras típicas tinham espessura de 2,75 mm, largura de 11,30 mm e a altura era variável, dependendo da quantidade de fundido, mas, sempre maior que 15 mm.

#### 2.1 Fusão direta

Na fusão direta todos os compostos de partida foram pesados e misturados antes de serem fundidos, ou seja foram preparados por fusão convencional. A temperatura mínima para que ocorra a fusão é  $850^{\circ}$ C e a usamos devida a volatilização do ZrF<sub>4</sub> acima de  $800^{\circ}$ C. O fundido permaneceu em  $850^{\circ}$ C por 30 min antes de serem vertidos em moldes de latão.

#### 2.2 - Fusão parcelada

A fusão parcelada consiste em fabricar os vidros em duas etapas de fusão: uma das etapas é preparar um vidro contendo apenas fluoretos de zircônio, bário e praseodímio que denominaremos ZBP, a outra é adicionar este vidro, na proporção correta, à composição complementar, ZBLANr = ZBLAN - ZBP, após 15 min durante a fusão, resultando na composição ZBLAN dopada com praseodímio.

#### 1ª Etapa: preparação do vidro ZBP

O vidro ZBP, 60ZrF4-33BaF2-7PrF3, foi preparado pelo método de fusão convencional a 850°C em cadinho de platina por 30 min e vertendo-se o fundido no molde de latão. Depois de pronto o ZBP é moído e separado em porções para ser acrescentado na segunda etapa.

#### 2<sup>a</sup> Etapa: fusão da composição final

Nesta etapa fundiu-se os materiais de partida para formar um vidro denominado ZBLANr (r=reduzido), cuja composição varia para cada amostra. Após 15 minutos de fusão é adicionado o ZBP. O produto final é mantido em fusão por mais 15 min. A composição do ZBLANr, em mol%, é dada por A  $ZrF_4$  - B  $BaF_2$  - 4La $F_3$  - 5Al $F_3$  - 20NaF, onde A e B são calculados de forma a que:

$$ZBLANr + ZBP = ZBLAN$$
(4)

Para obter-se uma quantidade percentual molar de praseodímio igual a p multiplica-se a equação estequiométrica 60ZrF4-33BaF2-7PrF<sub>3</sub> por um fator X=p/7 e aciona-se a equação do ZBLANr, eq. 1

A 
$$ZrF_4 - B BaF_2 - 4LaF_3 - 5AlF_3 - 20NaF$$
  
+ $p \cdot 8,571ZrF_4 - p \cdot 4,714BaF_2 - p \cdot PrF_3$   
 $\overline{(A+p \cdot 8,572)ZrF_4 - (B+p \cdot 4,714)BaF_2 - 4LaF_3 - 5AlF_3 - 20NaF:p \cdot PrF_3}$   
como A+ $p \cdot 8,572 = 57$  e  $B + p \cdot 4,714 = 14$ , então,  $A = 57 - p \cdot 8,572$  e  $B = 14 - p \cdot 4,714$ .

Um fluxograma que nos permite ver de maneira mais direta o processo está representado na figura 16.



Figura 16: Fluxograma do processo de fabricação das amostras pelos métodos de fusão direta e parcelada até a caracterização das mesmas.

### II.3 – Corte e polimento

As amostras passaram por um processo de polimento para torná-las aptas a caracterizá-las opticamente. Neste processo usaram-se cinco lixas de diferente granulação. A ordem de uso foi

da mais áspera para a menos áspera. A tabela 5 relaciona o material de que a lixa é feita e a sua grana:

MATERIAL	GRANA
Lixa d'água	400
Lixa d'água	600
Lixa d'água	1000
Lixa d'água	2400
Lixa d'água	4000

Tabela 5: Material que a lixa é constituída e sua granulação.

No processo de polimento foi necessário o uso de lubrificante. Foi usado o lubrificante DP azul da marca Struers Pantec.

Usamos uma máquina politriz da marca Arotec modelo APL 4 para polimento das amostras. A foto desta máquina está mostrada na figura 17.



Figura 17: Foto da máquina politriz usada para polir as amostras.

Usamos uma máquina para cortarmos as amostras da marca Buehler modelo isomet<sup>tm</sup> low speed saw. A figura 18 mostra a sua foto.



Figura 18: Foto da máquina usada para cortar as amostras.

### II.4 – Caracterização

#### Análise térmica

A caracterização térmica dos vidros de fluoretos produzidos foi realizada através de medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC; do inglês Differencial Scanning Calorimetry). As medidas de DSC foram feitas no aparelho DSC-50 Shimadzu com fluxo de N<sub>2</sub> de 20ml/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e utilizando um cadinho de platina. Todas as amostras foram trituradas em um almofariz de ágata até o ponto em que podiam ser bem distribuídas no fundo do cadinho de platina. A quantidade de amostra usada foi entre 14 e 21 mg. A partir das curvas de DSC determinaram-se as temperaturas características: T<sub>g</sub>, a temperatura de transição vítrea, T<sub>x</sub>, temperatura de início de cristalização, e T<sub>p</sub>, temperatura de pico da cristalização. Com estas temperaturas foi possível calcular os parâmetros de estabilidade térmica,

$$S = \frac{(T_x - T_g)(T_p - T_x)}{(T_p + 273, 15)} e \Delta T = T_x - T_g.$$

A temperatura de transição vítrea é obtida com a intersecção de duas retas tangentes. A primeira tangente a um ponto da curva DSC no patamar imediatamente anterior à transição vítrea

e a segunda tangente à um ponto na vertente descendente na transição vítrea e imediatamente acima do ponto de inflexão, figura 19. A temperatura de início de cristalização é definida também pela intersecção entre duas retas tangentes: a primeira ao patamar que ocorre entre a transição vítrea e o início da cristalização e a segunda tangente à vertente ascendente, imediatamente anterior ao ponto de inflexão, do pico de cristalização.



Figura 19: Exemplo de uma curva obtida por DSC, para um vidro, mostrando a convenção utilizada na determinação das temperaturas características.

#### Análise óptica

Os espectros de absorção dos vidros estudados foram obtidos com um espectrofotômetro Beckman DU 7500 na faixa de 200 a 800 nm. Para o estudo dos espectros de emissão os vidros foram bombeados com laser cw de 4880 Å com potência de 200 mW. Todas as amostras possuíam a mesma espessura e largura e apresentavam polimento óptico em todas as faces. Essa caracterização visava ter condições para que se possa comparar os resultados de análise óptica.

## Capítulo III Resultados

### III.1 – Análise Térmica do Vidro ZBP

As medidas de DSC foram feitas num aparelho DSC-50 Shimadzu com fluxo de  $N_2$  de 20 ml/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e utilizando um cadinho de platina. Todas as amostras foram triturados em almofariz de ágata até se tornarem pó possibilitando ser bem distribuídas no fundo do cadinho de platina.

