

Olavo Calábria Pimenta

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Tese submetida ao Instituto de
Física Glob Wataghin da Univer-
sidade Estadual de Campinas-SP,
como parte dos requisitos para
a obtenção do grau de mestre em
Física.

Parecer do Presidente da Banca:

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida pelo aluno Olavo
Calábria Pimenta e aprovada pela
Comissão julgadora.*

Campinas, 04 de maio de 1987

L. C. B.

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Este trabalho é dedicado
à minha mulher, Ioná e a
meu filho, Diego.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais a meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa e ao Dr. Cesar A. P. D. Évora pelas inestimáveis orientações ao desenvolvimento e análise deste trabalho.

Agradeço também aos valorosos trabalhos dos técnicos A. Amauri J., Danilo C. Dini, João F. Mendes, José Brasil e Marco A. V. Correa, do Grupo de Fibras ópticas da Unicamp-Telebrás assim como à Simone M.F.S. Telles por inumeros auxílios prestados.

Aos amigos e colegas do Projeto de Fibras ópticas da Unicamp-Telebrás registro minha satisfação pela criação de um agradável ambiente de trabalho, indispensável à criação científica salutar.

In this work we analyse the phase separation phenomena in aluminum-silicate glasses, which have a high interest for the optical fibres production. To the preforms preparation, from these glasses, we use the MCVD (modified chemical vapour deposition) technique, in order to avoid the phase separation of these glass systems, when prepared by conventional methods.

The scattered light power analysis of the fibers obtained, drawn from preforms above mentioned, revealed that silica glasses, doped with up to 18 mole % of Al_2O_3 and 2 mole % of P_2O_5 present a typical behavior of Rayleigh scattering (scattered light power is proportional to $1/\lambda^4$ where λ = wavelength), although the Rayleigh scattering coefficient has presented monotonous increase in relation to the dopants concentration.

This behavior indicates that to these concentrations there is no phase separation in dimensions and concentrations that can be important to the attenuation increase in the 0,8-1,5 μm window.

RESUMO	pág. 01
CAPÍTULO 1 : Introdução	" 02
CAPÍTULO 2 : Aspectos Gerais dos Dopantes para	
Fibras ópticas	" 05
2.1) O Dopante Clássico : GeO_2	" 05
2.1.1) Irregularidades nas Camadas	
Depositadas	" 05
2.1.2) O "dip" Central	" 12
2.2) Dopantes Alternativos	" 14
2.2.1) A Termodinâmica de Deposição	" 14
2.2.2) Porque Utilizar o Trióxido de	
Alumínio, Al_2O_3	" 15
2.2.3) Características do Al_2O_3 como	
Dopante	" 21
CAPÍTULO 3 : Preparação de Preformas e Fibras	
de Vidro Dopadas com Al_2O_3	" 25
3.1) Produção das Preformas	" 25
3.1.1) Montagem Experimental	" 26
3.1.2) Condições Experimentais	" 36
3.1.3) Problemas Encontrados	" 37
3.2) O Puxamento das Fibras	" 45
3.2.1) Montagem Experimental	" 45
3.2.2) Condições Experimentais	" 45
3.2.3) Problemas Encontrados	" 45
3.3) Caracterização óptica das Pre-	
formas e Fibras Produzidas	" 46

3.3.1) Medida do Perfil de Índice de Refração das Preformas	"	46
3.3.2) Análise da Secção Transversal das Fibras ópticas por Microscopia	"	54
3.3.3) Análise Química do Vidro Depositado	"	59
3.3.4) Medida de Espalhamento de Luz ...	"	60
CAPÍTULO 4 : Análise dos Resultados Obtidos	"	71
4.1) Preparação das Preformas	"	71
4.2) O Puxamento das Fibras	"	72
4.3) Análise das Fibras por Microscopia óptica	"	72
4.4) O Espalhamento Rayleigh	"	74
4.5) Conclusão	"	77
CAPÍTULO 5 : Sugestões para Trabalhos Posteriores	"	78
Apêndice I	"	79
1.1) O Processo MCVD Convencional	"	79
1.2) O Sistema de Puxamento	"	83
Apêndice II	"	86
II.1) A Devitrificação no Sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂	"	86
II.2) Separação de Fase por Decomposição Spinodal e por Nucleação e Crescimento	"	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	"	94

Neste trabalho analisamos o fenômeno de separação de fase em vidros alumino-silicatos potencialmente de alto interesse para a produção de fibras ópticas. Para a preparação de preformas destes vidros usamos a técnica de deposição química de vapores modificada (com algumas alterações), objetivando evitar a prevalente separação de fase deste sistema de vidros, quando preparados por métodos convencionais.

Análise da potência de luz espalhada das fibras, puxadas a partir das preformas acima citadas, revelou que vidros de sílica (SiO_2) dopados com até 18% molar de Al_2O_3 e 2% molar de P_2O_5 apresentam um comportamento típico do espalhamento Rayleigh (potência espalhada proporcional a $1/\lambda^4$ onde λ = comprimento de onda da luz incidente), embora o coeficiente de espalhamento Rayleigh tenha apresentado um aumento monótono em relação à concentração de dopante. Este comportamento indica que para estas concentrações não existe separação de fase em dimensões e concentrações que sejam relevantes para o aumento da atenuação na janela de 0,8 a 1,5 microns.

A fibra óptica é um meio transmissor de radiação eletromagnética na região do visível e infravermelho próximo, utilizando o fenômeno de reflexão total, que ocorre quando a luz tenta passar de um meio com um índice de refração para outro, de índice menor. Com isto, fabricando-se um fio capilar que tenha como núcleo um vidro com índice de refração superior ao do vidro da casca, obteremos um meio de transmitir sinais luminosos a grande distância e com alta eficiência, visto que a absorção óptica de alguns vidros, como os vidros silicatos, pode ser extremamente baixa. A este fio capilar dá-se o nome de fibra óptica. Evidentemente, tal fabricação acarreta toda uma diversidade de exigências tecnológicas, que necessitam de um meticoloso trabalho para serem dominadas.

Para transmitirmos informações através da fibra óptica, geralmente usamos o laser como fonte de luz. Esta luz é convergida para o núcleo da fibra óptica em um cone de abertura conveniente e os raios luminosos trafegam em seu interior refletindo-se nas interfaces núcleo-casca, como ilustra a figura 1.1.

A informação é codificada na entrada da fibra através de pulsos do laser, e decodificada na saída através de um detector óptico e processamento eletrônico.

Para confeccionarmos a fibra óptica necessitamos, então, de dois vidros diferentes, um para o núcleo e outro para a casca, sendo que o vidro do núcleo deve ter um índice de refração superior ao do vidro da casca. Normalmente usa-se dióxido de silício puro (sílica) como casca e sílica dopada com dióxido de

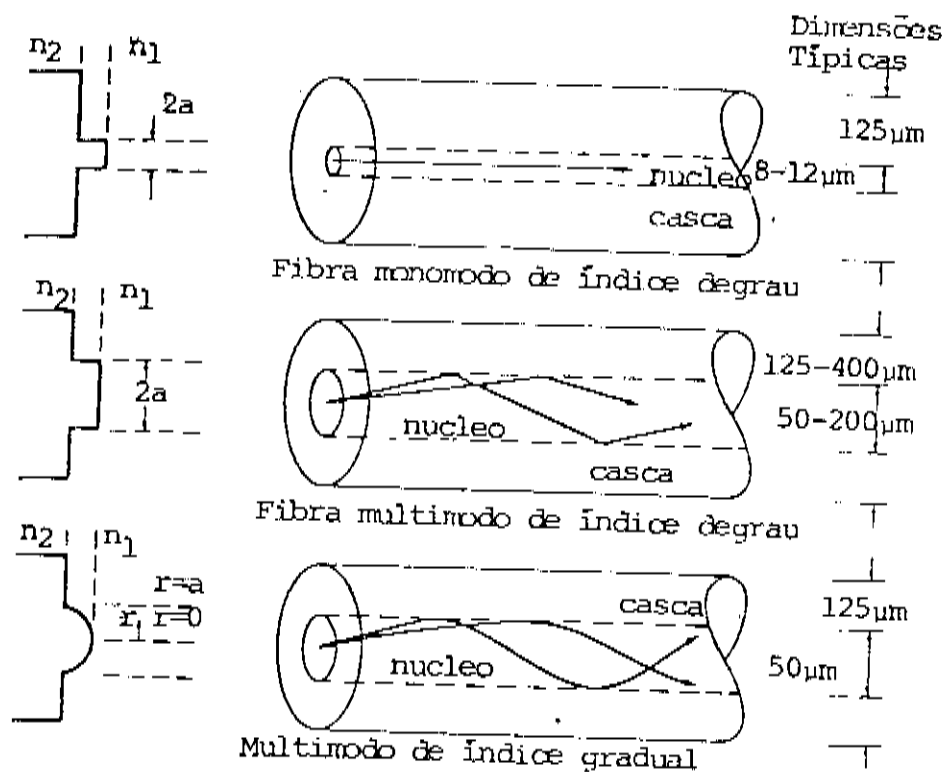


Fig.1.1 - Esquema de transmissão de sinais por fibras ópticas.

germânio (germânia) como núcleo. A adição de germânia à sílica origina soluções homogêneas para qualquer composição, mas além de ser muito cara, a dopagem com germânia apresenta alguns problemas quanto a sua termodinâmica de produção, que serão discutidos adiante. O trióxido de alumínio (alumina) é outro dopante que aumenta o índice de refração da sílica pura, analogamente à germânia, e não apresenta tais problemas de termodinâmica de produção. No entanto o sistema sílica-alumina apresenta separação de fase, não formando soluções homogêneas para qualquer composição.

A análise da separação de fase para este sistema é, portanto, fundamental para a tentativa de substituição do dopante clássico, germânia, pela alumina, visto que tal separação de fase é o principal mecanismo de espalhamento de luz na faixa de 0,8 a 1,5 microns, região de interesse de fibras ópticas.

Neste trabalho procuramos contornar a tendência natural à separação de fase do sistema sílica-alumina, através do emprego do método MCVD de fabricação de preformas, descrito no Apêndice 1, cujas características de trabalho são favoráveis à obtenção de vidros homogêneos, como mostramos adiante.

Alguns trabalhos anteriores [1,2,3,4,5] já iniciaram a investigação das possibilidades desta substituição, mas apresentam resultados contraditórios entre si, o que tornou necessária nossa própria investigação.

2.1) O Dopante Clássico : GeO_2 .

O dopante comumente utilizado para aumentar o índice de refração do núcleo das preformas de vidros destinadas à fabricação de fibras ópticas, o dióxido de germânio (GeO_2), possui diversas características indesejáveis [1]. Além de seu alto custo, conforme ilustra a tabela 11-1, são observados dois distúrbios no perfil de índice de refração das preformas produzidas pelo método MCVD. Estes distúrbios são analisados a seguir.

2.1.1) Irregularidades nas Camadas Depositadas.

O primeiro distúrbio a analisar trata-se de uma irregularidade na dopagem de cada camada depositada, que se deve a existência de um gradiente radial de temperatura, inerente ao processo MCVD, que produz uma variação na composição do vidro depositado, variação esta observada tanto radial como longitudinalmente [6,7], conforme ilustram as figuras 11.1 e 11.2.

No processo MCVD de fabricação de preformas de vidros sílicos, os reagentes, haletos, são injetados em um tubo de sílica vítrea e oxidados em uma zona aquecida por um maçarico de oxí-hidrogênio. Esta zona aquecida não é homogênea, visto que a velocidade dos reagentes que fluem no interior do tubo é bastante alta (aproximadamente 25 cm/s), o que impede que todos os pontos da zona aquecida entrem em equilíbrio térmico. Com isto

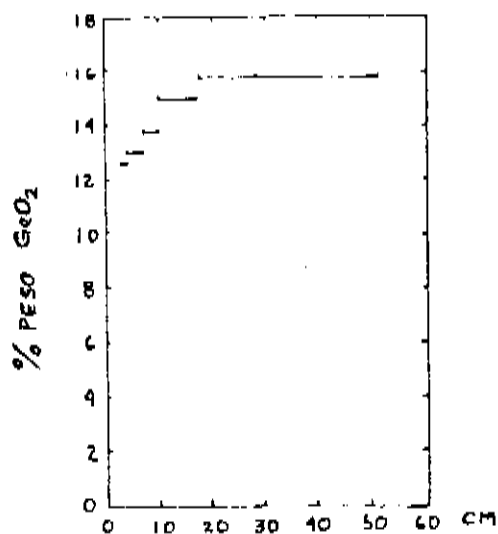


Fig.II.1 - Porcentagem de GeO_2 depositado longitudinalmente, para maçarico estacionário [6].

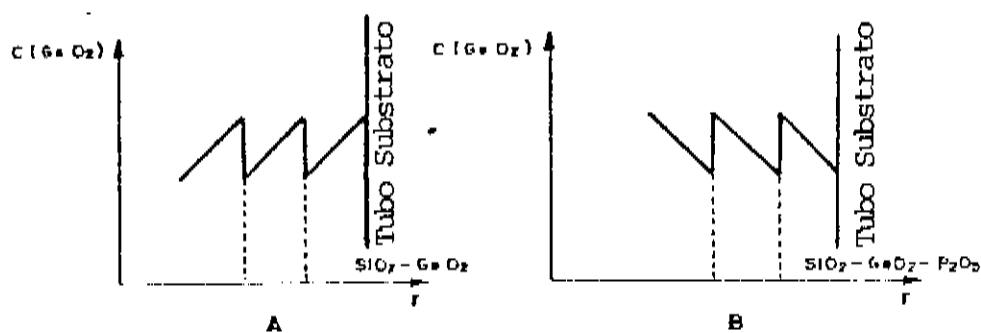


Fig.II.2 - Variação radial da concentração de GeO_2 , para maçarico se movendo ao longo do tubo substrato [7].

teremos uma taxa de produção de cada óxido que depende da temperatura dentro da zona aquecida, já que a constante de equilíbrio da reação de oxidação de cada componente depende da temperatura.

Por considerações geométricas é fácil concluir que o gradiente de temperatura, inerente ao processo MCVD, é radial, com temperaturas crescendo do eixo para a parede do tubo de sílica vítrea.

