

VIDROS DE FLUORETO DOPADOS COM ÓXIDO DE PRASEODÍMIO.

D. R. Chaves*, A. A. S. T. Delben, J. R. J. Delben, M. B. Coelho, T. Tamaki, R. S. Herculano.

*Deborah Rocha Chaves e-mail: deborahrocha@yahoo.com.br

Departamento de Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, MS, Brasil.

RESUMO

Estudos prévios demonstraram que vidros contendo nano cristais têm eficiência óptica aumentada. Neste trabalho, utilizamos as matrizes vítreas de ZBLAN, que apresentam melhor desempenho e maior resistência à devitrificação sob condições de pré-formas para fibras ópticas. Adicionamos óxidos de zircônio e praseodímio à matriz de fluoretos visando materiais estáveis para nucleação controlada; como o óxido de zircônio possui uma temperatura de fusão acima da temperatura de fusão da composição ZBLAN, foi possível que o mesmo permanecesse na forma cristalina. Foram preparadas três séries de vidros ZBLAN:ZrO₂+Pr₂O₃: a) Na primeira série adicionamos ZrO₂+Pr₂O₃ preparados por sol-gel; b) Na segunda série adicionamos ZrO₂+Pr₂O₃ comercial; c) A terceira série foi a de referência, com vidros ZBLAN:PrF₃ constituídos unicamente de fluoretos. Os vidros foram caracterizados visualmente, por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e por Difração de Raios-X. Os vidros apresentaram boa estabilidade térmica e permanência da fase cristalina para concentrações de Pr₂O₃ da ordem de 1% em mol.

Palavras-chave: vidros fluorozirconatos, praseodímio, nano cristais.

INTRODUÇÃO

Diz-se que 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 dB/Km, a 1,55 μ m, o melhor resultado também previsto teoricamente, considerando-se as perdas intrínsecas. Para que existam meios de transmissão contínuos por maiores distâncias, com amplificadores mais espaçados, é preciso atingir valores mais baixos de atenuação, tornando necessário obter novos materiais de excepcional transparência óptica.

Na década de 70, foi descoberta uma nova família de vidros de halogenetos, com base em fluoretos. Para estes novos sistemas vítreos, prevê-se uma atenuação de 0,03dB/Km a 2,55 μ m, ou seja, aproximadamente uma ordem de grandeza inferior à dos vidros com base em sílica.

A propagação de luz em fibras de vidros de fluoretos pode ser feita até 100 Km, sem amplificação, no entanto, entre esta previsão e o que até agora se conseguiu para estes materiais (de cerca de 1dBKm⁻¹), 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. É necessário utilizar materiais de partida extremamente puros, ou purificá-los, caso não estejam disponíveis comercialmente, bem como proceder à fabricação em condições de extremo controle de atmosfera e recipientes usados na fusão.

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⁽¹⁾.

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, ou acrescentando um novo componente ao sistema) e as sínteses de novos sistemas de formação vítrea estáveis.

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 μ m a 7-8 μ m. Dentre os diversos sistemas vítreos de fluoretos são dos mais estáveis termicamente.

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

Por outro lado, cerâmicas de ZrO₂ têm sido intensamente estudadas, pois além de apresentarem excelentes propriedades mecânicas (dureza elevada, resistências ao uso continuado, alta temperatura de fusão, estabilidade térmica e química), elétricas (excelente condutibilidade de íons de oxigênio) e ópticas, têm se destacado como promissoras hospedeiras de íons terra raras em sistemas luminescentes⁽²⁾.

Várias são as suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, células combustíveis, revestimentos térmicos, dispositivos óticos e sensores.

Filmes finos de ZrO₂ têm sido preparados por vários métodos tais como: os convencionais, sol-gel, decomposição térmica, pirólise, etc.

As propriedades físico-químicas da zircônia são extremamente dependentes da estrutura cristalina e suas transições, dos processos de produção, dos tamanhos dos grãos e das características dos materiais dopantes. A fase monoclinica é estável termodinamicamente em temperatura ambiente. A estabilidade das fases tetragonal e cúbica está associada aos processos de transformações, tamanho do grão e das composições química dos compostos.