Na Tabela 5 estão relacionadas todas as composições estudadas com as respectivas proporções percentuais molares e a natureza vítrea ou cristalina resultante do processo de fabricação. O julgamento da natureza das amostras foi realizado simplesmente pela análise visual das mesmas num primeiro momento. Quando a amostra apresentava-se branca era considerada cristal, quando transparente era vidro e quando transparente com pontos brancos era considerada vitro-cerâmica.

Composição	$ZrF_{4}$ (%)	$BaF_2(\%)$	$PrF_3(\%)$	Característica
1	75,0	25,0		cristal
2	60,0	40,0		cristal
3	55,0	35,0	10,0	vidro
4	60,0	30,0	10,0	Vidro
5	63,0	25,0	12,0	Vidro
6	57,5	37,5	5,0	Vidro
7	60,0	37,0	3,0	Vidro
8	60,0	25,0	15,0	Vidro
9	70,0	25,0	5,0	Vidro
10	65,0	30,0	5,0	Vidro
11	55,0	30,0	15,0	Vidro
12	50,0	45,0	5,0	Cristal
13	60,0	20,0	20,0	Cristal
14	67,5	20,0	12,5	Cristal
15	72,5	22,5	5,0	V.C*:
16	50,0	30,0	20,0	vidro
17	75,0	20,0	5,0	vidro
18	50,0	25,0	25,0	Cristal
19	50,0	12,5	37,5	Cristal

Tabela 6: Composições fluorozirconatas estudadas.

Continuação da tabela 6				
Composição	$ZrF_4$ (%)	$BaF_2(\%)$	$PrF_3(\%)$	Característica
20	43,75	37,5	18,75	Cristal
21	43,75	43,75	12,5	V.C
22	43,75	31,25	25,0	Cristal
23	57,5	30,0	12,5	Vidro
24	55,0	40,0	5,0	Vidro
25	62,5	30,0	7,5	Vidro
26	60,0	27,5	12,5	V.C
27	60,0	34.0	0,06	Vidro
V.C <sup>*</sup> : vitro-cerâmica - material com característica mista, transparente em alguns pontos e opaço em outros.				

### III.2 – Diagrama de Domínio Vítreo do sistema ZBP

Uma maneira muito prática de agrupar os resultados da observação visual é lançá-los em um diagrama ternário, figura 20, que indica de maneira não quantitativa a tendência de vitrificação das composições estudadas durante o resfriamento (habilidade de formação vítrea) no processo de fabricação das amostras.

As amostras apresentaram características vítreas com graduações intermediárias entre a aparência transparente (vidro) e a aparência opaca (cristal), foi então possível classificar as amostras segundo a intensidade de incidência e localização de cristais nas mesmas. Vê-se claramente que amostras com mesma tendência em formar vidros ou cristais se concentram em certas regiões do diagrama. A região onde as representações de composições que formam vidro se concentram é denominada região de domínio vítreo, ou simplesmente domínio vítreo. Desta forma este tipo de diagrama é também denominado diagrama de domínio vítreo. A região de domínio vítreo é caracterizada na figura 20 pela região que contém os "círculos pretos".



Figura 20: Diagrama de Domínio Vítreo do sistema ZrF<sub>4</sub>, BaF<sub>2</sub> e PrF<sub>3</sub>, em % molar.

O domínio vítreo é uma região aproximadamente circular em que uma variação em até 15% molar de fluoreto de zircônio, fluoreto de bário e fluoreto de praseodímio é permitida.

### III.3 – Temperaturas Características e Composição Química do sistema ZBP

Por ser a observação visual uma análise apenas qualitativa, mesmo sendo relevante, se faz necessário que caracterizações complementares mais adequadas ao método científico sejam realizadas. A observação visual indica a tendência de vitrificação das composições estudadas durante o resfriamento (habilidade de formação vítrea) no processo de fabricação das amostras enquanto os parâmetros de estabilidade térmica indicam a tendência de cristalização das amostras frente a um novo aquecimento das mesmas, numa medida dinâmica por DSC (estabilidade térmica frente à cristalização).

Como forma de ilustrar o comportamento térmico dos vidros estudados, apresentam-se as curvas DSC, Figura 21, de amostras contendo uma quantidade fixa de  $BaF_2$ , 30% molar, e quantidades crescentes de fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de zircônio.



Figura 21: Curvas DSC de vidros com 30% molar BaF<sub>2</sub>.

Numa primeira observação do gráfico da figura 21 nota-se que o intervalo de temperatura de trabalho em todas as amostras é maior que 50 °C sugerindo uma boa estabilidade térmica. Todas as amostras apresentaram um primeiro pico de cristalização bem isolado o que seria de se esperar em vidros contendo apenas três espécies catiônicas e uma aniônica.

A partir das medidas de DSC, obtiveram-se as temperaturas de transição vítrea  $T_g$ , do início de cristalização  $T_x$  e a do pico de cristalização  $T_p$ . Os valores destas temperaturas, bem como dos parâmetros de estabilidade térmica  $\Delta T$  e S, estão relacionados na Tabela 7. Nem todas as composições preparadas constam desta tabela, pois as composições que cristalizaram não foram caracterizadas por DSC.

Amostra	$T_g(\pm 1^{O}C)$	$T_X(\pm 1^{O}C)$	$T_P(\pm 1^{O}C)$	$T_X - T_g(\pm 2^{O}C)$	S (K)
3	307	377	390	70	1,6±0,3
4	307	385	402	78	$2,3 \pm 0,1$
5	306	369	395	63	$2,8 \pm 0,3$
6	299	366	379	66	$1,4 \pm 0,3$
7	293	362	374	69	$1,5 \pm 0,3$
8	306	380	396	74	$2,0 \pm 0,3$
9	297	367	379	70	$1,4 \pm 0,3$
10	290	339	351	48	$1,05 \pm 0,05$
11	309	387	395	78	$1,07 \pm 0,05$
16	308	369	388	61	$2,0 \pm 0,1$
17	312	390	404	78	$1,9 \pm 0,3$
23	308	384	399	76	1,96±0,05
24	304	370	379	66	1,0±0,3
25	302	377	389	75	1,6±0,3
27	295	364	370	69	0,7±0,3

Tabela 7: Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica.

Observando-se a tabela 7 nota-se que as amostras vítreas apresentam o parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  freqüentemente maior que 60, o que sugere uma boa estabilidade térmica, assim como o parâmetro de estabilidade S em sua maioria acima de 1,5, para valores acima deste a literatura mostra que forma-se materiais vítreos com boa estabilidade térmica e grande tendência a vitrificação.

#### **Temperaturas Características**

Os gráficos da figura 22 mostram a variação das temperaturas características dos vidros estudados em função da concentração de  $PrF_3$ . A Figura 22a refere-se ao  $PrF_3$  em substituição ao  $ZrF_4$  e a Figura 22b ao  $PrF_3$  em substituição ao  $BaF_2$ .



Figura 22: Variação das temperaturas características; a) PrF<sub>3</sub> em substituição ao ZrF<sub>4</sub>, b) PrF<sub>3</sub> em substituição ao BaF<sub>2</sub>.