Tabela II-1 [8]

Fonte de dopantes		Preço (US\$/Kg)
GeCl ₄	(99%)	1500.00
AlCl ₃	(95%)	10.80
AlCl ₃	(99,997%)	556.00
Ge	(99,999%)	4200.00
Al	(99,999%)	298.00
SiCl ₄	(ultrapuro)	36.00
POCl ₃	(99,9995%)	285.00

Wood e colaboradores [6] injetaram SiCl₄, GeCl₄ e O₂ em um tubo para deposição química de vapores e mediram a pressão efluente para cada ponto (temperatura) da zona aquecida cujos resultados são ilustrados na figura 11.3 . Podemos ver nessa figura que para temperaturas superiores a 1900°K a pressão efluente de GeCl₄ mostra que a taxa de formação de GeO₂ decresce com o aumento da temperatura.

Este comportamento é explicado considerando o equilíbrio das espécies SiCl_4 , GeCl_4 , SiO_2 e GeO_2 que reagem de acordo com a equação :



A partir da lei da ação das massas, obtemos :

$$K(1) = [\text{SiO}_2][\text{Cl}_2]^2 / [\text{SiCl}_4][\text{O}_2] = 100000 \quad (T = 1800^\circ\text{K})$$

$$K(2) = [\text{GeO}_2][\text{Cl}_2]^2 / [\text{GeCl}_4][\text{O}_2] = 2,5 \quad (T = 1800^\circ\text{K})$$

onde $K(1)$ e $K(2)$ são as constantes de equilíbrio para as reações de oxidação (1) e (2) respectivamente e $[X]$ são as concentrações molares do composto X em moles por litro.

De acordo com os valores destas constantes de equilíbrio vemos que a 1800°K praticamente todo o SiCl_4 se oxida formando SiO_2 e liberando Cl_2 . A produção de grande quantidade de Cl_2 desloca o equilíbrio da reação (2) para o lado esquerdo já que sua constante de equilíbrio é muito inferior à da outra reação.

Para sabermos qual a composição do vidro produzido a cada temperatura, precisamos calcular a taxa de produção de GeO_2 e compará-la com a taxa de produção de SiO_2 . Com o auxílio das curvas mostradas na figura II.3, podemos deduzir a concentração relativa molar de GeO_2 em relação ao SiO_2 , em função da temperatura, $R(T)$, cujo comportamento é mostrado na figura II.4 [7].

$$R(T) = \frac{P_{\text{Ge}}^0 - P_{\text{Ge}}^T}{S_i}$$

$$P_{\text{Ge}}^0 - P_{\text{Ge}}^T$$

onde: P_{Ge}^0 = pressão parcial inicial do reagente XCl_4 ,

P_{Ge}^T = pressão parcial final do reagente XCl_4 ,

todos a uma dada temperatura T.

a) A Variação Longitudinal de Composição.

A variação longitudinal de composição aparece pois o gradiente radial de temperatura faz com que as micropartículas de vidro produzidas mais próximas ao eixo do tubo substrato e, portanto, a temperaturas mais baixas (em torno de 1600°C para sistemas $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$), tenham um teor de GeO_2 superior ao das micropartículas produzidas mais próximas à parede do tubo, à temperaturas mais elevadas (em torno de 1800°C). Estas micropartículas serão então depositadas termoforeticamente nas paredes internas do tubo substrato, sendo que, quanto mais próximas ao eixo elas forem produzidas, mais longe da zona aquecida serão depositadas. Com isto obtém-se concentrações mais ricas em GeO_2 no final do tubo de sílica vítrea, como mostra a figura 11.1.

b) As Variações Radiais de Composição.

Como a concentração molar de GeO_2 varia muito com a temperatura e a zona aquecida, responsável pela oxidação dos reagentes e produção do vidro, tem um gradiente radial de tempera-

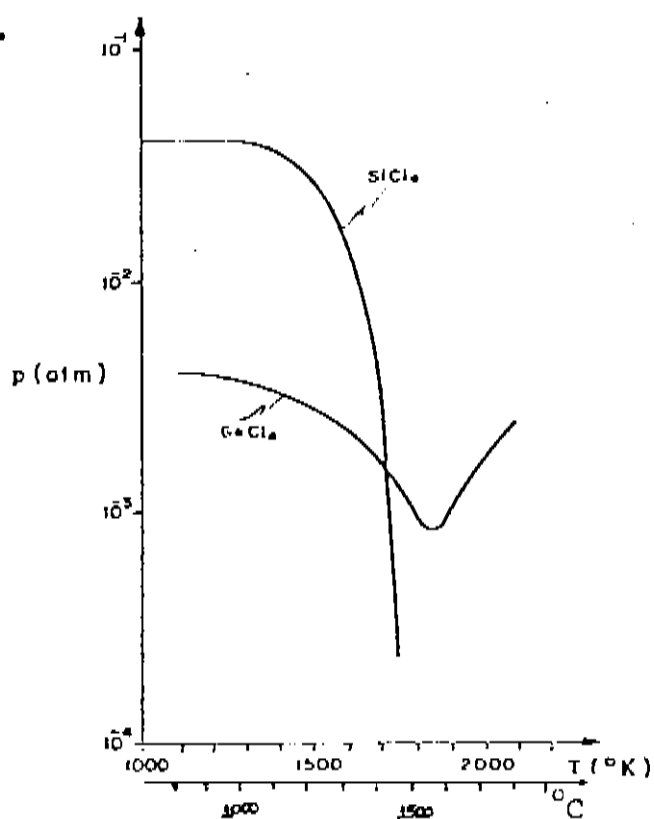


Fig.11.3 - Composição efluente para várias temperaturas.
no processo MCVD [7].

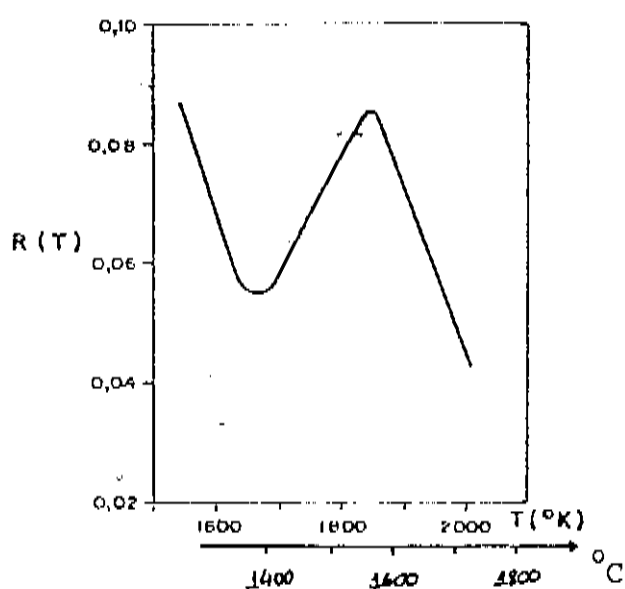


fig.11.4 - Concentração molar de GeO_2 relativa ao SiO_2
em função da temperatura [7].

tura, ocorre que, a cada ponto da zona aquecida são produzidas micropartículas de vidro com composições diferentes, dando origem a uma variação também radial na composição das micropartículas produzidas.

A deposição de vidros $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ é feita em uma faixa de temperatura entre 1600 e 1800°C, que origina uma concentração molar relativa de GeO_2 inversamente proporcional à temperatura, conforme indica a figura II.4. Desta forma, as micropartículas produzidas mais próximas ao eixo do tubo substrato, a temperaturas mais baixas, têm um teor de GeO_2 superior ao das produzidas mais próximas à parede do tubo. Assim, com o deslocamento longitudinal do maçarico, em cada ponto do tubo serão primeiramente depositadas as micropartículas produzidas mais próximas ao eixo do tubo, com maiores teores de GeO_2 , e à medida que a zona aquecida se aproxima, vão sendo depositadas micropartículas produzidas cada vez mais próximas à parede do tubo, com menores teores de GeO_2 . Desta forma, uma camada de vidro é formada pela sobreposição de micropartículas cujos teores de GeO_2 vão diminuindo em direção ao eixo do tubo. Quando estas micropartículas são sinterizadas, tal variação de composição permanece, dando origem à variação mostrada na figura II.2.a.

Por outro lado, com a deposição de vidros $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, a concentração molar relativa de GeO_2 decresce com o raio, ao contrário do que acontece no caso anterior. Isto se deve ao fato da deposição de vidros $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ser efetuada à temperaturas na faixa de 1300 a 1600°C, que está relacionado com um comportamento oposto na curva $R(T)$ vs T , da figura II.4. Com isto, a variação radial de composição obtida em cada camada depositada

terá um comportamento oposto ao observado para o caso anterior, como pode ser visto na figura 11.2.b.

Esperamos que todas estas anomalias desapareçam com a substituição do dióxido de germânio por outro dopante, cujo precursor, outro cloreto, se possível, tenha uma alta constante de equilíbrio para a reação de oxidação.

2.1.2) O "dip" Central.

O segundo tipo de distúrbio é causado pela evaporação de um subóxido, o monóxido de germânio, GeO , quando o tubo é colapsado, a altas temperaturas (acima de 1900°C), provocando o aparecimento do "dip" central, que é uma depressão central no perfil de índice de refração da preforma, como ilustra a figura 11.5, permanecendo nas fibras ópticas então produzidas, o que acarreta prejuízos para a banda passante de fibras multimodo.

A utilização de GeO_2 como dopante justificou-se, até agora, devido ao grande conhecimento científico de suas propriedades físico-químicas, devido a seu emprego na tecnologia de semicondutores, o que facilitou bastante sua utilização no campo das fibras ópticas. É de se esperar, no entanto, que outros materiais sejam mais adequados a este novo tipo de tecnologia, sendo necessário pesquisar novos insumos com a finalidade específica de fabricação de fibras ópticas.

Buscamos, então, dopantes alternativos ao GeO_2 , que sejam mais estáveis em relação a seus haletos, nas condições de deposição, assim como em relação a seus subóxidos, nas condições de colapsamento, além de serem de fácil obtenção e beneficiamento.

INDICE DE REFRAÇÃO-PREFORMA

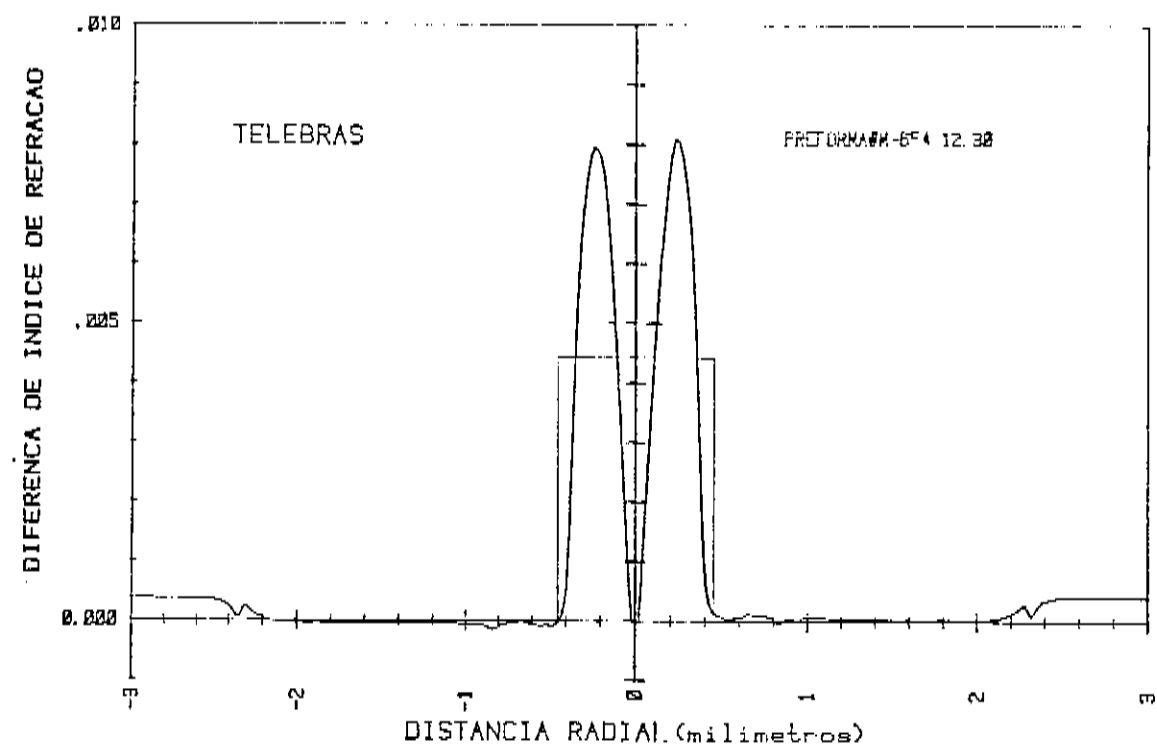


Fig.11.5 - Depressão central no perfil de índice de refração de uma preforma com dopagem de GeO_2 .

2.2) Dopantes Alternativos.

2.2.1) A Termodinâmica de Deposição.

Através de considerações termodinâmicas, Simpson e Mac-Chesney [1] propuseram vários dopantes alternativos ao GeO_2 na fabricação de fibras ópticas: Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 e Ta_2O_5 .

Precisamos observar fundamentalmente dois fatores com relação à termodinâmica de deposição no processo MCVD:

a) a constante de equilíbrio da reação de oxidação, que nos indica qual a porcentagem dos precursores (haletos) que se transforma em óxidos;

b) a estabilidade do óxido dopante, produzido na etapa de deposição, em relação a seus subóxidos gerados na etapa de colapsamento do tubo substrato.

No que diz respeito ao primeiro item, podemos ver pela tabela 11-2 que a razão entre a Pressão Parcial de Equilíbrio e a Pressão Parcial Inicial para o tetracloreto de germânio é da ordem de 0,7, enquanto que para o tetracloreto de silício e para o tricloreto de alumínio é da ordem de 0,00001 e 0,02 respectivamente. Isto indica que no caso do emprego do dióxido de germânio como dopante, apenas 30% da matéria prima é aproveitada. Já para o dióxido de silício e o trióxido de alumínio são aproveitados 99,999% e 98%, respectivamente.

Com relação ao item b) os resultados não são muito contundentes. Na tabela 11-2 podemos ver que, para as condições de colapsamento, a razão entre a Pressão Parcial do subóxido, GeO , e a Pressão Parcial do dióxido de germânio é da ordem de 10 vezes, enquanto que no caso do dióxido de silício e seu subóxido, SiO , é da ordem de 0,00001 vez e para o trióxido de alumínio, Al_2O_3 , e todos os seus subóxidos correspondentes, tal razão é insignificante.