A ocorrência de fases tetragonais meta-estável e suas transformações em nanocristais monoclinicos, e especialmente a estabilização da fase tetragonal de ZrO₂ têm sido estudados sistematicamente pela difração de Raios-X⁽³⁾.

Segundo Muccillo e Mucillo a introdução de íons terra rara nas estruturas de zircônia resultam em estabilização de fase com formação de vacâncias aniônicas. A fração e o tipo de fase estabilizada dependem da quantidade e característica do cátion dopante e das reações ocorridas durante o processo para a formação da solução

sólida, com solubilidade de até 15 %. Para dopagens de 3% até 12% em mol dos íons terra rara a zircônia estabiliza na fase tetragonal e em composições com dopagem acima de 12% de mol a estrutura se estabiliza na fase cúbica⁽⁴⁾. Quanto à formação de vacâncias iônicas elas alteram a resistividade elétrica da zircônia.

Composições mistas de dois sistemas são normalmente feitas para otimizar as propriedades de cada componente. A adição de óxido de zircônio na matriz de vidros de fluoreto foi realizada visando uma melhoria do desempenho ótico.

Recentemente, o uso de nano partículas têm sido reconhecido por apresentar um tremendo potencial na área de aplicações fotônicas. O interesse especial em nano partículas desses materiais advém de uma melhora na intensidade da emissão detectada para partículas de tamanhos menores. Então combinando as promissoras propriedades óticas dos íons terras-raras e das nano partículas⁽⁶⁾ é importante que essas novas composições vítreas sejam termicamente estáveis.

A estabilidade térmica de vidros é julgada através de parâmetros de estabilidade que invariavelmente utilizam para seus cálculos as temperaturas características: T_g , T_x e T_p que são, respectivamente, as temperaturas de transição vítrea, temperatura de início de cristalização e temperatura de pico de cristalização.

As temperaturas características são obtidas das curvas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e um exemplo de curva DSC e temperaturas características pode ser visto na Figura 01, onde as convenções utilizadas para a obtenção de T_g , a temperatura de transição vítrea, T_x , a temperatura de cristalização, e T_p , a temperatura de pico de cristalização também estão demonstradas

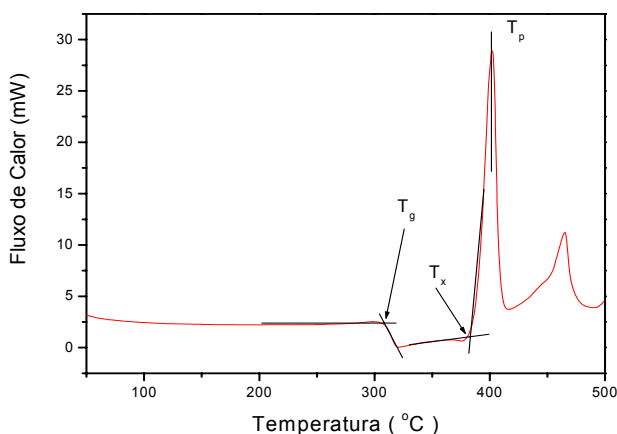


Figura 01 – Exemplo de uma curva obtida por calorimetria Exploratória Diferencial DSC, para um vidro.

METODOLOGIA

Foram preparadas três séries de vidros ZBLAN:ZrO₂+Pr₂O₃.; a) Na primeira série adicionamos ZrO₂+Pr₂O₃ preparados por sol-gel; b) Na segunda série adicionamos ZrO₂+Pr₂O₃ comercial; c) A terceira série é de referência, com vidros ZBLAN:PrF₃ constituídos unicamente de fluoretos. As amostras foram fundidas pelo processo convencional de fusão a 1123 K em cadinho de platina, por quarenta minutos, em câmara seca. Pela análise visual puderam-se selecionar quais composições resultavam em vidro (transparente) e quais cristalizavam (pontos ou grandes volumes opacos).