Na figura 22a as temperaturas características apresentam um máximo entre 10% e 15% molar de  $PrF_3$  quando se substitui o fluoreto de zircônio por fluoreto de praseodímio. Na figura 22b observa-se que o máximo também se apresenta entre 10% e 15% molar de  $PrF_3$  para o fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário.

Os gráficos da figura 23 mostram a variação do parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  das amostras estudadas também em função da concentração de fluoreto de praseodímio. A figura 23a refere-se ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de zircônio e a Figura 23b ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário.



Figura 23: Parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  em função da concentração de PrF<sub>3</sub>: a) para fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de zircônio e b) ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário.

Nota-se na figura 23a que o parâmetro de estabilidade térmica  $\Delta T$  apresenta um máximo entre 8% e 12% molar quando se substitui o fluoreto de zircônio por fluoreto de praseodímio. Na figura 23b observa-se que o máximo também se apresenta neste intervalo percentual de teor de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário. Não se pode ser mais preciso quanto à localização do máximo devido ao pequeno número de pontos (amostras) que se tem.

Os gráficos da figura 24 mostram a variação do parâmetro de estabilidade S das amostras estudadas em função da concentração de fluoreto de praseodímio. A figura 24a refere-se ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de zircônio e a Figura 24b ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário.



Figura 24: parâmetro de estabilidade S em função da concentração de PrF<sub>3</sub> para fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de zircônio (figura 19a à esquerda) e ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário (figura 19b à direita).

Nota-se na figura 24a que o parâmetro de estabilidade térmica S apresenta um máximo entre 8% e 12% molar quando se substitui o fluoreto de zircônio por fluoreto de praseodímio. Na figura 24b observa-se que o máximo também se apresenta entre 8% e 12% molar quanto ao fluoreto de praseodímio em substituição ao fluoreto de bário. O aumento do parâmetro S para maior concentração de fluoreto de praseodímio na figura 24a é ocasionado pela maior tendência à cristalização da amostra e à formação de mais de um pico de cristalização. Isto leva a um falso aumento da largura de pico.

Por fim, para todos os gráficos verificou-se que o máximo absoluto se encontra na região em torno de 10% molar de fluoreto de praseodímio, uma vez que os valores máximos em duas direções diferentes (em uma varia-se a proporção de fluoreto de praseodímio e fluoreto de zircônio e na outra de fluoreto de praseodímio e fluoreto de bário) coincidem no cruzamento destas direções justamente na composição próxima a 10 %. Isto implica que nesta região forma-se o melhor vidro.

### III.4 – Análise Térmica do Sistema ZBLAN

Neste subtítulo são apresentados os resultados de análises térmicas realizadas nos vidros ZBLAN (baseados em fluoretos de zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio) preparados tanto por fusão direta, a partir dos compostos comerciais de partida, quanto preparados por fusão parcelada, usando o composto ZBP. O método de fusão parcelada foi escolhido com o intuito de homogeneizar a dispersão do íon praseodímio na matriz vítrea.

### III.5 – Composições Estudadas

Na Tabela 8 estão relacionadas todas as composições preparadas pelos dois processos com as proporções estequiométricas dadas em percentuais molares. Os valores listados nesta tabela referem-se às quantidades dos produtos, ou compostos, de partida. No entanto, as composições das amostras preparadas por fusão parcelada e direta são estequiometricamente idênticas. Por exemplo, a amostra 1 e a amostra 10 têm mesma composição, a amostra 2 é idêntica à amostra 11 e assim por diante. Isto se dá, vale relembrar, porque o vidro ZBP (60ZrF4-33BaF2-7PrF3) foi adicionado aos demais fluoretos na proporção adequada para ajustar a composição final desejada.

Observou-se, como esperado para ambos os métodos de preparo, a sublimação do fluoreto de zircônio em quantidades dependentes da temperatura e tempo de fusão. Por este motivo os parâmetros experimentais, tempo e temperatura do processo de fusão, foram mantidos fixos, como descrito no capítulo II.

Fusão direta						
Amostra	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	PrF <sub>3</sub>
1	57	14	5	4	20	0,05
2	57	14	5	4	20	0,1
3	57	14	5	4	20	0,2
4	57	14	5	4	20	0,3
5	57	14	5	4	20	0,5
6	57	14	5	4	20	0,7
7	57	14	5	4	20	1,0
8	57	14	5	4	20	1,5
9	57	14	5	4	20	2,0
		Fu	são parcela	ada		
Amostra	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	$ZBP*(10^{-2})$
10	56,57	13,76	5	4	20	0,71
11	56,14	13,53	5	4	20	1,43
12	55,29	13,05	5	4	20	2,86
13	54,43	12,59	5	4	20	4,29
14	52,71	11,64	5	4	20	7,14
15	51,00	10,70	5	4	20	10,00
16	48,43	9,29	5	4	20	14,29
17	44,14	6,93	5	4	20	21,41
18	39,86	4,57	5	4	20	28,57

Tabela 8: Composições fluorozirconatas de amostras fabricadas pelo método de fusão direta e parcelada. As quantidades dos compostos de partida estão em percentagem molar.

 $*ZBP = 60ZrF_4 - 33BaF_2 - 7PrF_3 \text{ em }\%\text{mol.}$ 

Nas figuras 25 e 26 seguem-se fotos das amostras fabricadas por ambos os métodos.



Figura 25: Amostras do vidro ZBLAN dopado com 0,1 e 0,2; 0,3 e 0,5; 0,7 e 1,0; 1,5 e 2,0 % mol PrF<sub>3</sub> consecutivamente fabricadas por fusão direta.

Todas as amostras fabricadas por fusão direta vitrificaram muito bem, formando vidros transparentes sem pontos brancos (sinais de cristalização). As amostras a partir de 0,2 % mol de  $PrF_3$  adquiriram um tom esverdeado cada vez mais intenso com o aumento do teor de praseodímio sendo que a amostra contendo 0,1% mol de  $PrF_3$  é incolor.

Todas as amostras apresentaram linhas de fluxo de temperatura. A que apresentou menos linhas de fluxo de temperatura foi a amostra contendo 0,7% mol de  $PrF_3$ . Com exceção das amostras com o teor de 0,1, 0,2 e 0,7% mol de  $PrF_3$  todas apresentaram bolhas. A presença de bolhas ocorre por causa do resfriamento não homogêneo da amostra, isto é, o resfriamento acontece da superfície para o interior da amostra.



Figura 26: Amostras do vidro ZBLAN dopado com 0,3 e 0,5; 1,5 e 2,0 % mol PrF<sub>3</sub> consecutivamente fabricadas por fusão parcelada.

Todas as amostras fabricadas por fusão parcelada também vitrificaram muito bem. As amostras produzidas por este método de fusão têm tonalidades esverdeadas menos intensas. Também as amostras a partir de 0,2 % mol de  $PrF_3$  adquiriram um tom esverdeado cada vez mais intenso com o aumento do teor de praseodímio.