2.2.2) Porque Utilizar o Trióxido de Alumínio, Al_2O_3 .

a) As Vantagens.

A escolha do Al_2O_3 como dopante alternativo ao GeO_2 , deveu-se principalmente a seu baixo custo e facilidade de obtenção das matérias-primas para sua produção, principalmente para nosso país que detem vastas jazidas de bauxita. Os outros possíveis dopantes, Nb_2O_5 , ZrO_2 e Ta_2O_5 , não foram escolhidos por serem mais "nobres" e por possuírem temperaturas de vaporização de seus haletos precursores superiores às do AlCl_3 , o que dificultaria enormemente a introdução desses haletos no tubo substrato. As temperaturas de sublimação ou de fusão e ebulição para os diversos haletos precursores podem ser vistas na tabela 11-4.

Além disto, as características, bastante conhecidas, do Al_2O_3 como dopante são mais semelhantes às do GeO_2 que as dos outros, o que facilita a sua utilização.

Esperamos também que devido às considerações termodinâmicas tecidas anteriormente, os dois distúrbios no perfil de índice de refração das preformas não mais apareçam.

Tabela 11-2 [1]

Equilíbrio entre os Cloretos e óxidos do MCVD a 1530°C.

Reação	$P_{x_{Cl_2}}$ ----- $P_{o_{x_{Cl_2}}}$
$SiCl_4 + O_2 = SiO_2 + 2 Cl_2$	$1 \times 10^{EXP-05}$
$GeCl_4 + O_2 = GeO_2 + 2 Cl_2$	$7 \times 10^{EXP-01}$
$2 POCl_3 + 3/2 O_2 = P_2O_5 + 3 Cl_2$	$3 \times 10^{EXP-02}$
$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2 Cl_2$	$2 \times 10^{EXP-03}$
$2 AlCl_3 + 3/2 O_2 = Al_2O_3 + 3 Cl_2$	$2 \times 10^{EXP-02}$
$2 NbCl_5 + O_2 = 2 NbO + 5 Cl_2$	$6 \times 10^{EXP-12}$
$NbCl_5 + O_2 = NbO_2 + 5/2 Cl_2$	$3 \times 10^{EXP-13}$
$NbCl_5 + 5/2 O_2 = Nb_2O_5 + 5 Cl_2$	$2 \times 10^{EXP-29}$
$ZrCl_4 + O_2 = ZrO_2 + 2 Cl_2$	$4 \times 10^{EXP-09}$

onde $P_{x_{Cl_2}}$ = Pressão Parcial de Equilíbrio

e $P_{o_{x_{Cl_2}}}$ = Pressão Parcial Inicial

Foi assumido que a Pressão Parcial de $SiCl_4 = 0,1$ atm e a Pressão Parcial de equilíbrio de $O_2 = 0,89$ atm.

Equilíbrio entre os óxidos e Subóxidos (2300°K).

Reação

Pressão Parcial de Equilíbrio
do Subóxido ($P_{O_2} = 1,0 \text{ atm}$)

$SiO_2 = SiO + 1/2 O_2$	$1 \times 10^{EXP-05} \text{ atm}$
$GeO_2 = GeO + 1/2 O_2$	$1 \times 10^{EXP+01} \text{ atm}$
$P_2O_5 = 2 PO + 3/2 O_2$	$5 \times 10^{EXP-09} \text{ atm}$
$P_2O_5 = P_2O_3 + O_2$	$1 \times 10^{EXP-01} \text{ atm}$
$P_2O_5 = 2 PO_2 + 1/2 O_2$	$2 \times 10^{EXP-06} \text{ atm}$
$Al_2O_3 = Al_2O + O_2$	$7 \times 10^{EXP-17} \text{ atm}$
$Al_2O_3 = 2 AlO + 1/2 O_2$	$4 \times 10^{EXP-09} \text{ atm}$
$Al_2O_3 = Al_2O_2 + 1/2 O_2$	$2 \times 10^{EXP-15} \text{ atm}$
$Nb_2O_5 = 2 NbO_2 + 1/2 O_2$	$6 \times 10^{EXP-04} \text{ atm}$
$Nb_2O_5 = 2 NbO + 3/2 O_2$	$4 \times 10^{EXP-17} \text{ atm}$
$ZrO_2 = ZrO + 1/2 O_2$	$2 \times 10^{EXP-14} \text{ atm}$

* Composto	/	P.F. (°C)	/	P.E. (°C)	/	P.S. (°C)	*
* SiCl ₄	/	-68,0	/	57,6	/	---	*
* GeCl ₄	/	-49,5	/	83,1	/	---	*
* AlCl ₃	/	----	/	----	/	180	*
* ZrCl ₄	/	----	/	----	/	331	*
* NbCl ₅	/	204,5	/	254,0	/	---	*
* TaCl ₅	/	216,2	/	239,0	/	---	*

b) A Desvantagem : Separação de Fase.

Uma fase de um sistema de vidro é definida como sendo o conjunto de cada uma das partes do mesmo que tem as mesmas propriedades físico-químicas. Podemos distinguir em um sistema de vidro estruturas monofásicas e polifásicas. Do ponto de vista experimental o vidro é monofásico quando, percorrendo-o ponto a ponto ao longo de uma linha imaginária, sua composição química e/ou propriedades físicas não variam. Pelo contrário, temos uma estrutura polifásica, quando encontram-se, ao longo desta linha, variações relevantes de composição química e/ou propriedades físicas. Quando temos uma estrutura polifásica significa que nosso material sofreu separação de fase. Este fenômeno deve ser observado com muito cuidado pois pode provocar grande atenuação óptica devido a espalhamento Rayleigh e espalhamento Mie. A separação de fase não é um fenômeno específico do sistema SiO₂-Al₂O₃, mas merece atenção, pois prevalece em quase toda a região do diagrama de fase deste sistema [11].

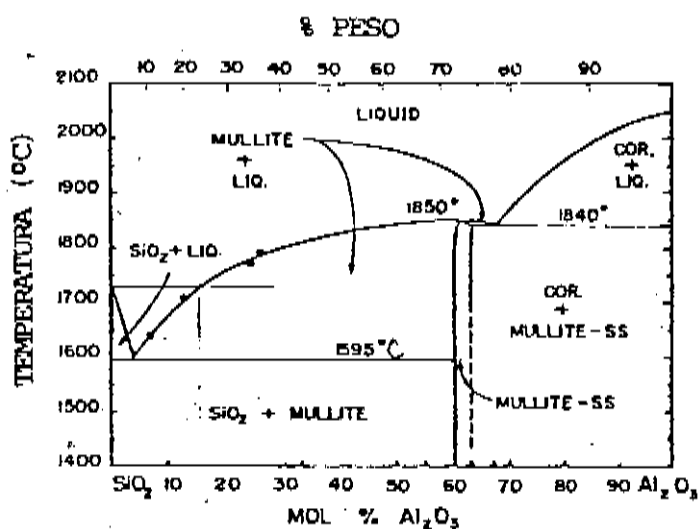
Estudando os diagramas de fase das figuras 11.5 e 11.6, para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, tentamos determinar quais as regiões que podemos utilizar para obtermos vidros homogêneos. Estes diagramas de fase mostram regiões francamente não favoráveis ao uso de vidros $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, já que a separação de fase é prevalecte para quase todas as regiões.

Acima de 1600°C , para concentrações de alumina de até 4,0% molar, há formação de SiO_2 + matriz líquida e para concentrações de alumina acima de 4,0% molar há formação de mulita + matriz líquida [12]. Além destas formações heterogêneas existe ainda separação de fase vítrea por decomposição spinodal e por nucleação e crescimento para temperaturas inferiores a 1600°C e concentrações de alumina superiores a 8% molar [11].

Duas medidas alternativas justificam a tentativa de confecção de vidros homogêneos para este sistema :

- (i) a introdução de P_2O_5 que inibe a devitrificação [2],
- (ii) o emprego do método MCVD para confecção de preformas que tipicamente não permite o equilíbrio das espécies presentes, já que emprega altas taxas de resfriamento que podem suprimir o aparecimento de fases distintas.

Segundo C.J.Scott [2] composições com teores em torno de 3% molar de P_2O_5 e até 13% molar de Al_2O_3 não apresentam separação de fase na faixa de temperatura de 1300 a 1600°C . Este comportamento, no entanto, não é claro, já que para porcentagens de P_2O_5 superiores ou inferiores àquela, estranhamente já ocorre separação de fase. Entretanto, como naquele trabalho procurava-se forçar o aparecimento de tais inhomogeneidades, operando com temperaturas na faixa de 1300 a 1600°C , trabalhando , tal



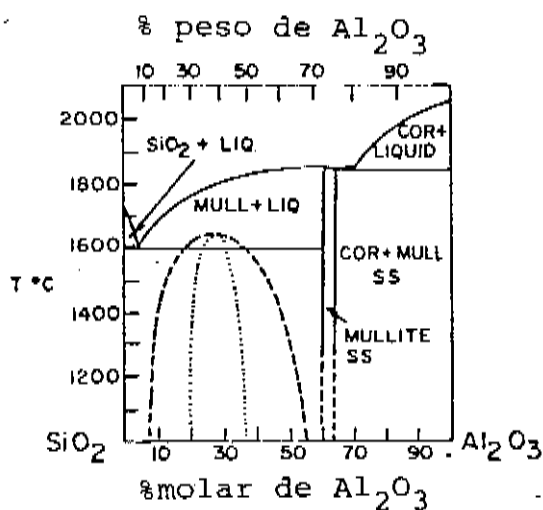
SiO_2 = Cristobalita

Liq. = Vidro

Mullite = $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Cor. = Corundum

11.5 - Diagrama de fase do sistema SiO_2 - Al_2O_3 [12].



11.6 - Diagrama de fase do sistema SiO_2 - Al_2O_3 [11].

vez, nas condições normais de deposição do MCVD (com temperaturas geralmente superiores a 1600°C), tais problemas não mais apareçam.

2.2.3) Características do Al₂O₃ como dopante.

a) Índice de Refração.

A variação do índice de refração da sílica pura com a adição de alumina já é bem conhecida para amostras pequenas e preparadas com "quenching" térmico e se assemelha bastante à variação causada pela adição de dióxido de germânio . Ambos os dopantes provocam um aumento linear no índice de refração da sílica em função da concentração, sendo, desta forma, adequados à utilização no processo MCVD, que consiste fundamentalmente na deposição do núcleo da preforma, cujo índice de refração deve ser superior ao da casca. A figura 11.7 ilustra tal comportamento.

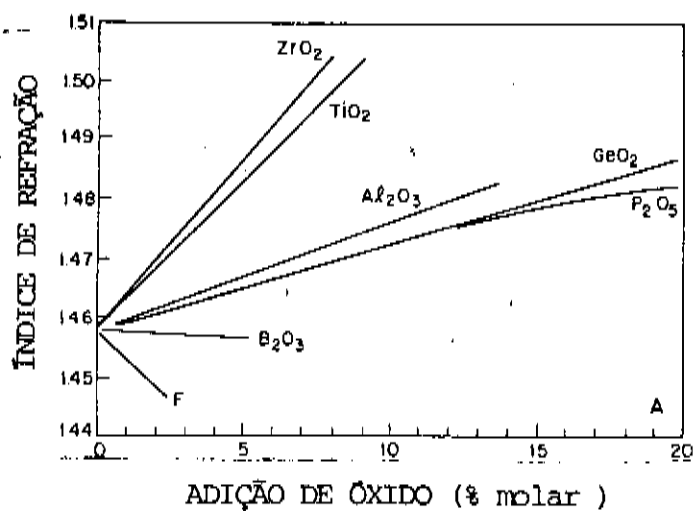
A variação do índice de refração com a adição de alumina pode ser calculada [13] pela expressão :

$$n(D) = n + 0,0019 M (\pm 0,0003)$$

onde $n(D)$ = índice de refração da sílica dopada,

n = índice de refração da sílica pura = 1,4580 ,

M = porcentagem molar de alumina.



11.7 - Variação do índice de refração da sílica em função da concentração molar de dopantes [14].

b) Expansão Térmica.

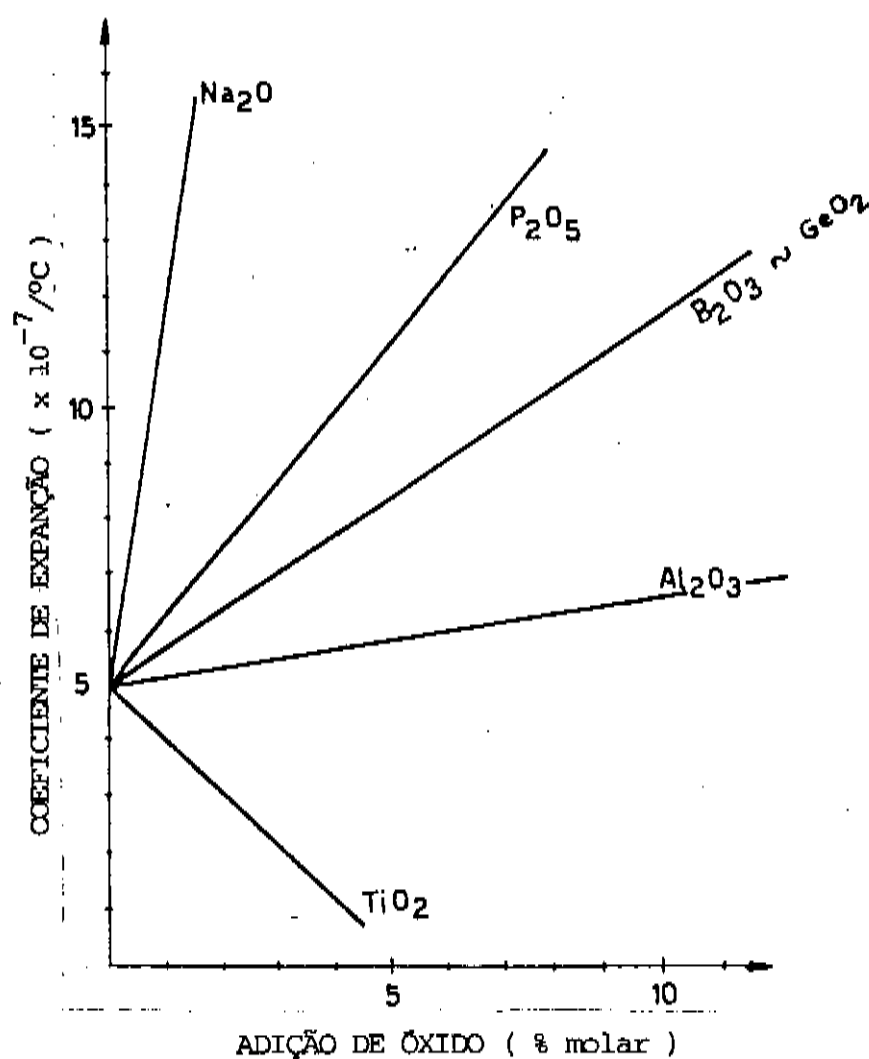
A adição de alumina aumenta o coeficiente de expansão térmica da sílica analogamente à adição de GeO_2 e P_2O_5 , como ilustra a figura 11.8 [16].

c) Viscosidade.