A caracterização térmica dos vidros de fluoretos contendo terras raras foi realizada através de medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). 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. A taxa de aquecimento influencia na determinação das temperaturas características que são definidas em um processo de medida dinâmico no qual o vidro é aquecido. A vantagem deste parâmetro é que ele define simultaneamente a faixa de temperatura de trabalho do vidro, ou seja, ΔT é o intervalo de temperatura em que se pode modelar o vidro ou realizar puxamento de fibras, e neste sentido se espera que ΔT seja tão grande como possível⁽⁵⁾. As medidas de DSC foram feitas num aparelho DSC-50 Shimadzu com fluxo de N₂ de 20ml/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e

utilizando um cadinho de platina. A partir de Análise Exploratória Diferencial (DSC) determinaram-se as temperaturas características e com estas foi possível calcular o parâmetro de estabilidade térmica ΔT .

RESULTADOS

Nas tabelas abaixo estão relacionadas todas as composições estudadas com as respectivas proporções de 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.

Composto Base ZBLAN: $53ZrF_4 + 20BaF_2 + 4LaF_3 + 3AlF_3 + 20NaF$

Proporção de óxidos: $60ZrO_2 + 40Pr_2O_3$

Tabela I: Série 1 - Composto base ZBLAN dopado com óxidos produzidos por Sol-Gel, proporção em mol %.

% ZBLAN	% Pr_2O_3	% Total de óxidos	Óxidos produzidos por Sol-Gel
99,25	0,3	0,75	Vidro
98,75	0,5	1,25	Vidro
98,5	0,6	1,5	Vidro
98,25	0,7	1,75	Vidro-cerâmica
97,5	1	2,5	Vidro-cerâmica

Tabela II: Série 2 - Composto base ZBLAN dopado com óxidos comercial, proporção em mol %.

% ZBLAN	% Pr_2O_3	% Total de óxidos	Óxidos comerciais
99,25	0,3	0,75	Vidro
98,75	0,5	1,25	Vidro
98,5	0,6	1,5	Vidro
98,25	0,7	1,75	Vidro-cerâmica
97,5	1	2,5	Vidro-cerâmica

Tabela III: Série 3 - Composto base ZBLAN dopado com fluoreto de praseodímio, proporção em mol %.

% ZBLAN	% PrF_3	% Total de dopante	
99,7	0,3	0,3	Vidro
99,5	0,5	0,5	Vidro

99,4	0,6	0,6	Vidro
99,3	0,7	0,7	Vidro
99,2	0,8	0,8	vidro
99,0	1	1	Vidro

Como forma de ilustrar o comportamento térmico dos vidros estudados, apresentam-se as curvas DSC, Figura 02, de amostras contendo como dopante 0,7% molar de óxido de praseodímio produzido por sol-gel, 0,7 % molar de óxido de praseodímio comercial e 0,7% molar de fluoreto de praseodímio.

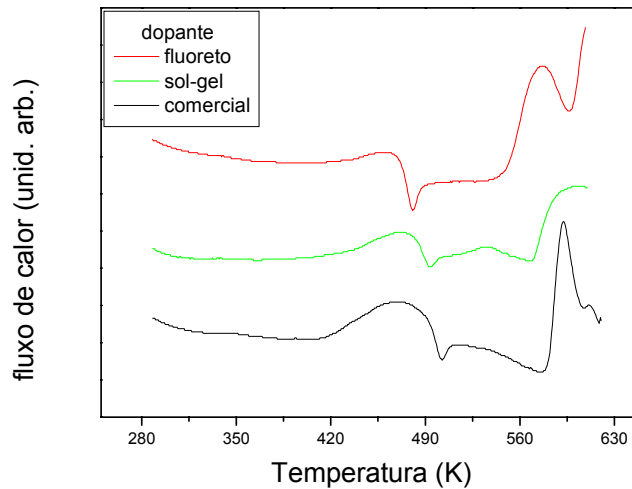


Figura 02: curvas DSC de amostras ZBLAN dopadas respectivamente com 0,7% molar de Pr_2O_3 produzido por sol-gel, Pr_2O_3 comercial e com PrF_3 comercial.