Todas as amostras apresentaram linhas de fluxo de temperatura sendo que as que apresentaram menos foram as amostras contendo 0,1, 0,3 e 1,5% mol de  $PrF_3$ . As amostras preparadas pela fusão parcelada apresentaram menos bolhas do que as amostras fabricadas pela fusão direta. Ainda assim as amostras que mais apresentaram bolhas foram as que continham 1,5 e 2,0% mol de  $PrF_3$ , sendo que a amostra com teor de 0,3% de  $PrF_3$  não apresentou bolhas.

É útil, num primeiro momento, analisar qualitativamente as curvas DSC com o intuito de estabelecermos um padrão prévio que nos oriente a análise quantitativa posterior. Na Figura 27

podem-se observar as curvas DSC de vidros preparados por fusão direta e por fusão parcelada contendo 0,3%(figura 27a) e 2,0%(figura 27b) molar de praseodímio. Na figura 27a, 0,3% mol PrF<sub>3</sub>, as duas curvas não diferem significativamente, pois as temperaturas características se apresentam visualmente muito próximas e o início da cristalização se dá em aproximadamente 320 °C. Além disso, os picos de cristalização são bastante assimétricos,isto é, não são bem definidos por causa da sobreposição dos picos indicando uma cristalização em dois estágios, o primeiro mais lento e diferente para várias concentrações de praseodímio e método de preparação, e o segundo muito parecidos em todos os casos. Nas amostras com 2,0 % molar, enquanto que para fusão direta o início da cristalização ocorre em aproximadamente 320 °C, devido à presença do primeiro estágio de cristalização, para fusão parcelada o início ocorre em aproximadamente 350 °C justamente porque o primeiro estágio da cristalização ocorre muito pouco.



Figura 27: Curvas DSC de amostras preparadas por fusão parcelada e por fusão direta: (a) 0,3 % molar de praseodímio e (b) 2,0 % molar de praseodímio.

### III.6 - Temperaturas Características

As temperaturas de transição vítrea das amostras vítreas preparadas por ambos os métodos citados neste trabalho estão listadas na Tabela 9.

Fusão	Amostras	Tg (°C)
	2	264
	4	263
ta	5	264
iret	6	264
D	7	266
	8	265
	9	268
	11	262
	13	264
ada	14	262
cel	15	263
Par	16	263
	17	265
	18	264

Tabela 9: Tabela de temperatura de transição vítrea (Tg) das amostras ZBLAN.

A dependência do valor da temperatura de transição vítrea com a quantidade de fluoreto de praseodímio contida nos vidros, para amostras preparadas pelos dois processos estudados, pode ser visualizada nos gráficos da figura 28.


Figura 28: Gráfico, comparativo, da temperatura de transição vítrea (Tg) em função de concentração de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por fusão parcelada, em vermelho.

Observa-se neste gráfico que, tanto nas amostras preparadas por fusão direta quanto nas amostras preparadas por fusão parcelada, o valor da temperatura de transição vítrea é crescente com o teor de  $PrF_3$  a partir de 0,7% molar. No entanto, os valores de  $T_g$  das amostras preparadas por ambos os processos para concentrações de praseodímio abaixo desse valor diferem por uma quantidade da ordem do erro experimental enquanto que para concentrações maiores que esta os valores das temperaturas de transição vítrea tendem a divergir. Era esperado que os valores de  $T_g$ , para baixos teores, fossem aproximadamente iguais, uma vez que quanto menor a proporção de ZBP adicionado durante a fusão do vidro preparado pelo método de fusão parcelada mais este processo se aproxima do método de fusão direta. No entanto, a variação absoluta da temperatura de transição vítrea em função do método de preparação não é muito grande. Isto também era esperado uma vez que a composição química final é a mesma para vidros de composição de partida iguais resultando em fases amorfas com estruturas de curto alcance semelhantes. A pequena quantidade de praseodímio adicionado o caracteriza quase como dopante e a sua influência sobre a estrutura é apenas local (primeiras vizinhanças). Desta forma o volume do

vidro com estrutura local alterada pela presença do praseodímio, em relação ao volume da amostra é muito pequeno e a transição vítrea se inicia pela porção vítrea não alterada. Por outro lado a influência sobre a viscosidade da amostra é significativa o que refletiu sobre a formação de linhas de fluxo, maior nas amostras preparadas por fusão direta. Isto foi observado por análise visual das amostras.

Na Tabela 10 encontram-se as temperaturas de início de cristalização para as amostras preparadas por fusão direta e parcelada.

Fusão	Amostras	Tx (°C)
	2	331
	4	330
ta	5	324
iret	6	323
D	7	336
	8	327
	9	354
	11	328
	13	330
ada	14	339
Parcela	15	359
	16	355
	17	365
	18	383

Tabela 10: Tabela de temperatura de início de cristalização.

O comportamento em função da concentração de praseodímio da temperatura de início de cristalização é bem visualizado no gráfico da figura 29.



Figura 29: Gráfico, comparativo, da temperatura de início de cristalização (Tx) por concentração de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por fusão parcelada, em vermelho.

Diferente do comportamento de  $T_g$ , os valores  $T_x$  para vidros preparados por fusão parcelada são claramente crescentes com o teor de praseodímio acima de aproximadamente 0,4 % molar e sem uma tendência clara para amostras preparadas por fusão direta, exceto para concentrações acima de 1,5 % molar. Para baixas concentrações de PrF<sub>3</sub> os valores de  $T_x$  dos vidros preparados por ambos os métodos são iguais, dentro do erro experimental, indicando novamente que os dois métodos não diferem significativamente para baixas concentrações de praseodímio.

A diferença de comportamento reportada se deve principalmente ao fato de avaliar o valor de  $T_x$  a partir da primeira vertente ascendente do pico de cristalização que para fusão parcelada é predominantemente relativa ao segundo estágio de cristalização, enquanto que para fusão direta é relativa ao primeiro estágio de cristalização. Ver figura 27b.

Pode-se supor, desta forma, que o praseodímio tende a estabilizar termicamente o vidro ZBLAN, mas este efeito é fortemente dependente do caminho químico. Pode-se explicar a maior influência do caminho químico sobre o valor de  $T_x$  em relação ao valor de  $T_g$  pelo fato da temperatura de transição vítrea refletir a estrutura local média do vidro que depende principalmente da composição do mesmo, enquanto que a temperatura de início de cristalização reflete apenas a estrutura local de alguns sítios nos quais se ocorre a nucleação propiciadora do início do crescimento de cristais. Desta forma introduzindo o praseodímio previamente situado na estrutura determinada pelo composto ZBP favorece-se algumas estruturas locais após a fusão final em detrimento de outras mais favoráveis à nucleação decorrente de inúmeras outras reações intermediárias que ocorreriam com o fluoreto de praseodímio durante a fusão convencional.

Na Tabela 11 encontram-se as temperaturas de pico de cristalização para as amostras preparadas por fusão direta e parcelada.