Como a maioria dos óxidos tanto o Al_2O_3 como o P_2O_5 diminuem a viscosidade da sílica pura [14,15].

Este é outro fator de grande importância na fabricação de fibras ópticas pois os vidros que têm baixa viscosidade, ao serem depositados pelo processo MCVD, necessitam de temperaturas mais baixas que o normal, para impedir o aparecimento de deformações na preforma. Por outro lado precisamos trabalhar com temperaturas elevadas (acima de 1600°C) para fugirmos da região do diagrama de fase que favorece a devitrificação e separação de fase.

Procuramos, então, descobrir qual a maior quantidade de dopante que podemos adicionar à sílica, sem comprometer a preforma com o aparecimento de separação de fase e/ou deformações.



11.8 - Coeficiente de expansão térmica de vidros silicatos binários [16].

3.1) Produção das Preformas.

O processo de fabricação de fibras ópticas que utiliza o MCVD para produção de preformas, compreende três etapas :

1) Deposição das camadas de vidro.

Para a formação do núcleo da preforma, depositamos micropartículas de vidro (0,02 a 0,5 microns de diâmetro) na parede interna do tubo substrato, através de uma reação química de oxidação dos vapores reagentes. Esta reação ocorre no interior do tubo de sílica vítrea, onde partículas submicrômetras homogêneas são nucleadas a temperaturas em torno de $1600^{\circ}C$, com uma subsequente taxa de resfriamento muito rápida e então são depositadas termoforeticamente. As taxas de aquecimento e resfriamento podem ser calculadas a partir do perfil de temperatura do tubo substrato durante a etapa de deposição e sinterização [17]. Para esta etapa temos taxas de resfriamento da ordem de $-1000^{\circ}C/s$.

2) Sinterização das micropartículas depositadas.

As micropartículas produzidas no interior do tubo e depositadas na sua parede interna, são posteriormente sinterizadas, a temperaturas próximas à $1800^{\circ}C$. Neste momento as micropartículas sinterizadas tendem ao equilíbrio termodinâmico observado

nos diagramas de fase para amostras macroscópicas. Nesta etapa estas micropartículas são submetidas a taxas de aquecimento da ordem de $+75^{\circ}\text{C/s}$ e de resfriamento de -25°C/s [17].

3) Colapsamento do tubo substrato.

Esta etapa é feita a temperaturas de até 1900°C com subsequente resfriamento da ordem de -5°C/s [17].

Durante todas as etapas, o vidro fica exposto a temperaturas que favorecem a devitrificação mas, felizmente, por períodos de tempo muito curtos, devido a taxas de resfriamento serem rápidas. A última etapa, o puxamento, tende a homogeneizar o vidro por um aquecimento acima de 1900°C e resfriamento extremamente rápido, como descrevemos no item 3.2.

3.1.1) Montagem Experimental.

A utilização do processo MCVD para a produção das preformas dopadas com alumina exigiu a alteração do equipamento utilizado com haletos líquidos.

O processo MCVD convencional, descrito no Apêndice 1, utiliza geralmente, como reagentes, matérias-primas que são líquidas à temperatura ambiente, como o tetracloreto de silício, SiCl_4 , o tetracloreto de germânio, GeCl_4 e o oxiclreto de fósforo, POCl_3 . Este procedimento não pode ser usado para a dopagem com alumina, visto que sua fonte, o tricloreto de alumínio, AlCl_3 , é sólido à temperatura ambiente. Deste modo, foi necessá-

rio construirmos um equipamento exclusivamente destinado à produção dos vapores do haleto de alumínio. Trata-se de uma Câmara de Sublimação que, carregada com uma quantidade suficiente de AlCl_3 e aquecida dentro de um forno à temperatura desejada, produz os vapores do haleto de alumínio pela passagem de oxigênio ultra puro e seco por seu interior. Uma fotografia desta câmara de sublimação pode ser vista na figura III.1.

Desta forma, foi necessário aquecer a tubulação responsável pela condução dos vapores de AlCl_3 até a zona de deposição, assim como preaquecer os vapores dos reagentes que se adicionam a eles, para evitar a sua recondensação. Os vapores de AlCl_3 são produzidos pela passagem de oxigênio através da câmara de sublimação, mantida a 130°C e então conduzidos, por uma tubulação de aço inoxidável aquecida a 170°C , até se juntarem aos vapores de SiCl_4 e POCl_3 , pré-aquecidos também a 170°C , sendo finalmente conduzidos à zona de deposição, dentro do tubo de sílica vítrea.

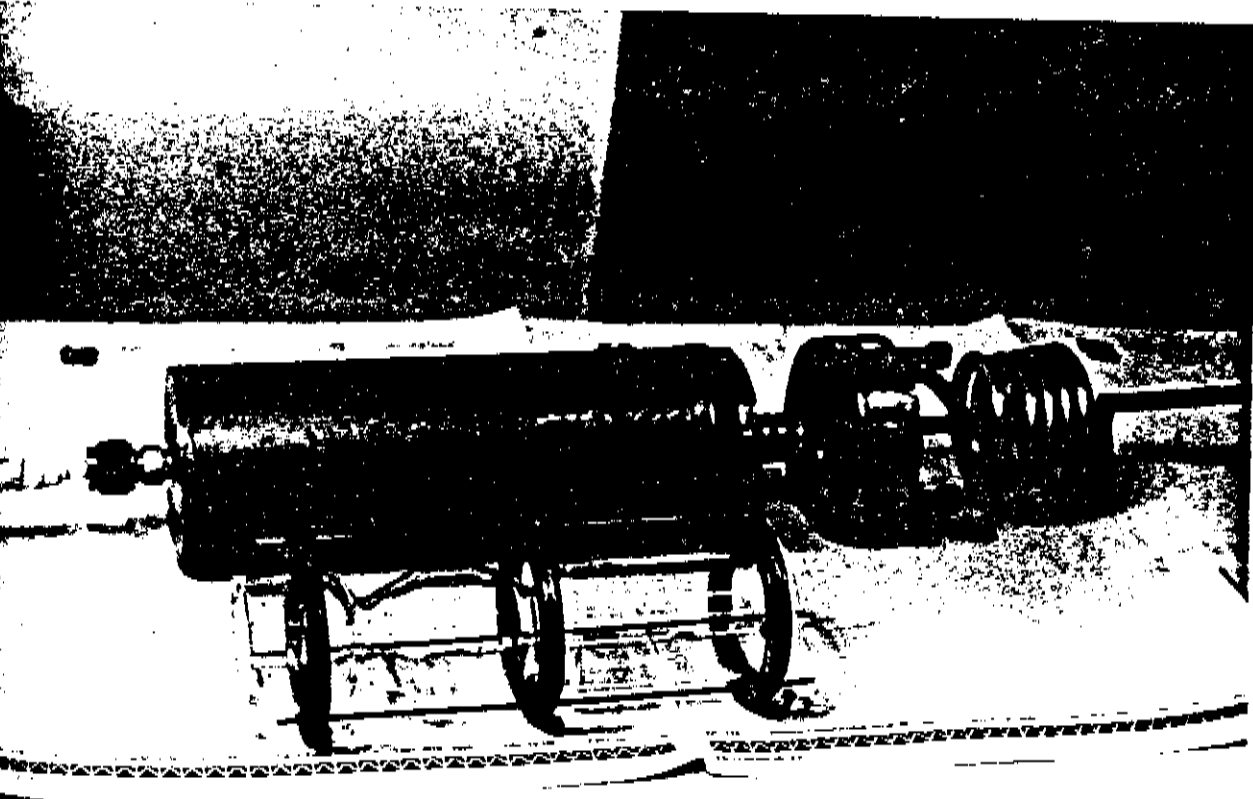


Fig.III.1 - Câmara de Sublimação de AlCl_3 .

Os haletos de silício e fósforo são arrastados por oxigênio, borbulhado em garrafas adequadas, à temperatura ambiente, sendo adicionados a eles 1000 cc/min de O₂ que servirão de matéria-prima para a reação de oxidação dos haletos e consequente formação do vidro.

Quando entram no tubo de sílica vítrea, os vapores de haletos são oxidados ao passarem por uma zona aquecida, a aproximadamente 1600°C, por um maçarico de oxi-hidrogênio, depositando uma fina camada de vidro na parede interna do tubo. Pela repetição deste procedimento são depositadas diversas camadas e então o tubo é colapsado, a temperaturas de aproximadamente 1900°C, dando origem à preforma de vidro com casca e núcleo. A figura III.2 mostra algumas preformas produzidas.

Devido a algumas dificuldades na fabricação das preformas, apenas sete (07), das quarenta e quatro (44) produzidas, puderam ser puxadas em fibras ópticas, cobrindo uma faixa de composição de até 18% molar de Al₂O₃ e 2% molar de P₂O₅.

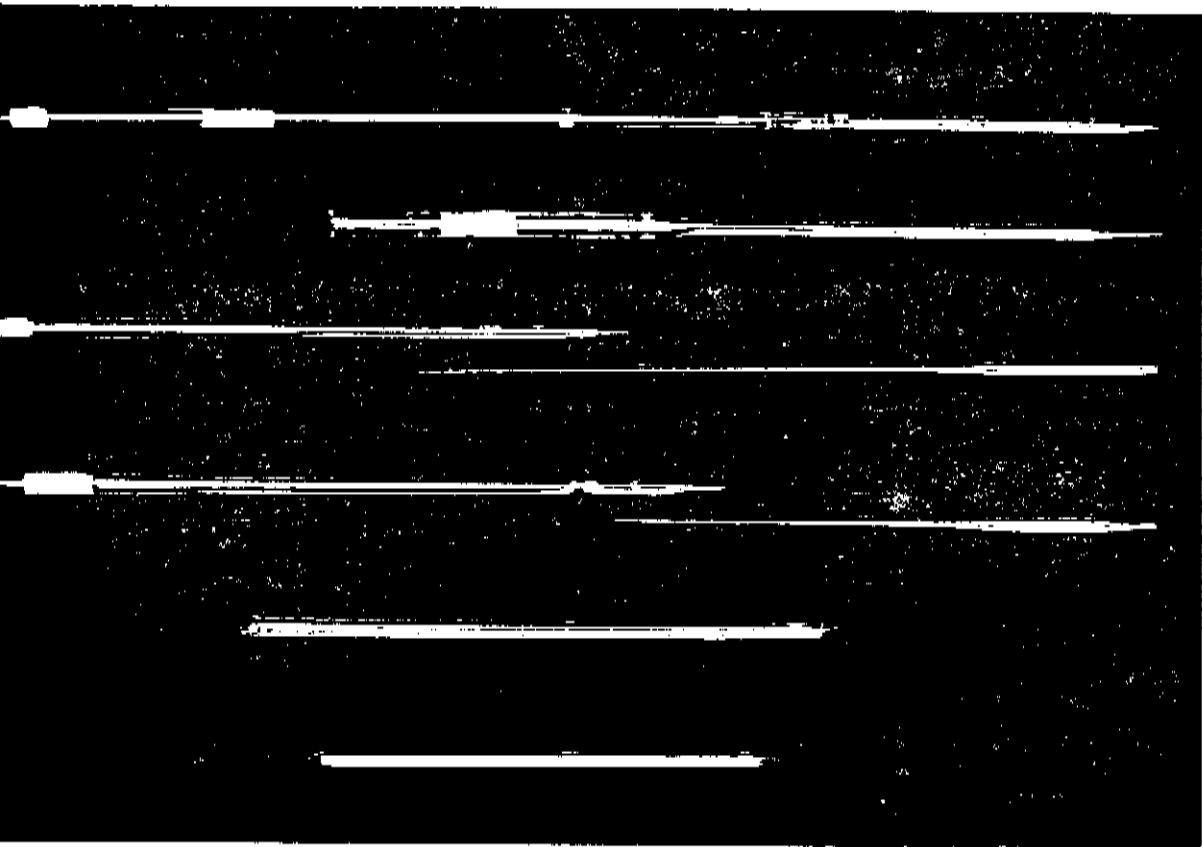


Fig.111.2 - Algumas preformas produzidas.

A montagem experimental utilizada na confecção de prefornas com dopante alternativo, pelo processo MCVD, está ilustrada no diagrama da figura III.3 e consta basicamente de três (03) sistemas :

- a) Sistema de alimentação de SiCl_4 e POCl_3 ,
- b) Sistema de alimentação de AlCl_3 e
- c) Sistema de deposição química de vapores.

Vamos , a seguir, descrever, sucintamente, a constituição de cada sistema.

- a) Sistema de Alimentação de SiCl_4 e POCl_3 .

Este sistema compõe-se de um conjunto de rotâmetros que controlam os fluxos de oxigênio que são borbulhados nas garrafas carregadas com SiCl_4 e POCl_3 , ambos líquidos à temperatura ambiente. A quantidade de cada reagente a ser injetada no tubo substrato pode, desta forma, ser controlada pelo fluxo de oxigênio borbulhado em cada garrafa.

Depois de produzidos, os vapores são conduzidos, por tubulações de aço inoxidável, a um conjunto de válvulas que determinam qual o caminho a ser seguido por eles, sendo então lançados no sistema de deposição ou desviados para a exaustão.

Ao serem lançados no sistema de deposição, os vapores passam previamente por uma serpentina de aço inoxidável, mergulhada em um banho de óleo, que é mantido a uma temperatura de 170°C , através de um aquecedor blindado, controlador manual de potência e medidor de temperatura.