Numa primeira observação do gráfico da Figura 02 nota-se que o intervalo da temperatura de trabalho em todas as amostras é maior que 70 °C sugerindo uma boa estabilidade térmica.

A partir das medidas de DSC, obtiveram-se as temperaturas de transição vítrea T_g e do início da cristalização T_x . Os valores dessas temperaturas, bem como do parâmetro de estabilidade térmica ΔT , estão relacionados na tabela IV.

Tabela IV: Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica.

% de dopante	$T_g (\pm 2 \text{ K})$	$T_x (\pm 2 \text{ K})$	$T_p (\pm 2 \text{ K})$	$T_x - T_g (\pm 4 \text{ K})$
1 % de Pr_2O_3 sol-gel	543	631	654	87
0,7 % de Pr_2O_3 sol-gel	541	629	660	88
0,6 % de Pr_2O_3 sol-gel	539	631	652	91
0,5 % de Pr_2O_3 sol-gel	542	631	650	89
0,3 % de Pr_2O_3 sol-gel	540	632	651	92
1 % de Pr_2O_3 comercial	542	633	650	91
0,7 % de Pr_2O_3 comercial	537	632	645	95

0,6 % de Pr ₂ O ₃ comercial	542	631	670	89
0,5 % de Pr ₂ O ₃ comercial	540	637	652	97
0,3 % de Pr ₂ O ₃ comercial	532	634	653	103
1 % de PrF ₃	532	607	627	75
0,8% de PrF ₃	537	634	650	96
0,7 % de PrF ₃	535	614	643	79
0,6 % de PrF ₃	535	618	653	83
0,5 % de PrF ₃	536	618	646	81
0,3 % de PrF ₃	535	614	642	79
0 % de PrF ₃	533	631	650	98

Observando-se a tabela IV nota-se que as amostras vítreas apresentam o parâmetro de estabilidade ΔT frequentemente maior que 80 K, o que sugere um boa estabilidade térmica para vidros de fluoretos.

Temperaturas Características

Os gráficos da Figura 03 mostram a variação das temperaturas características dos vidros estudados em função da concentração de dopante, tomamos como referência a quantidade de praseodímio nas amostras, seja como Pr₂O₃ ou PrF₃. A Figura 3A refere-se ao composto ZBLAN dopado com óxidos produzidos pelo processo sol-gel, a Figura 3B ao composto ZBLAN dopado com óxidos comerciais e a Figura 3C ao composto ZBLAN dopado com fluoreto de praseodímio comercial.