Fusão	Amostras	Tp (°C)
	2	419
	4	427
ta	5	424
iret	6	429
D	7	421
	8	424
	9	421
	11	413
	13	424
ada	14	421
Parcela	15	425
	16	421
	17	418
	18	415

Tabela 11 : Tabela de temperatura de pico de cristalização.

Na figura 30 observa-se o comportamento da temperatura de pico de cristalização dos vidros preparados pelos dois métodos.



Figura 30: Gráfico, comparativo, da temperatura de pico de cristalização (Tp) por concentração de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por fusão parcelada, em vermelho.

Os valores da temperatura de pico de cristalização (Tp) nas amostras, feitas por fusão direta e por fusão parcelada, crescem significativamente até o conteúdo de 0,4 % molar de praseodímio, permanecem praticamente constantes entre 0,4 e 0,8 % molar decrescendo rapidamente para concentrações de praseodímio maiores que esta.

Os modos como variam os valores de Tp com o aumento de  $PrF_3$  para amostras preparadas tanto pelo modo direto como por fusão parcelada são praticamente idênticos exceto por um deslocamento uniforme para todas as concentrações para um valor menor de  $T_p$ . No entanto, a diferença entre os valores da temperatura de pico de cristalização dos vidros de mesma composição, mas preparados por diferentes métodos é muito pequena: uma ou duas vezes o erro experimental. Desta forma podemos considerar que a cinética de cristalização é a mesma, dada a

semelhança das composições, isto é, a nucleação nas amostras preparadas de forma direta começa em temperatura menor que as preparadas por fusão parcelada, mas as fases cristalinas que passam a crescer a partir dos núcleos são as mesmas em ambos os casos.

### III.7 – Parâmetros de Estabilidade Térmica

Se considerando as temperaturas características e sua dependência com o teor de praseodímio e método de preparação podemos concluir sobre várias características dos vidros, podemos analisar a qualidade dos mesmos frente a um eventual processo de produção e transformação em produtos desejados pela indústria ou pela academia utilizando parâmetros de estabilidade térmica.

Na tabela 12 constam os valores de estabilidade térmica  $\Delta T$  dos vidros preparados por ambos os métodos citados neste trabalho, cujas temperaturas foram obtidas por curvas de DSC.

Fusão	Amostras	Tx - Tg (°C)	Erro (±)
Direta	2	67	4
	4	67	4
	5	60	4
	6	59	4
	7	70	4
	8	62	4
	9	86	4
Parcelada	11	66	4
	13	66	4
	14	77	4
	15	96	4
	16	92	4
	17	100	4
	18	119	4

Tabela 12: Tabela de estabilidade térmica (Tx – Tg).

O comportamento dos valores do parâmetro de estabilidade térmica em função do teor de praseodímio, apresentados na Tabela 12, é representado graficamente na Figura 31.



Figura 31: Gráfico, comparativo, de estabilidade térmica por concentração de fluoreto de praseodímio das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por fusão parcelada, em vermelho.

O comportamento absoluto e relativo do parâmetro de estabilidade térmica  $\Delta T$  reproduz de maneira muito parecida o comportamento de T<sub>x</sub>. É claro que, como vimos, se o método de preparação está influenciando predominantemente as temperaturas de início de cristalização isto certamente deve ocorrer. Podemos perceber que o método de preparação faz diferir muito pouco a estabilidade térmica dos vidros, frente à cristalização quando os teores de praseodímio são muito pequenos, menores que 0,4 % molar. No entanto, para concentrações maiores a influência do teor de praseodímio é pequena nas amostras preparadas por fusão direta, mas melhora significativamente a estabilidade térmica, medida pelo parâmetro considerado, nas amostras preparadas por fusão parcelada. Um outro parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização muito usado é o parâmetro S determinando por Saad e Poulain. Os valores deste parâmetro para os vidros estudados estão listados na Tabela 13.

Fusão	Amostras	S (K)	Erro (±)
Direta	2	11,0	2,2
	4	12,1	2,3
	5	11,2	2,3
	6	11,6	2,3
	7	11,0	2,2
	8	11,0	2,2
	9	10,6	2,1
	11	10,5	2,1
	13	11,5	2,2
ada	14	11,8	2,2
arcela	15	11,8	2,3
	16	11,3	2,2
	17	9,8	2,2
	18	7,1	2,2

Tabela 13: Tabela de estabilidade térmica de Saad e Poulain (S)

O gráfico da figura 32, construído com os valores da tabela 13, apresenta o comportamento do parâmetro S em função do teor de praseodímio para os vidros preparados por fusão direta e parcelada.



Figura 32: Gráfico, comparativo, de estabilidade térmica de Saad e Poulain das amostras fabricadas por fusão direta, em azul, e das amostras fabricadas por fusão parcelada, em vermelho.

A estabilidade térmica, calculada pelo parâmetro S, nas amostras produzidas por fusão direta tem um comportamento sem padrão definido, mas isto deve-se a flutuações estatísticas das medidas uma vez que esta flutuação ocorre praticamente dentro da variação admitida pelo erro experimental. Desta forma poderíamos considerar como aproximadamente constante a estabilidade térmica dos vidros preparados por fusão direta. O mesmo se poderia dizer para os vidros preparados por fusão parcelada para teores de praseodímio até aproximadamente 1,2 % molar, concentração a partir da qual o valor de S decresce significativamente. Este decrescimento não reflete uma piora da estabilidade térmica e sim o estreitamento do pico de cristalização obtido pela curva de DSC. Este estreitamento do pico de cristalização acontece devido ao desfavorecimento de alguns sítios de nucleação presentes nas amostras fabricadas por fusão direta.

## III.4 – Análise Óptica do Sistema ZBLAN

## III.4.1 – Resultado de Absorção no Infravermelho do Sistema ZBLAN

Todas as amostras possuíam a mesma espessura e largura e apresentavam polimento óptico em todas as faces.

O resultado da medida de absorção está representado na figura 33 e 34.



Figura 33: Gráfico de absorção no infravermelho por comprimento de onda das amostras fabricadas por fusão direta.



Figura 34: Gráfico de absorção no infravermelho por comprimento de onda das amostras fabricadas por fusão parcelada.

Os resultados de absorção no infravermelho foram praticamente idênticos em ambos os métodos. Os resultados experimentais confirmam as predições teóricas que quanto maior a quantidade de absorvedor maior será a absorção. As maiores intensidades de absorção foram medidas nas amostras com percentual molar igual a 0,2 e 0,3 de PrF<sub>3</sub> enquanto que as menores intensidades ocorreram nas amostras com 0,05 e 0,1 de PrF<sub>3</sub>. O maior pico de absorção encontrase entorno de 0,44µm de comprimento de onda. A tabela 14 relaciona o comprimento de onda dos cincos principais picos com a transição eletrônica que ocorre devida a absorção do fóton correspondente.

Tabela 14: Picos de absorção no infravermelho e suas transições das amostras fabricadas por fusão direta e parcelada.