Depois de pré-aquecidos, os vapores são conduzidos ao sistema de deposição por tubulações de aço inoxidável, mantidas a 170°C por fitas aquecedoras. A temperatura das tubulações é regulada através de controladores manuais de potência e medidores de temperatura.

b) Sistema de Alimentação de AlCl₃

Este sistema compõe-se de uma câmara de sublimação de aço inoxidável, mostrada na figura III.1 (utilizada para produzirmos os vapores de haleto de alumínio) e um forno tipo poço, com resistência de 7,0 ohms, cuja temperatura é mantida constante, no patamar desejado, por um controlador manual de potência e um controlador de temperatura tipo on-off. A temperatura do forno é mantida em $130 \pm 1^\circ\text{C}$ com o auxílio de uma resistência adequada, ligada em paralelo com o controlador de potência. Desta forma, o forno é alimentado continuamente, estabilizando-se a uma temperatura ligeiramente inferior à desejada. O controlador de temperatura tipo on-off, ligado ao controlador de potência, alimenta o forno com uma tensão adicional capaz de elevar a sua temperatura ao patamar desejado. Com este procedimento conseguimos obter uma variação de temperatura da ordem de 1% ou até menos.

O fluxo de oxigênio destinado ao arraste do haleto de alumínio é ajustado por um rotâmetro específico e conduzido ao forno por uma tubulação de aço inoxidável, sofrendo um pré-aquecimento ao passar por uma serpentina, feita na própria tubulação e situada dentro do forno. O fluxo de oxigênio é então lançado no interior da câmara de sublimação, arrastando o haleto de alu-

mínio sublimado. Os vapores assim produzidos são conduzidos por tubulações de aço inoxidável em direção ao sistema de deposição, sendo misturados, durante o trajeto, com os demais vapores de haletos provenientes do outro sistema de alimentação e, então, juntamente conduzidos ao sistema de deposição.

c) Sistema de Deposição.

É constituído por um torno clássico para vidro, similar ao torno mecânico mas tendo duas cabeças motrizes síncronas, onde prendemos o tubo de sílica vítrea. Este tubo serve de substrato para a deposição do vidro produzido pela oxidação dos vapores que fluem no seu interior. O aquecimento do tubo é feito por um maçarico de oxi-hidrogênio. Uma fotografia do sistema de deposição pode ser vista na figura III.4 .

Detalhes do processo de deposição estão descritos no Apêndice I.

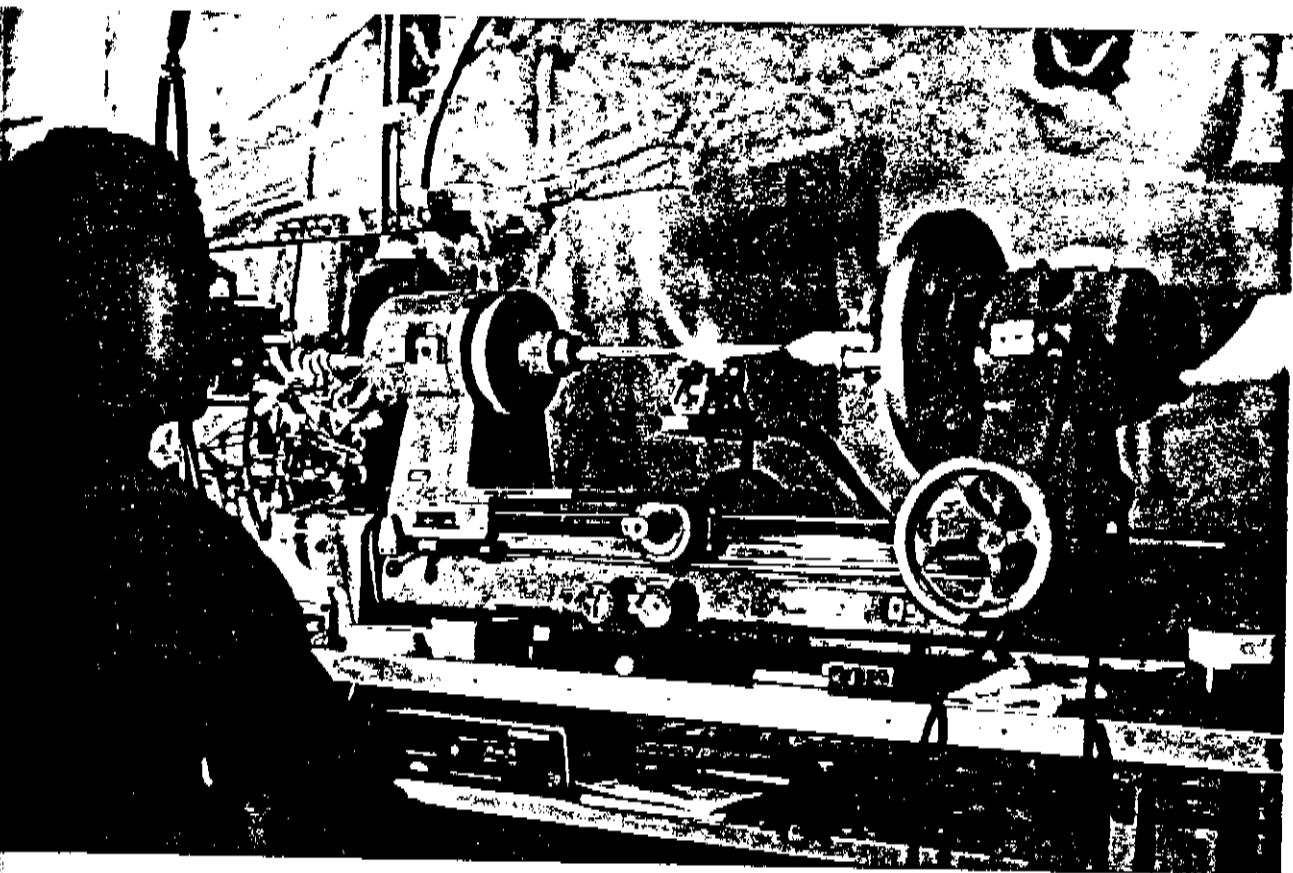


Fig.III.4 - Sistema de deposição química de vapores.

3.1.2) Condições Experimentais.

A fabricação da preforma obedecia sempre a uma mesma sequência. Primeiramente era ligado o sistema de aquecimento do banho de óleo e das tubulações, aproveitando-se para fazer sua limpeza pela passagem de um fluxo de oxigênio por seu interior. Em seguida eram ligados os controladores eletrônicos de fluxo visando sua estabilização. Carregávamos então a câmara de sublimação com uma quantidade suficiente de AlCl_3 com grau de pureza de 97% (geralmente em torno de 5,0 g), sendo introduzida no forno que começava, então, o seu aquecimento.

Quando todo o sistema estabilizava-se nas temperaturas desejadas, todos os fluxos de oxigênio para deposição eram ajustados nos valores pré-estabelecidos, arrastando os vapores de haletos que eram desviados para a exaustão.

Neste ponto, começava-se o pré-aquecimento do tubo substrato, já limpo e ajustado no torno, e com as velocidades de rotação (50 rpm) e translação do maçarico (2,5 mm/s para direita e 30,0 mm/s para esquerda) ajustados.

Os fluxos de hidrogênio (30 l/min) e oxigênio (09 l/min) que alimentavam o maçarico sofriam ligeiros reajustes durante a deposição, à medida que se faziam necessários.

Quando a temperatura de deposição era atingida (aproximadamente 1600°C), desviávamos os fluxos dos reagentes para o sistema de deposição e, ao completar a deposição do número de camadas desejado, procedíamos o colapsamento do tubo. Para isto, mantínhamos a mesma velocidade de rotação do tubo e alterávamos as velocidades de translação do maçarico (para 0,5 mm/s para

direito e 30,0 mm/r para esquerda), assim como os fluxos de hidrogênio (para 40 l/min) e de oxigênio (para 12 l/min), até completar o colapsamento.

3.1.3) Problemas Encontrados.

Diversos tipos de inomogeneidades foram observados em algumas preformas produzidas, o que passamos analisar :

a) Elipsamento da Preforma durante a Etapa de Colapsamento.

Se trabalhamos com um tubo substrato previamente elíptico para fazer a deposição de um material com baixa viscosidade, durante a etapa de colapso, a elipsidade inicial é enfatizada, sendo o colapso mais rápido e ditado pelo material de menor viscosidade [17]. Esta deve ter sido a causa do elipsamento de algumas preformas, como a mostrada na figura III.5 . Esta inomogeneidade possivelmente é evitada se tomamos cuidados especiais para confeccionar preformas com este tipo de vidro, como por exemplo a seleção de tubos substratos de boa qualidade e controle da pressão dentro do tubo no momento da deposição e colapsamento.

b) Trincas no Núcleo.

As figuras III.6 e III.7 mostram trincas no núcleo da preforma, que apareciam quando certas regiões do vidro depositar

do assumiam concentrações de dopantes muito elevadas, devido às perturbações acidentais nas condições de deposição.

Este fenômeno já foi observado para fibras dopadas com altas concentrações de germânia e se deve à alta diferença entre os coeficientes de expansão térmica do núcleo e da casca.

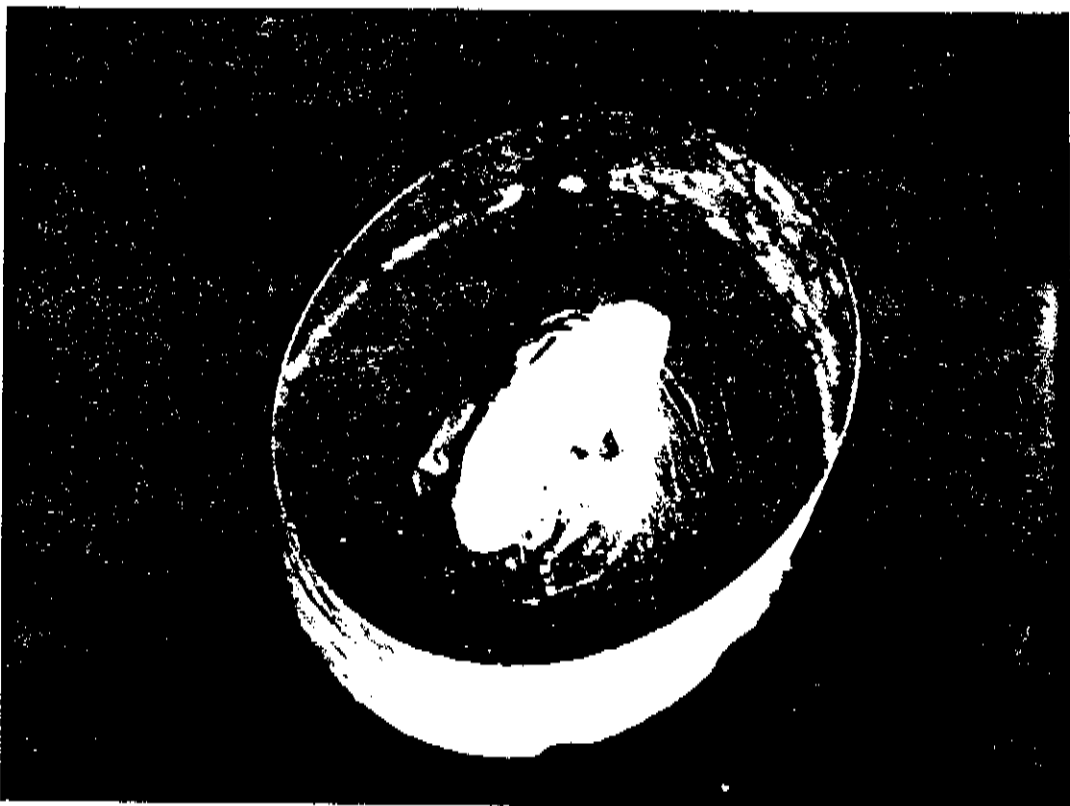
c) Separação de Fase no Vidro Depositado.

Algumas preformas mostraram uma tendência mais pronunciada à separação de fase, que ocorria durante o resfriamento nas etapas de sinterização e colapsamento, notadamente aquelas preformas com concentrações superiores a 6% molar de alumina. Esta separação de fase pode ser revertida com um tratamento térmico (resfriamento rápido), efetuado logo após concluir o colapsamento.

As figuras III.8 e III.9 ilustram este fenômeno e na figura III.10 vemos o aspecto micrográfico da separação de fase. Nesta fotografia, com aumento de 50X, não foi possível visualizar qualquer estrutura, já que é necessário um aumento da ordem de 20000X para termos tal resolução.

d) Bolhas.

A presença de bolhas, que aparecem principalmente na interface núcleo-casca, foi raramente observada. Efeito semelhante foi observado em preformas com dopagem de GeO_2 e P205, sendo que uma das causas deste fenômeno é a contaminação com água veiculada pelo agente higroscópico P205 [17].



.III.5 - Elipsamento de uma preforma com dopagem de alumina.