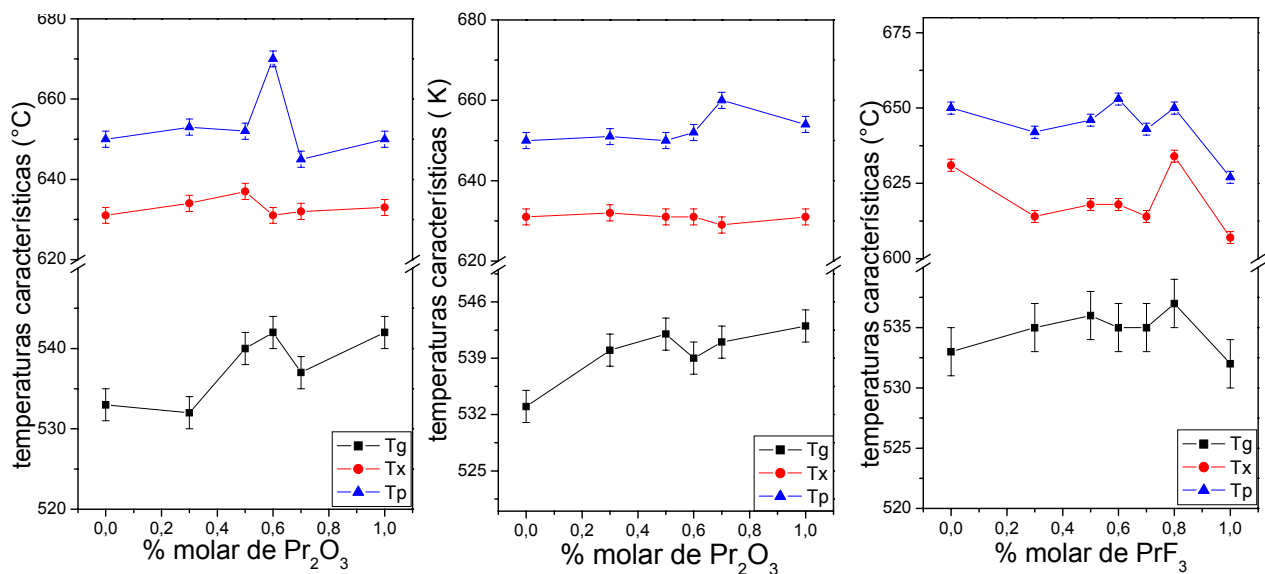


Figura 03 – Variação das temperatura s características; a) ZBLAN:ZrO₂+Pr₂O₃ dopante

produzido por sol-gel, b) ZBLAN:ZrO₂+Pr₂O₃ dopante comercial c) ZBLAN: PrF₃ totalmente fluoreto.

Pode-se observar na Figura 3a e 3b que quando o dopante é adicionado na forma de óxido, a concentração de 0,6% molar de Pr₂O₃ marca uma redução do aumento de Tg com a concentração, o que também acontece com Tx para a dopagem com óxidos tanto comercial quanto produzido por sol-gel e com Tp ocorre um aumento entre 0,5 e 0,7% molar para a Figura 3a e um aumento entre 0,5 e 0,6% molar. Na Figura 3c houve um ligeiro aumento até 0,5 % molar de dopante, com uma variação no comportamento no intervalo entre 0,5 e 0,8% molar e então decai em 1% molar, em Tx observou – se um decréscimo acentuado para baixas concentrações de dopante (até 0,3% molar), um ligeiro aumento entre 0,3 e 0,7% molar e um crescimento acentuado em 0,8% molar e decaimento brusco em 1% e em Tp observa-se um comportamento semelhante a Tx mas com intensidade maior em 0,6% molar.

Os gráficos da Figura 04 mostram a variação do parâmetro de estabilidade ΔT das amostras estudadas também em função da concentração do dopante óxido ou fluoreto de praseodímio. A Figura 4a refere-se ao composto base ZBLAN dopado com óxidos produzidos por sol-gel, a Figura 4b à dopagem com óxidos comerciais e a Figura 4c à dopagem com fluoreto comercial.