Fusão	Pico (nm)	Transição
da	423	$^{3}\text{H}_{4}\rightarrow ^{3}\text{P}_{2}$
cela	442	$^{3}\text{H}_{4}\rightarrow ^{3}\text{P}_{2}$
e Par	466	$^{3}\text{H}_{4}\rightarrow ^{3}\text{P}_{1}$
reta (	486	$^{3}\text{H}_{4}\rightarrow ^{3}\text{P}_{0}$
Di	582	$^{3}\text{H}_{4}\rightarrow^{1}\text{D}_{2}$

As transições de absorção estão representadas na Figura 35.



Figura 35: Transições de absorção do íon Pr<sup>3+</sup>.

# III.4.2 – Resultado de Fluorescência do Sistema ZBLAN

Os vidros foram bombeados com laser cw de 4880 Å com potência de 200 mW. Todas as amostras possuíam a mesma espessura e largura e apresentavam polimento óptico em todas as faces. As amostras fabricadas por ambos os métodos de fusão foram bombeadas pelo feixe de comprimento de onda de 488 nm. A transição de absorção para este comprimento de onda é  ${}^{3}H_{4}$  $\rightarrow {}^{3}P_{0}$  [70,71]. As figuras 36 e37 mostram o resultado de fluorescência destacando seis comprimentos de onda referentes aos principais picos.



Figura 36: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda das amostras fabricadas por fusão direta com percentuais molares variando de 0,05 a 0,3.

Figura 37: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda das amostras fabricadas por fusão parcelada com percentuais molares variando de 0,05 a 1,0.

As amostras fabricadas pelo método de fusão direta apresentaram picos de fluorescência nos comprimentos de onda 1,24 $\mu$ m, 1,27 $\mu$ m, 1,31 $\mu$ m, 1,35 $\mu$ m, 1,39 $\mu$ m e 1,43 $\mu$ m, onde o maior deles é o de 1,27 $\mu$ m. A amostra que apresentou maior intensidade de fluorescência em 1,27 $\mu$ m foi a com percentual molar de 0,3 de PrF<sub>3</sub> e a que apresentou a menor intensidade foi a com percentual molar de 0,1 de PrF<sub>3</sub>. As amostras fabricadas pelo método de fusão parcelada também apresentaram picos de fluorescência nos mesmos comprimentos de onda das amostras produzidas por fusão direta. A amostra que apresentou maior intensidade de fluorescência em 1,27µm foi a com percentual molar de 1,0 de PrF<sub>3</sub> e a que apresentou a menor intensidade foi a com percentual molar de 0,05 de PrF<sub>3</sub> o que nos leva a pensar que quanto maior o percentual molar de PrF<sub>3</sub> maior a intensidade de fluorescência. A tabela 15 relaciona o comprimento de onda dos seis principais picos com a energia correspondente ao fóton emitido por fluorescência.

Fusão	$\lambda$ (nm)	Energia (cm <sup>-1</sup> )
	1238	80,78
	1269	78,80
Direta	1307	76,51
	1346	74,29
	1386	72,15
	1432	69,83
	1238	80,78
	1269	78,80
	1309	76,39
da	1346	74,29
cela	1392	71,84
Par	1433	69,78

Tabela 15: Picos de fluorescência das amostras fabricadas por fusão direta e parcelada.

As emissões nos comprimentos de onda 1,27µm, 1,31µm e 1,35µm correspondem à transição  ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}$  [72,73,74]. As emissões nos comprimentos de onda 1,39µm e 1,43µm correspondem à transição  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{1}G_{4}$  [75].

Pode haver transições não radioativa  ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$  e  ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$  via relaxação multifônon [73,76].

Segue abaixo o diagrama simplificado das transições de níveis de energia do praseodímio (figura 38).



Figura 38: Transições dos decaimentos radiativos e não radiativos do íon Pr<sup>3+</sup>. As setas tracejadas são decaimentos não radiativos e as setas contínuas são decaimentos radiativos.

Nas figuras 39, 40, 41 e 42 compara-se os resultados de fluorescência das amostras com percentuais molares de PrF<sub>3</sub> variando de 0,05 a 0,3 fabricadas por ambos os métodos.



Figura 39: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das amostras contendo 0,05% de PrF<sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos.



Figura 40: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das amostras contendo 0,1% de PrF<sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos.



Figura 41: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das amostras contendo 0,2% de PrF<sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos.



Figura 42: Gráfico de fluorescência por comprimento de onda onde compara-se o resultado das amostras contendo 0,3% de PrF<sub>3</sub> fabricadas por ambos os métodos.



Figura 43: Gráfico da fluorescência pela concentração de  $PrF_3$  das amostras fabricadas por fusão direta nos comprimentos de ondas especificados.

Figura 44: Gráfico da fluorescência pela concentração de  $PrF_3$  das amostras fabricadas por fusão parcelada nos comprimentos de ondas especificados.

As intensidades de fluorescência foram maiores nas amostras produzidas pelo método de fusão parcelada do que pelo método de fusão direta com exceção das amostras com percentual molar de PrF<sub>3</sub> igual a 0,05 e 0,1. Isto pode indicar que o método de fusão parcelada proporciona uma maior dispersão do íon praseodímio pelo vidro, ou seja, a distância média entre eles é maior. A maior distância entre eles diminui a supressão da fluorescência pela interação multipolar entre íons de praseodímio.

O comprimento de onda privilegiado pela fluorescência foi o de 1,27 µm o qual pertence a mesma transição eletrônica da fluorescência em 1,31 µm, comprimento de onda usado em telecomunicações.

## Capítulo IV Dificuldades Experimentais

Algumas das dificuldades são características dos vidros de fluoretos, incluindo os fluoroberilatos, como a toxidade, a higroscopicidade das matérias-primas e dos materiais vítreos e a reatividade dos fundidos com a maioria dos materiais usados na construção de cadinhos. Outras dificuldades são específicas de vidros fluorozirconatos, como as elevadas velocidades de cristalização de fundidos resfriados rapidamente, relacionadas com as suas baixas viscosidades, e a elevada sensibilidade à natureza da atmosfera, durante a fusão e o derrame. Uma das causas principais das dificuldades tecnológicas apresentadas pelo vidro ZBLAN é a reação com água.

Os vidros de fluoretos de metais pesados, incluindo o ZBLAN, são constituídos de muitos cátions em uma matriz de fluoreto. A combinação destes fluoretos com o aumento da temperatura acarreta a realização de inúmeras reações intermediárias formando toda a sorte de compostos previstos nos diagramas binários e ternários envolvendo combinações de substâncias de partida. Muitos destes compostos possuem grande estabilidade e podem subsistir no fundido por um tempo considerável frente ao pouco tempo de fusão que se usa para a fabricação do ZBLAN. Neste caso, devido ao fluoreto de zircônia ser volátil acima de 800 °C obriga a que se use no máximo 30min para a fusão e homogeneização do fundido. Fica claro dos resultados que este tempo de fusão é insuficiente para esta homogeneização e as propriedades dos vidros resultantes dependem da história térmica e caminho químico utilizado.