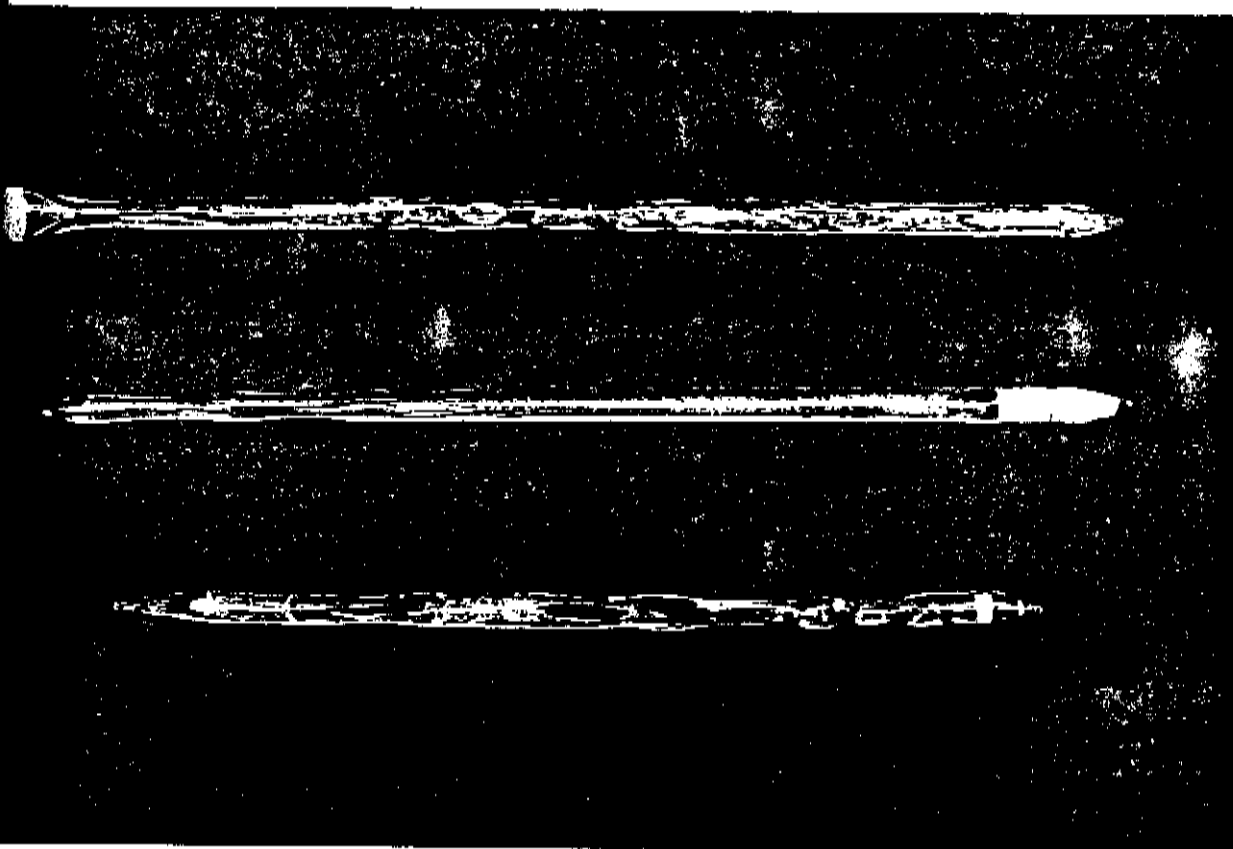


Fig.III.6 - Preformas com trincas no núcleo.

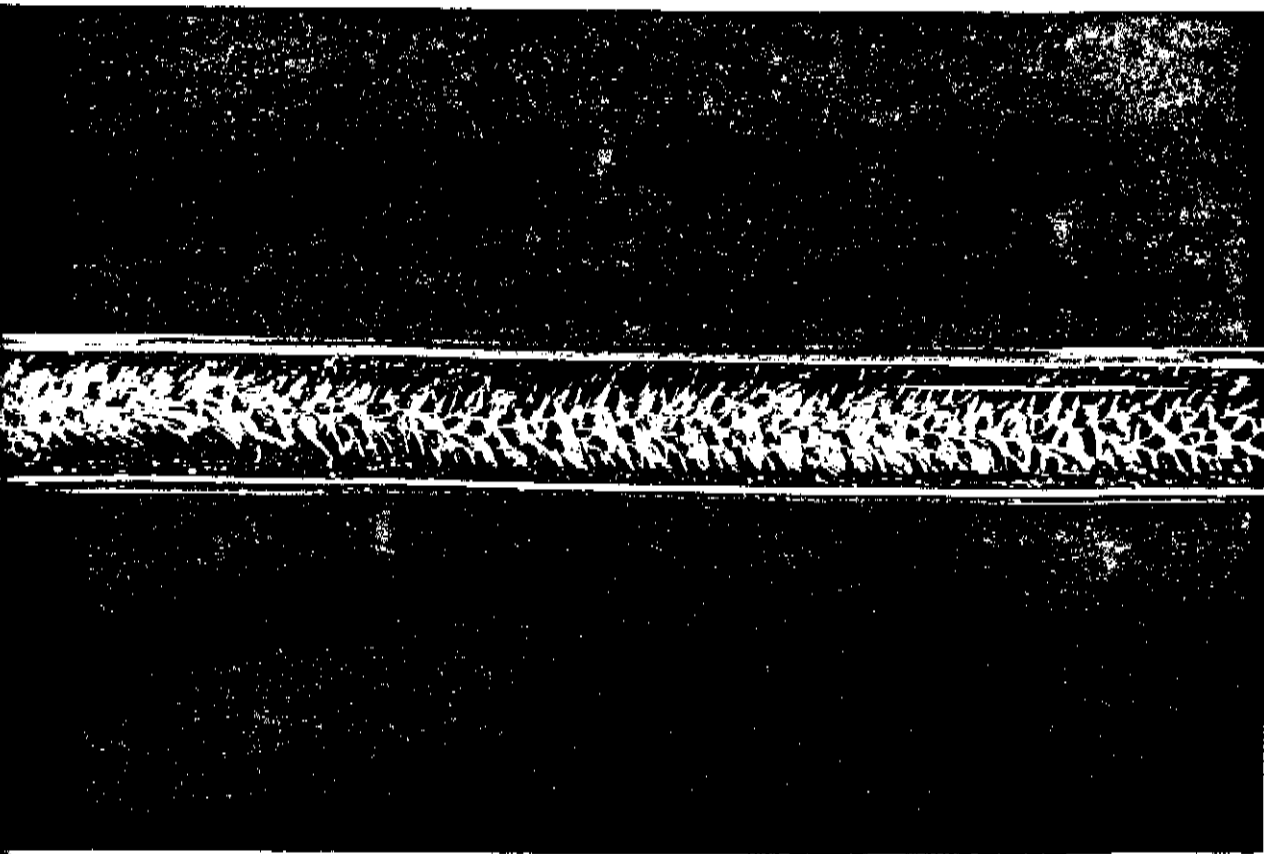


Fig.III.7 - Núcleo com trincas.

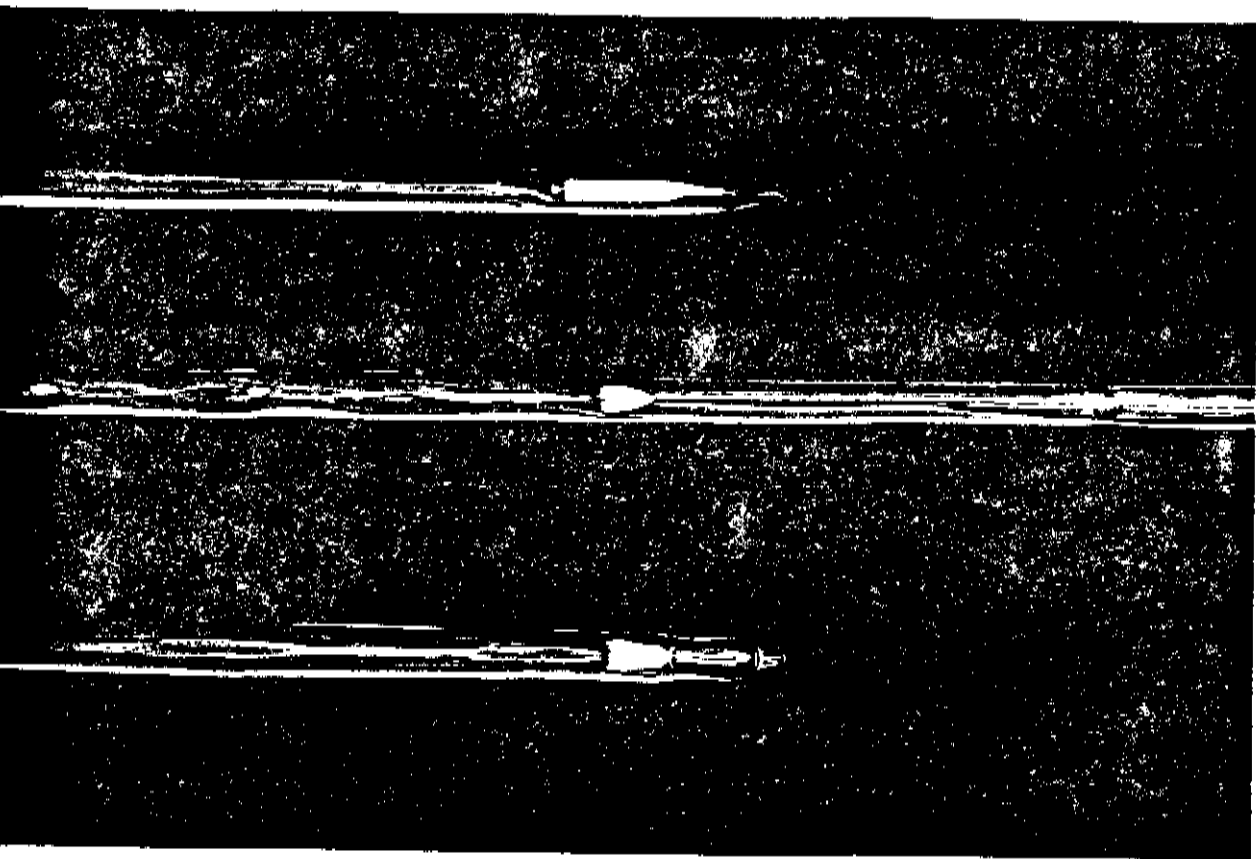


Fig.111.8 - Separação de fase no núcleo de algumas preformas.

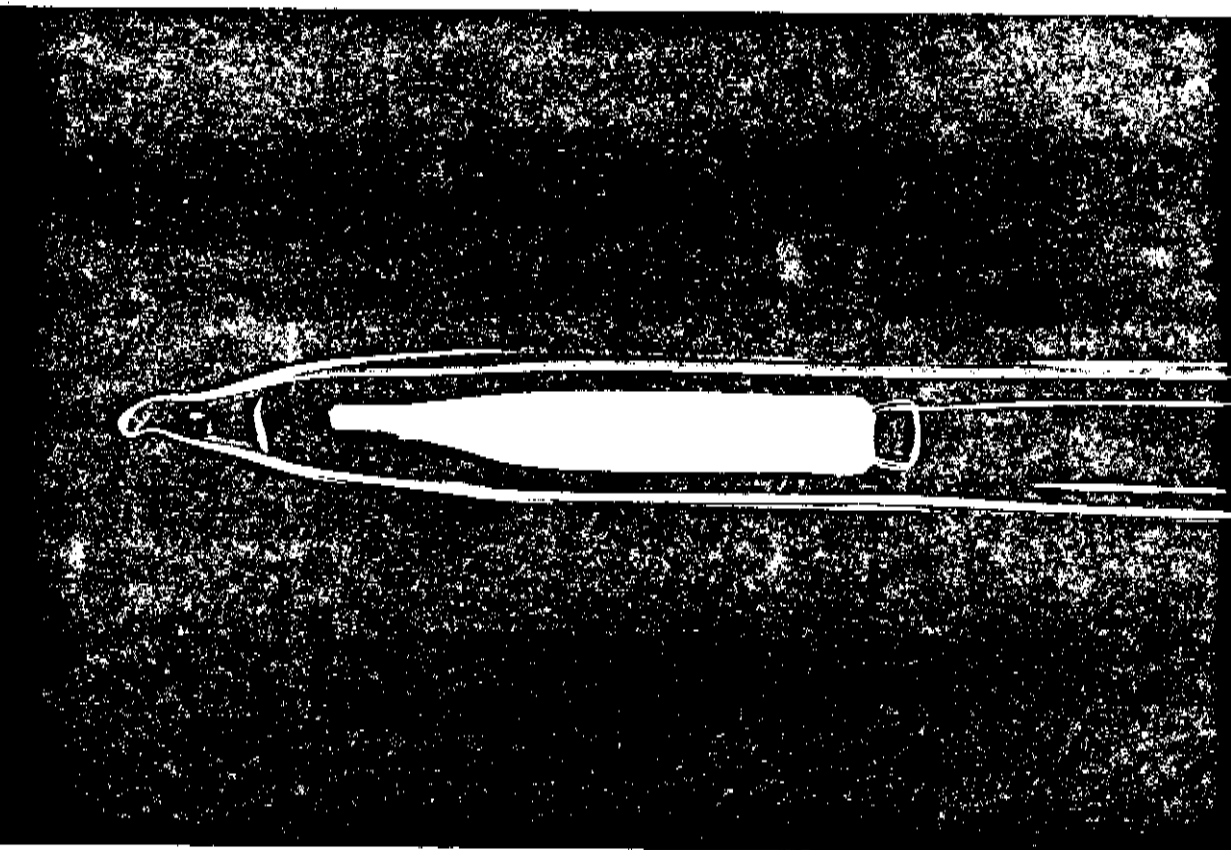


Fig.III.9 - Separação de fase no núcleo de uma preforma.



Separação de Fase no canto
superior esquerdo.

Fig.III.10 - Aspecto micrográfico da separação de fase;
(aumento de 50X).

3.2) O Puxamento das Fibras.

O puxamento das fibras é feito com um forno de grafite em montagem adequada, cuja descrição é feita no Apêndice I. Este puxamento se dá a temperaturas acima de 1900°C com taxa de resfriamento ainda mais rápida que as etapas de produção da preforma (da ordem de -7500°C/s) [17].

3.2.1) Montagem Experimental.

Foi usada uma torre de puxamento da CAFO (Coordenação da Área de Fibras Ópticas do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás), descrita no Apêndice II.

3.2.2) Condições experimentais.

Foram usadas condições de puxamento idênticas às usadas para vidros com dopagem clássica : $T_p = 1900^{\circ}\text{C}$ (temperatura de puxamento) , $v_p = 20 \text{ m/min}$ (velocidade de puxamento) , $d = 125 \text{ microns}$ (diâmetro da fibra) e revestimento de acrilato.

3.2.3) Problemas Encontrados.

O puxamento das fibras a partir de preformas dopadas com alumina não apresentou nenhum problema novo, tendo transcorrido dentro dos padrões normais.

3.3) Caracterização óptica das Preformas e Fibras Produzidas.

3.3.1) Medida do Perfil de Índice de Refração das Preformas Produzidas.

O aparelho que utilizamos para medir o perfil de índice de refração das preformas produzidas foi o "P101 Preform Analyzer" da York Technology que calcula o perfil de índice de refração pela deflexão de feixe luminoso.

As figuras III.11 a III.17 mostram os perfis de índice de refração obtidos para as preformas que foram posteriormente puxadas em fibras ópticas.