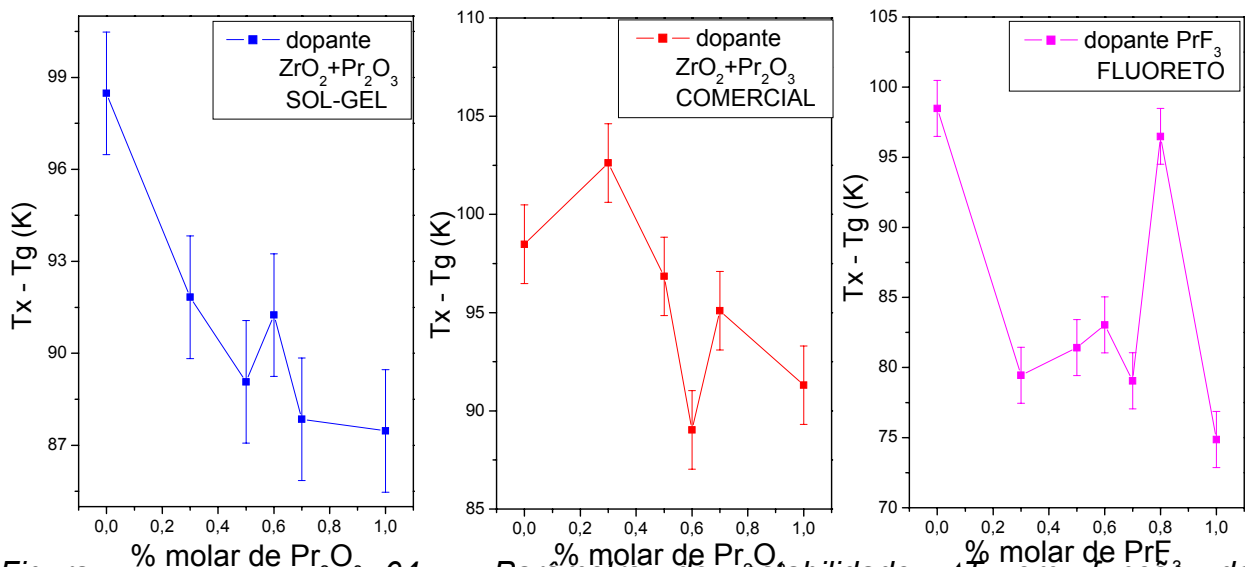


Figura 04 - Parâmetro de estabilidade ΔT em função da concentração de dopante: a) para a dopagem com óxidos produzidos por sol-gel, b) para a dopagem com óxidos comerciais e c) para a dopagem com fluoreto.

Nota-se na Figura 4a que o parâmetro de estabilidade térmica apresenta um decréscimo e um máximo em 0,6% molar com a dopagem do composto base por óxidos produzidos por sol-gel. Na Figura 4b observa-se um decréscimo e um mínimo em 0,6% molar quando se dopa o composto base com óxidos comerciais. Na Figura 4c nota-se um primeiro máximo em 0,6% molar de dopante e um crescimento acentuado até 0,8% molar quando se dopa o composto base com fluoreto.

Em concentrações elevadas de óxidos, por difração de raios-x (Figura 05) verifica-se que os mesmos permanecem na forma cristalina, conforme intenção inicial; os picos foram identificados na ficha 000-80-2156 como pertencentes ao óxido de zircônio, trabalhos adicionais podem ser realizados para confirmar esta hipótese.

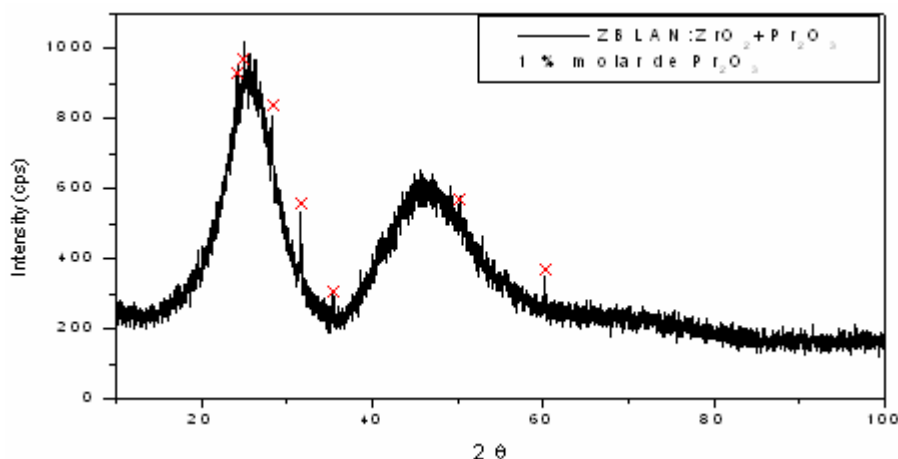


Figura 05: Espectro de difração de Raios-x da amostra ZBLAN dopada com 1% molar de Pr_2O_3 comercial sem tratamento térmico.