Algumas amostras apresentaram bolhas devidas a alta temperatura do fundido quando era vertido. Foi diminuído, quase que totalmente, o aparecimento de bolhas com o controle da temperatura de derrame por meio da cor do cadinho (vermelho escuro).

## **Capítulo V**

## Conclusões

O domínio vítreo do sistema ZBP é uma região aproximadamente circular em que uma variação da quantidade de 15% molar de fluoreto de zircônio, fluoreto de bário e fluoreto de praseodímio é permitida. Nota-se que o intervalo de temperatura de trabalho em todas as amostras é maior que 50 °C pela observação do gráfico das Curvas DSC e que se confirma pelos dados da tabela dos parâmetros de estabilidade, sugerindo uma boa estabilidade térmica para os vidros do domínio vítreo estudado.

Para os gráficos das temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica em função da concentração de fluoreto de praseodímio verificou-se que o máximo absoluto se encontra na região em torno de 10% molar de fluoreto de praseodímio, uma vez que os valores máximos em duas direções diferentes (em uma varia-se a proporção de  $PrF_3$  e  $ZrF_4$  e na outra de  $PrF_3$  e  $BaF_2$ ) coincidem no cruzamento destas direções justamente na composição próxima a 10 %. Isto implica que nesta região forma-se o melhor vidro.

Os dois métodos de preparação produziram vidros com propriedades térmicas diferentes. Enquanto que as temperaturas de transição vítrea e de pico de cristalização são pouco afetadas, a temperatura de início de cristalização (nucleação) é grandemente afetada. A cinética de cristalização, basicamente no início, é determinada pelas estruturas e composições do local onde se inicia a nucleação enquanto que a transição vítrea e o crescimento dos cristais dependem da composição e da estrutura média do vidro.

Como a estabilidade térmica frente à cristalização durante o aquecimento dos vidros depende fortemente das temperaturas características e, notadamente, da temperatura de início de cristalização obteve-se que a estabilidade térmica também é fortemente influenciada.

As propriedades ópticas que dependem da dispersão do íon opticamente ativo e da estrutura local onde se insere este íon também é dependente do caminho químico adotado. Neste caso, o processo por fusão parcelada favorece ou uma maior dispersão do íon praseodímio ou a

fixação do mesmo em um sitio da estrutura do vidro com pequena interação fonônica com o resto da rede, ou mesmo ambas as hipóteses simultaneamente.

É possível estabelecer, por meio de mais investigações, um eventual método de preparação que produza melhores amostras, no entanto, pela natureza metaestável dos vidros e não quase-estaticidade do processo de fabricação os resultados serão menos controláveis do que o desejado. Assim, vidros de fluoretos contendo muitos cátions dificilmente poderão ser usados em produtos de alta tecnologia que requeiram propriedades ótimas.

## **Capítulo VI**

## Bibliografia

Van Vlack, L. H., Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais, 8ª reimpressão, ed.
Campos (1984), p. 145-148.

- [2] J.R. Delben, Tese de doutorado, IQ/UNESP, Araraquara-SP (2000).
- [3] Daniel, G.P. Tese de Mestrado, Departamento de Física da UFMS, Campo Grande, 2000.
- [4] Rewter, Jurgen. Técnicas em vidros, Recife, 1994
- [5] Rawson, Harold. Properties and applications of glass: Glass Science and Technology 3.
- Amsterdan Oxford New York. 1980.
- [6] Parker, J. M. Fluoride Glasses. Ed. A. E. Comyns, John Wiley & Sons, NY (1989), 123
- [7] Hardy, H. L., Tabershaw I. R., J. Ind. Hyg. Tox. 28(1946)197.
- [8] Poulain, M., Lucas J., Verre Réfracr., 32(1978)505.
- [9] Y. Messaddeq, A. Delben, M. Boscolo, M. Aegester, A. Soufiane, M. Poulain, J. Non-cryst. Solids 161 (1993) 210-212.
- [10] Y. Messaddeq, A. Delben, M. Aegester, A. Soufiane, M. Poulain, J. Of Materials Res. 8 (1993) 885-889.
- [11] G. Zhang, B. Friot, M. Poulain, J. Non-cryst. Solids 213 & 214 (1997) 6-10.
- [12] G. Fonteneau, A. Bonnaggad, J. Lucas, Mater. Sci. Forum 19 & 20 (1987) 41-45.
- [13] K. Miazato, D. Souza, A. Delben, J.R.J. Delben, S. Oliveira, L.A.O. Hunes J. Non-cryst. Solids., 273 (2000) 246-251.
- [14] W. Auber, E.A. Downing, L. Hesselink, M. Feja, D. Ehr, J. Non-cryst. Solids 189 (1995) 218-226.
- [15] J. Lucas, J. Fluorine Chem. 72 (1995) 177-181.
- [16] G. Rault, J.L. Adam, F. Smektala, J. Lucas, J. Fluorine Chem. 110 (2001) 165-173.
- [17] J.L. Adam, M. Matecki, H.L'Helgoualch, B. Jacquier, Eur. J. Solids State Inorg. Chem., 31 (1994) 337-342.
- [18] A. Hra, J.M. Parker, Phys. Chem. Glasses, 32 (1991) 1-7.

- [19] J.L. Adam, C. Ricordel, Eur. J. . Solids State Inorg. Chem., 35 (1998) 509-518.
- [20] J.R. Delben, Tese de doutorado, IQ/UNESP, Araraquara-SP (2000).
- [21] J.R. Delben, A. Delben, K. Miazato, S.L. Oliveira, Y. Messaddeq, J. Of Thermal Anal. and Calorim., 75 (2004) 637-642.
- [22] J.R. Delben, A. Delben, S.L. Oliveira, Y. Messaddeq, J. Non-Cryst. Solids, 247 (1999) 14-18.
- [23] Goldsmidt, V. M., Skr. Nor. Vidensk., Kl. 1: Mat. Naturvidensk. Kl. (Oslo), 1926, vol. 8, p.127.
- [24] Baldwin, C. M., Almeida R.M. and Mackenzie J. D., J. Non-Cryst. Solids, 1981, vol. 43, p. 309.
- [25] Fedorov, P.P., Aspectos quimicocristalográficos da formação de vidros de fluoretos.
- Shubnikov Institute of Crystallography, Russian academy of Sciences, Lninskii pr. 59, Moscow,
- 117333 Russia, Received April 17, 1996.
- [26] Stanworth, J.E., Chem. Glasses, 1979, vol. 20, no. 5, p. 116.
- [27] de Leed, G. and de Waal, H., J. Non-Cryst. Solids, 1988, vol. 104.
- [28] Baldwin, C.M. and Mackenzie, J.D., J. Am. Ceram. Soc., 1979. vol. 62, nos. 9-10, p. 537.
- [29] Portier, J., J. Non-Cryst. Solids, 1989, vol. 112, p. 15.
- [30] Goodman, C.H.L., Phys. Chem. Glasses, 1985, vol. 26, no. 1 p. 1.
- [31] Blinov, L.N., Bal'makov, M.D., and Tantsura, N.P., Abstracts of Papers, VIII Vsesoyuznyi simposium po khimii neorganicheskikh ftoridov (VIII All-Union Symp. On Chemistry of Inorganic Fluorides), Moscow: Nauka.1987. p. 63.
- [32] Rawson, H. Inorganis Glass-Forming Systems, London: Academic, 1967. Trauslated under the title Neorganicheskie stekloobrazuyushchie sistemy, Moscow: Mir, 1970.
- [33] Ma, F.D., Lau, J., and Mackenzie, J.D., J. Non-Cryst. Solids. 1986, vol. 80, p. 538.