TELEBRAS

PREFORMA # PAS 25

PERFIL DE INDICE

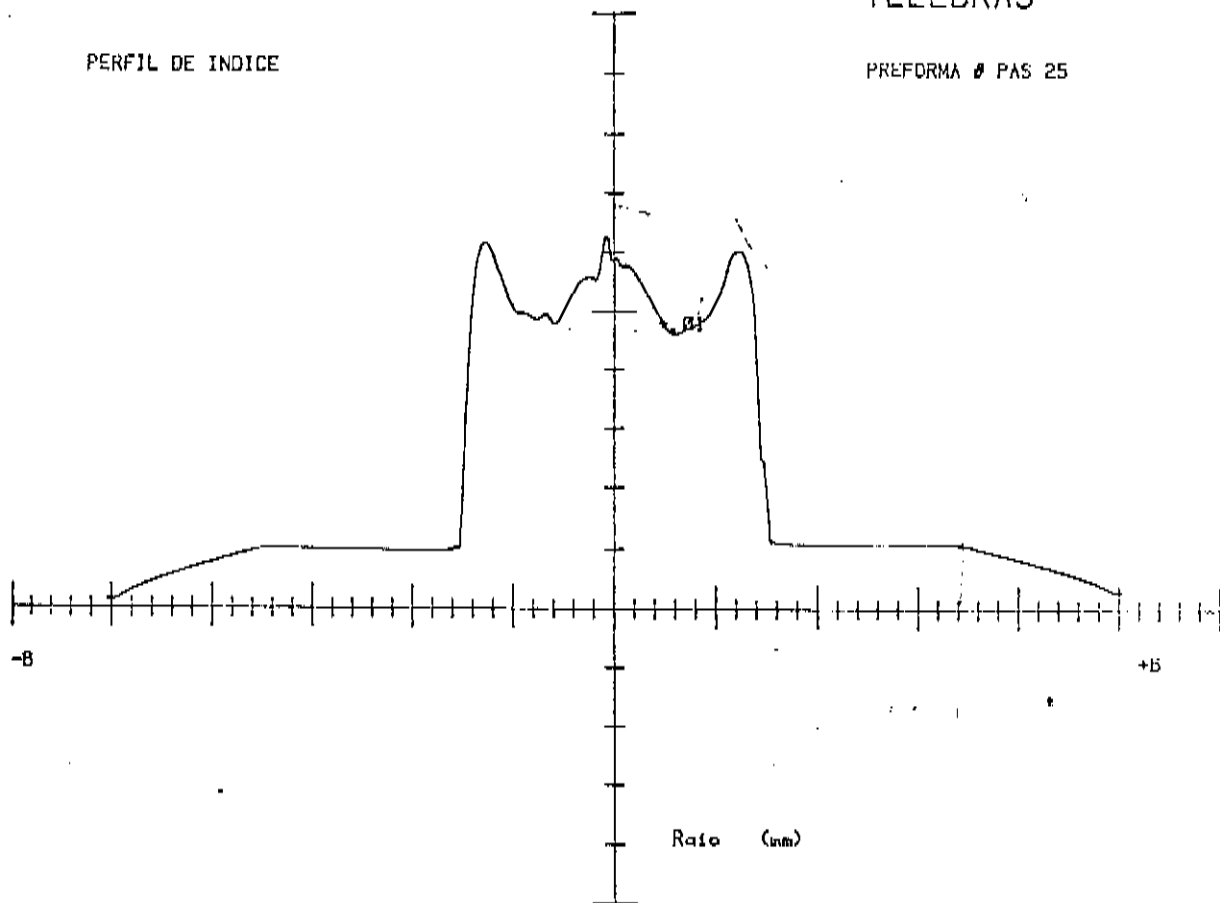


Fig.III.11 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-25
(4,0% molar de Al_2O_3 e 1,0% molar de P_2O_5).

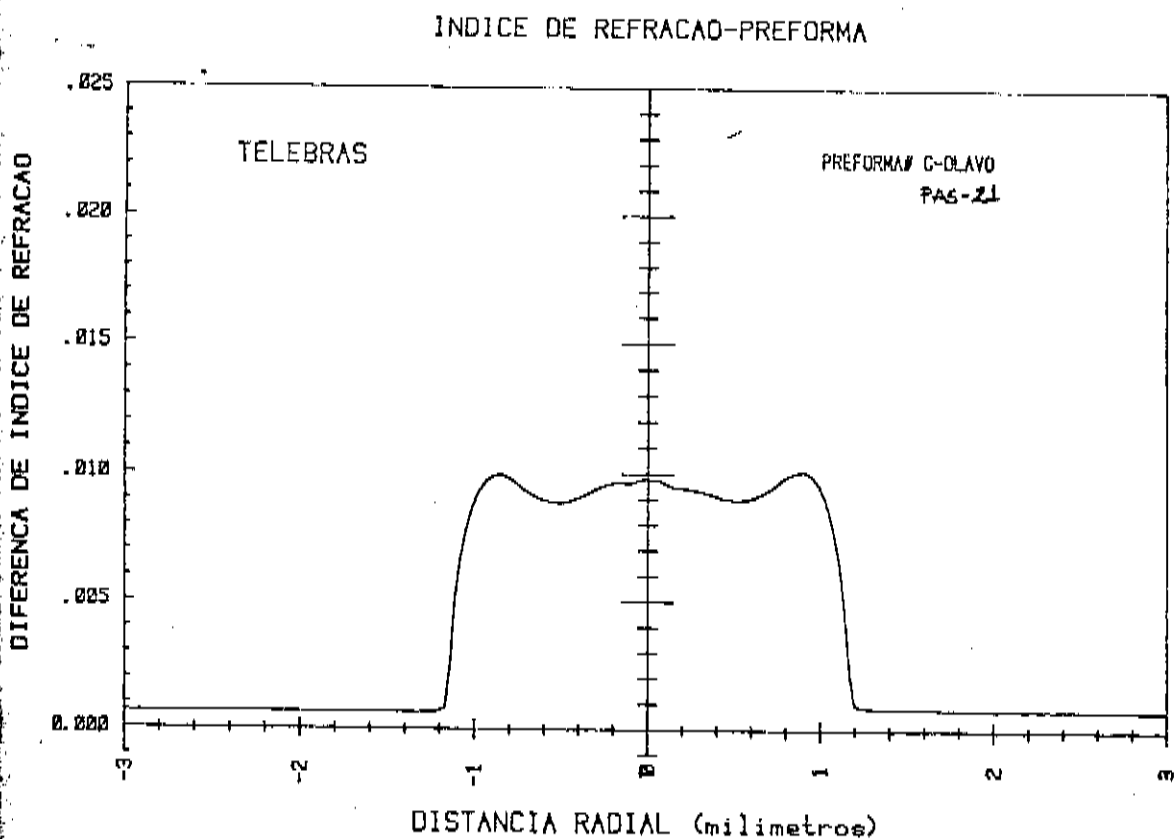


Fig.111.12 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-21
(04,5% molar de Al_2O_3 e 0,5% molar de P2O5).

PERFIL DE INDICE

TELEBRAS

PREFORMA # PAS-30

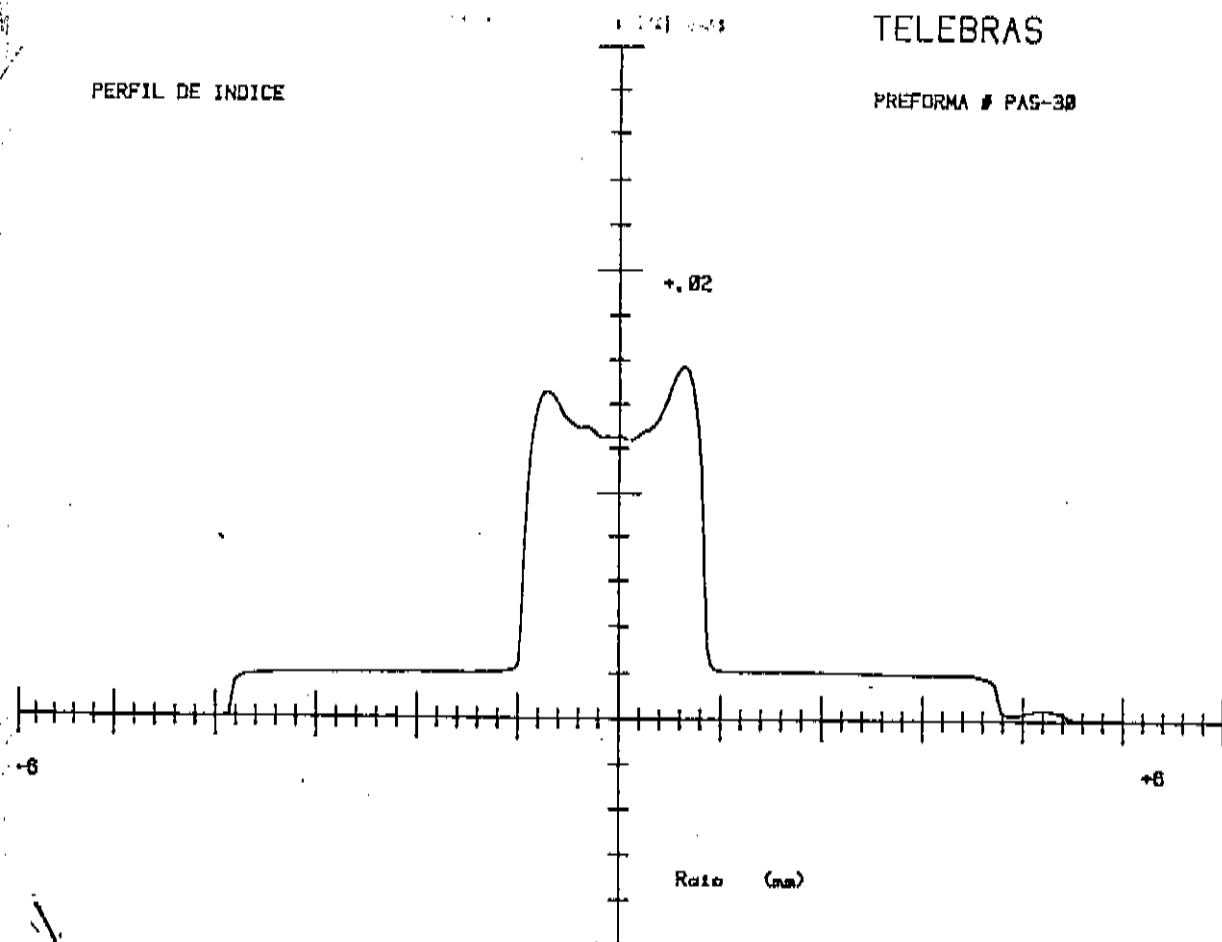


Fig.III.13 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-30
(6,0% molar de Al_2O_3 e 0,5% molar de P2O5).

INDICE DE REFRAÇÃO-PREFORMA

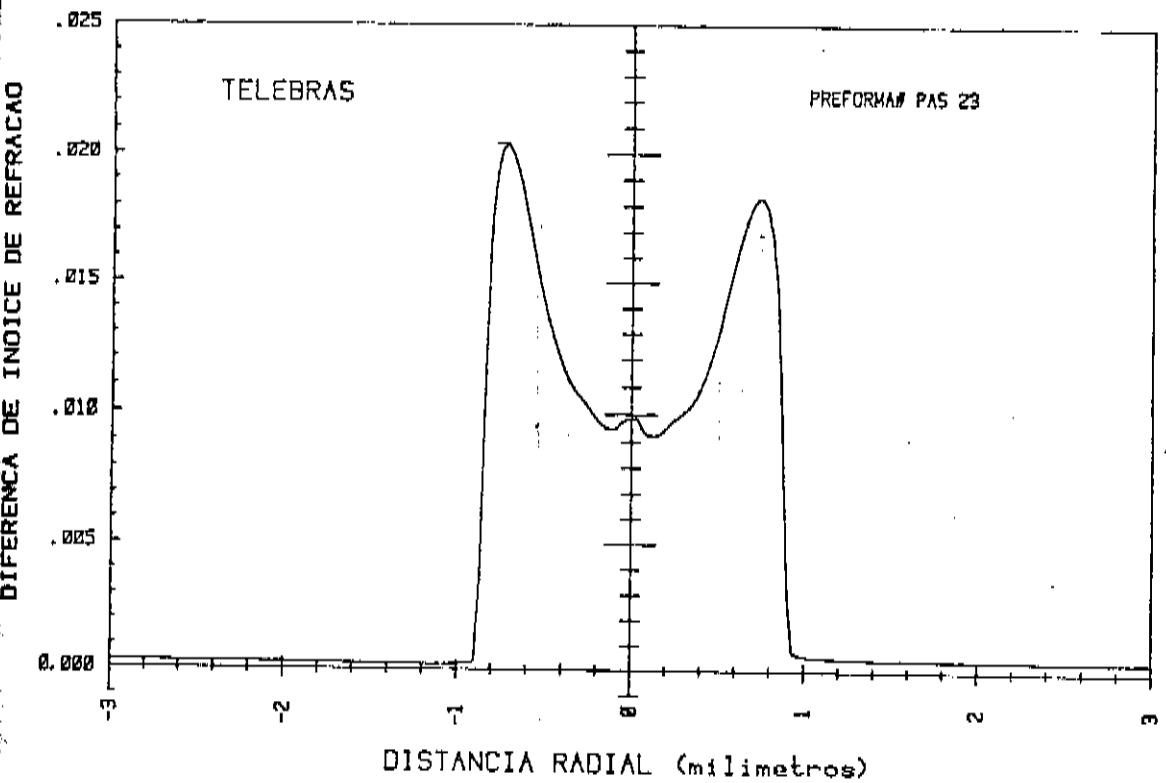


Fig.III.14 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-23
(07,0% molar de Al_2O_3 e 1,0% molar de P_2O_5).