CONCLUSÕES

Pode-se observar nos gráficos das temperaturas características que quando o dopante é adicionado na forma de óxido há um marco no comportamento em 0,6% molar mesmo sendo estes produzidos por métodos diferentes. Para as amostras dopadas com fluoreto nota-se um comportamento mais constante para então em 1% diminuir. O parâmetro de estabilidade térmica é resultado do comportamento de T_x e T_g e por isso apresenta um aumento em 0,6% molar com a dopagem do composto base por óxidos produzidos por sol-gel e um decréscimo em 0,6% molar quando se dopa o composto base com óxidos comerciais. Nos compostos dopados com fluoreto

ocorre um primeiro máximo em 0,6% molar de dopante e um crescimento acentuado até 0,8% molar para então voltar a diminuir.

Nota-se que o intervalo de temperatura de trabalho das amostras da primeira série em que houve a dopagem do composto base por óxidos produzidos por sol-gel foi maior que 89 K, na segunda série na qual a dopagem foi realizada por óxidos comerciais foi maior que 87 K e na terceira série para a dopagem com fluoretos foi maior que 79 K. Sugerindo uma boa estabilidade térmica para a nova composição estudada e não muito distante do composto base ZBLAN puro, que é de 98 K.

Isto implica que essa nova composição de vidros ZBLAN dopada com óxidos resultou em vidros com boas propriedades térmicas e bom intervalo de trabalho para o puxamento de fibras. A proposta de conter fase cristalina dispersa na matriz vítrea após a preparação de amostras para altas concentrações de Pr_2O_3 foi verificada, sem necessidade de tratamento térmico posterior.

REFERÊNCIAS

- 1 - Van Vlack, L. H., **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 8ª reimpressão, ed. Campos (1984), p. 145-148.
- 2 - Ramos – Brito F, S. Murrieta H, A. Hernández J, Camarillo E, García-Hipólito, Martínez-Martínez R, Álvarez-Fragoso O and Falcony C.; **Photoluminescent spectroscopy measurements in nanocrystalline praseodymium doped zirconia powders** J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) 2079–2083.
- 3 - Ramamoorthy, R.; Sundundararaman, D.; Amasamy, S. **X-ray Diffraction Study of Phase Transformation in Hydrolyzed Zirconia Nanoparticles** Journal of the Europe Ceramic Society 19 (1999) 1827-1833.
- 4 - Muccillo, E. N. S., Souza, E.E.C., Muccillo, R. **Synthesis of reactive neodymia-doped zircônia powders by the sol-gel technique** J. of Alloys and Compounds 344, (2002) 175-178.
- 5 - Patra, A.; Friend C. S.; Kapoor R.; Prasad P. N.; **Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ Nanocrystals** J. Phys. Chem. B 2002, 106, 1909 – 1912.
- 6 - Muccillo, E. N. S., Souza, E.E.C., Muccillo, R. **Synthesis of reactive neodymia-doped zircônia powders by the sol-gel technique** J. of Alloys and Compounds 344, (2002) 175-178.

PRASEODYMIUM OXYDE-DOPED FLUORIDE GLASS

ABSTRACT

Previous studies had demonstrated that glasses containing nanocrystals have optical efficiency increased. In this work, we used the glass matrices of ZBLAN, that present better performance and greater resistance to the devitrification under conditions of pre-forms for optical fibers. We add oxides of zirconium and praseodymium to the matrix of fluorides aiming stable materials for controlled nucleation; as the zirconium oxide possess a fusion temperature above the fusion temperature of composition ZBLAN, it was possible that it remained in the crystalline form in the vitreous host. Three glass series ZBLAN:ZrO₂+Pr₂O₃ had been prepared: a) In the first series we add ZrO₂+Pr₂O₃ prepared by sol-gel; b) In the second series we add commercial ZrO₂+Pr₂O₃; c) The third series was of reference, with glasses ZBLAN: PrF₃ constituted exclusively of fluorides. The glasses had been characterized visually and by Differential Scanning and x-ray diffraction pattern. The Glasses presented good thermal stability and crystalline phase remained in concentrations of 1% molar percent of Pr₂O₃.

Key-words: fluorozirconate glasses, praseodymium, nanocrystals.