[34] Che Nianyi, Feng Pingyi, and Pu Guigen, Rapidly Quenched Metals, Steeb, S., Ed., Amsterdam: Elsevier, 1985. p. 195.

[35] Gonçalves, M.C.H.B., Incorporação de espécies hidróxidos em vidros de fluoretos e sua natureza e sua influência nas propriedades físico-químicas. Tese de doutorado em engenharia metalúrgica e de Materiais. Universidade Técnica de Lisboa, Outubro de 1993.

- [36] Matechi, M., Poulain M., Poulain M., Lucas J., 1978, Mater Res. Bull. 13, 1039.
- [37] Matechi, M., Poulain M., Poulain M., 1982, Mater Res. Bull. 17, 1035.
- [38] Almeida, R.M., Mackenzie J. D., 1985, J. Phys. Colloq. (Suppl. 12) 46, C8-75.
- [39] Takahashi, S., Shibata S., Kanamori T., Mitachi S., Manabe T., 1981, em Advances in
- Ceramics Vol. 2, Physics of Fiber Optics, B. Bendow, S. Mitra, eds. pp.74-83, American
- Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- [40] Mitachi, S., Shibata S., Kanamori T., Manabe T., Yasu M., U.S. patent 4, 308, 066, 1981.
- [41] Poulain, M., Lucas J., 1978, Verres Refract. 32, 505.
- [42] Robinson, M., Pastor R. C., Turk R. R., Devor D. P., Brausntein M., Brausntein R., 1980, , Mater Res. Bull. 15, 735.
- [43] Lecoq, A., Poulain M., 1979, J. Non-Cryst. Solids 34, 101.
- [44] Mitachi, S., Manabe T., 1980, Electron. Lett. 18, 170.
- [45] Mitachi, S., Shibata S., Manabe T., 1981, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L337.
- [46] Drexhage, M. G., Moynihan C. T., Boulous M., Quinlan K. P., 1981, em Advances in
- Ceramics Vol. 2, Physics of Fiber Optics, B. Bendow, S. Mitra, eds. pp. 57-73, American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- [47] Lucas, J., Poulain M., Poulain M., 1977, German Patent 2726170.
- [48] Zachariasen, W. H., 1932, J. Am. Chem. Soc. 62, 537.
- [49] Sun, K. H., J. Am. Chem. Soc. 30, 277.
- [50] Poulain, M., 1981, Nature 293,279.
- [51] Lucas, J., 1989, J. Master. Sci. 24, 1.
- [52] Almeida, R. M., Mackenzie J. D., 1981, J. Chem. Glasses 11,74.
- [53] Almeida, R. M., Mackenzie J. D., 1983, J. Chem. Phys. 78, (11).
- [54] Coupé, R., Louer D., Lucas J., Leonard, 1983, J. Am. Ceram. Soc. 66 (7) 523.
- [55] Kawamoto, J., Horisaka T., 1983, J. Non-Cryst. Solids 56, 39.
- [56] Kawamoto, J., Horisaka T., Hirao K., Soga N., 1985, J. Chem. Phys. 83, 2398.
- [57] Etherington, G., Keller L., Lee A., Wagner C. N. J., Almeida R. M., 1984, J. Non-Cryst. Solids 69,69.
- [58] Lucas, J., Angell C. A., Tamaddon S., 1984, Mat. Res. Bull. 19, 945.
- [59] Ioune, H., Hasegawa H., Yasui I., 1985, Phys. Chem. Glasses 26 (3), 74.

- [60] Yasui, I., Ioune H., 1985, J. Non-Cryst. Solids 71, 39.
- [61] Boulard, B., Le Bail A., Laval J. P., Jacoboni C., 1986, J. De Physique Colloq. 47, 12.
- [62] Ma, F., Zhen Z., Ye L., Zhang M., 1988, J. Non-Cryst. Solids 99, 387.
- [63] Kittel, C., Introdução à física do estado sólido.
- [64] Apostila de Análises Térmicas.
- [65] JL Adam, F Smeltkala, J Lucas, J. Non-Crystal. Sol. 140 (1992) 31.

[66] Ribeiro, C. T. M., espectroscopia óptica dos íons Terras Raras Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> em vidros fluorindatos. Dissertação de mestrado, Instituto de física de São Carlos, SP.

[67] Miazato, K., caracterização dos vidros fluorindatos. UFMS, Campo Grande, 2000.

[68] Drexhage M. G., Fluoride glass optical fiber, ed. P. W. France et al., CRC Press, Inc., Boca Raton (1990).

[69] Guimarães, N.C., Propriedades térmicas e ópticas de vidros fluoretos dopados com praseodímio. UFMS, Campo Grande, 2001.

[70] C.H. Kam, S. Buddhudu, Near infrared to red and yellowto blue upconversion emissions from Pr3+: ZrF4–BaF2–LaF3–YF3–AlF3–NaF glasses, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 85 (2004) 1–12, Received 5 November 2002; accepted 17 April 2003.

[71] K. Hirao, M. Higuchi, N. Soga, Upconversion mechanism of Pr3 + -doped fluoride fiber glass, Journal of Luminescence 60&61 (1994) 115—118.

[72] N. R. Fogret, Tese de doutorado Lê Universite de Rennes 1, 20 de outubro de 1994.

[73] J. Jiang, Tese de doutorado L'Universite de Rennes 1, 30 de Janeiro de 1997.

[74] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel Jr.,  $Pr^{3+}$  - dopaded Ge-Ga-S glasses for 1,3 µm optical fiber amplifiers, Jornal of non-cristalline Solides 182(1995) 257-261.

[75] R. S. Quimby, P. A. Tick, N. F. Borrelli, and L. K. Cornelius, Quantum efficiency of Pr31 doped transparent glass ceramics, Received 13 June 1997; accepted for publication 27 October 1997.

[76] D.R. Simons, A.J. Faber, H. de Waal,  $GeS_x$  glass for  $Pr^{3+}$ -doped fiber amplifiers at 1.3  $\mu$ m, Journal of Non-Crystalline Solids 185 (1995) 283-288, Received 17 October 1994; revised manuscript received 17 November 1994.