TELEBRAS

PERFIL DE INDICE

PREFORMA # PAS-29

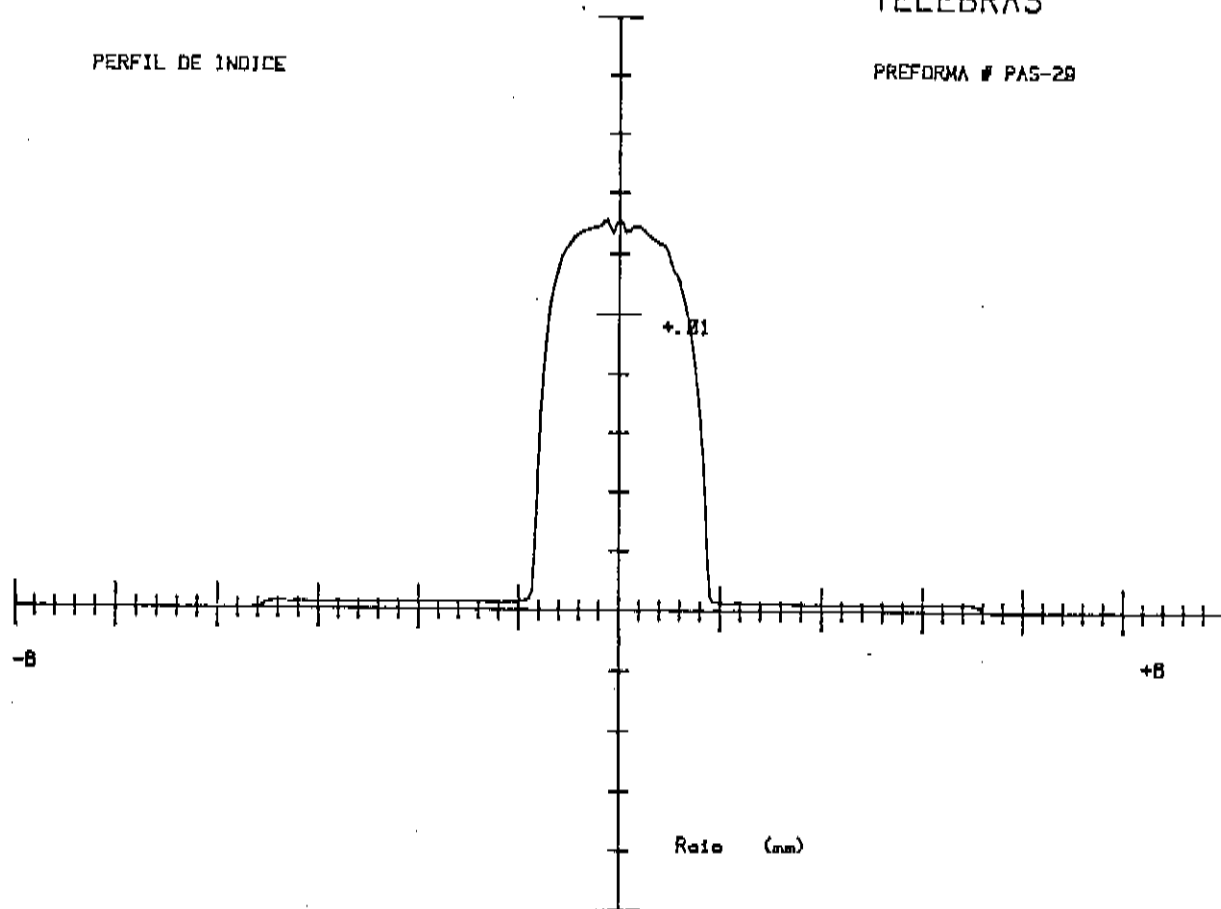


Fig.III.15 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-29
(6,0% molar de Al_2O_3 e 1,0% molar de P_2O_5).

TELEBRAS

PREFORMA # PAS-28

PERFIL DE INDICE

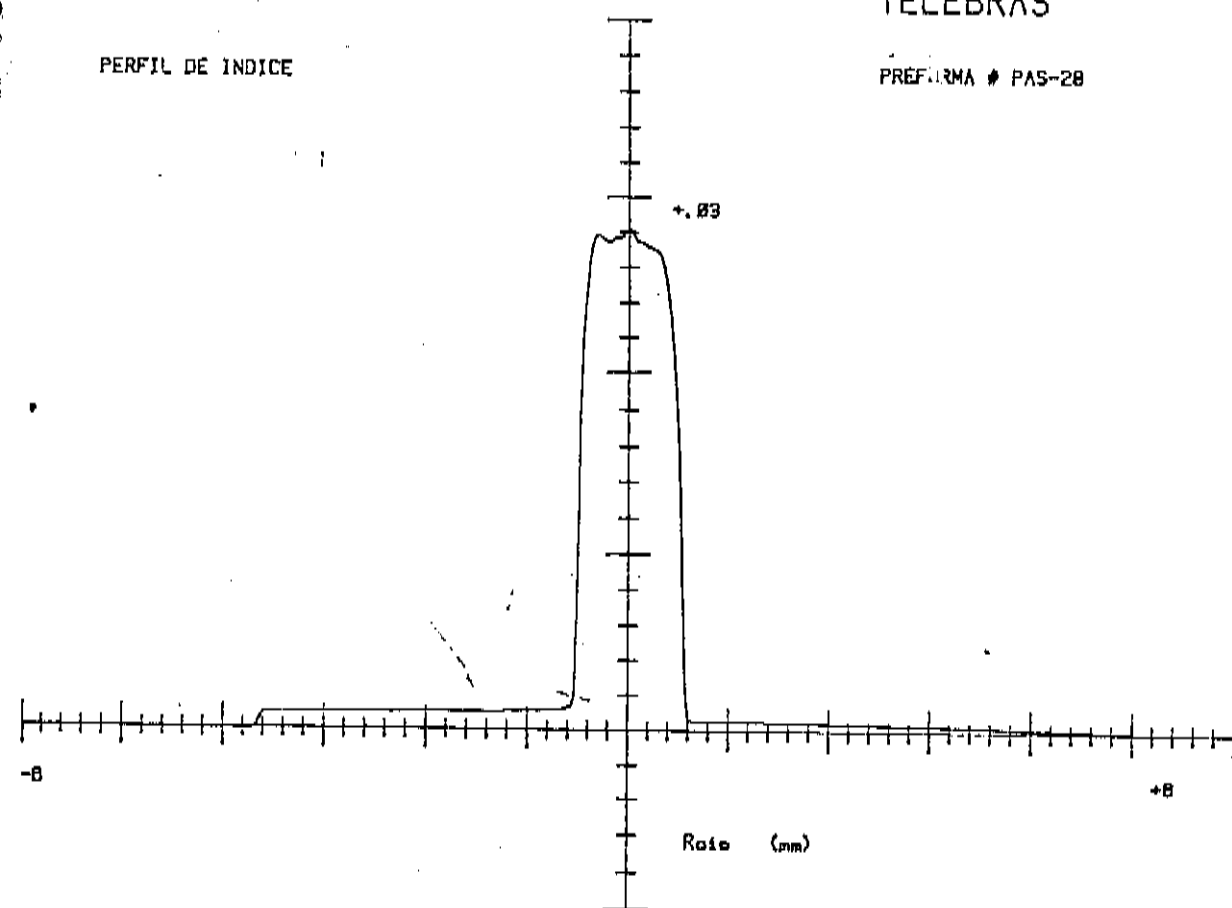


Fig.111.16 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-28
(14,0% molar de Al_2O_3 e 0,5% molar de P_2O_5).

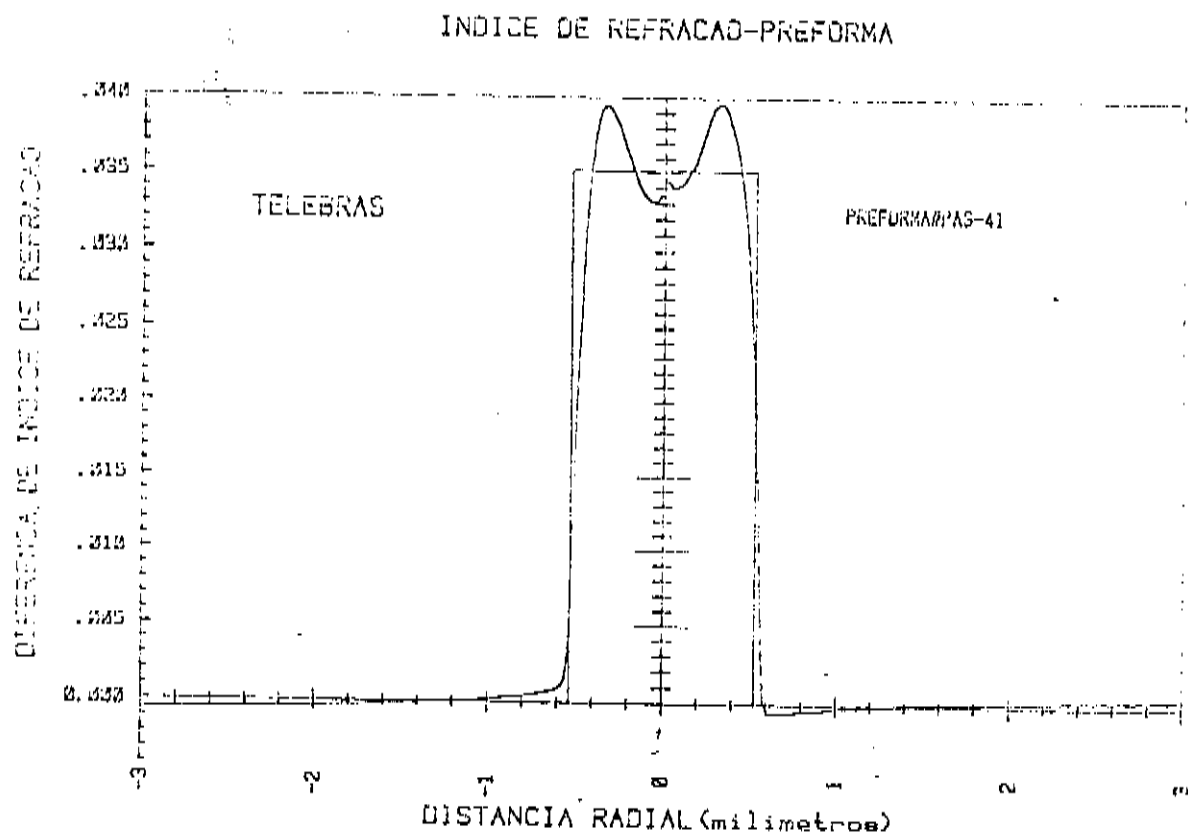


Fig.III.17 - Perfil de índice de refração da preforma PAS-41
(18,0% molar de Al_2O_3 e 0,0% molar de P_2O_5).

Nossa intenção foi produzir preformas com perfis de índice de refração tipo degrau que nos garantissem uma composição uniforme na dopagem do núcleo. Devido a dificuldades de controle das condições de deposição não pudemos produzir perfis muito bem definidos, embora na maioria das vezes tenham se aproximado bastante do ideal, ficando ainda mais próximos dele do que a maioria das preformas dopadas com GeO_2 .

O "dip" central, ou melhor, a depressão central no perfil de índice de refração, que se deve à evaporação de parte do dopante, para preformas com dopagem clássica, não foi observado em nenhuma preforma dopada com alumina.

Algumas preformas apresentaram um falso dip central, como podemos ver nas figuras III.12, III.16 e III.17. Tais depressões, no entanto, se devem às já mencionadas dificuldades de controle de deposição.

3.3.2) Análise da Secção Transversal das Fibras ópticas por Microscopia óptica.

Utilizamos um microscópio Olympus IM para a análise da secção transversal das fibras ópticas puxadas e o resultado pode ser visto nas fotomicrografias ilustradas nas figuras III.18 a III.24, onde podemos notar um ligeiro elipsamento do núcleo de algumas fibras.

Não constatamos a presença de qualquer tipo de granulação dentro do alcance do microscópio (com aumentos de até 1000X)

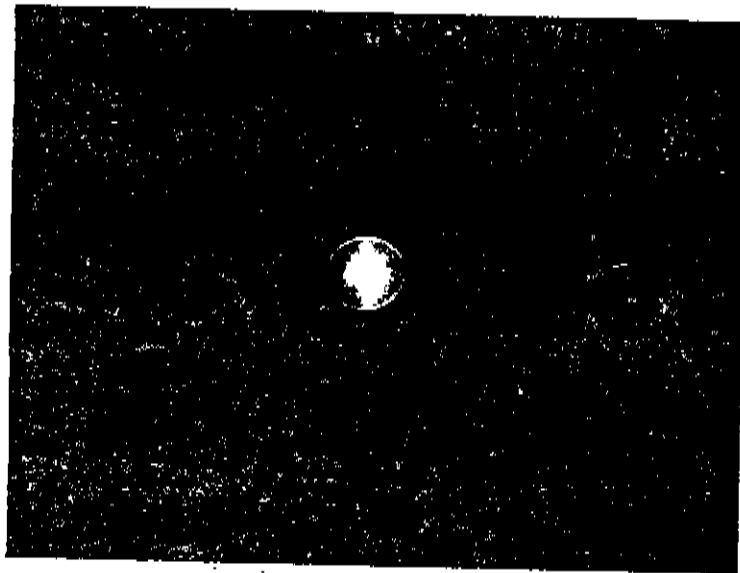


Fig.III.18 - Fotomicrografia da secção transversal da fibra PAS-21 (aumento de 400X).



Fig.III.19 - Fotomicrografia da secção transversal da fibra PAS-23 (aumento de 400X).

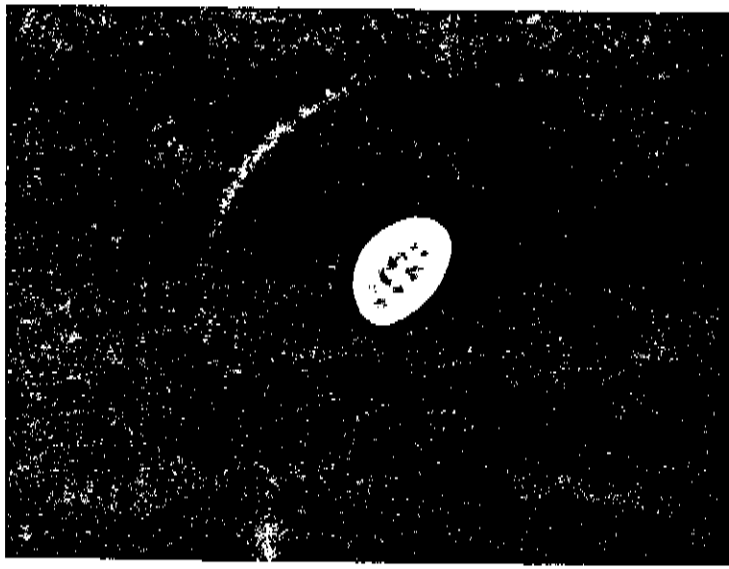


Fig.III.20 - Fotomicrografia da secção transversal da fibra PAS-25 (aumento de 400X).

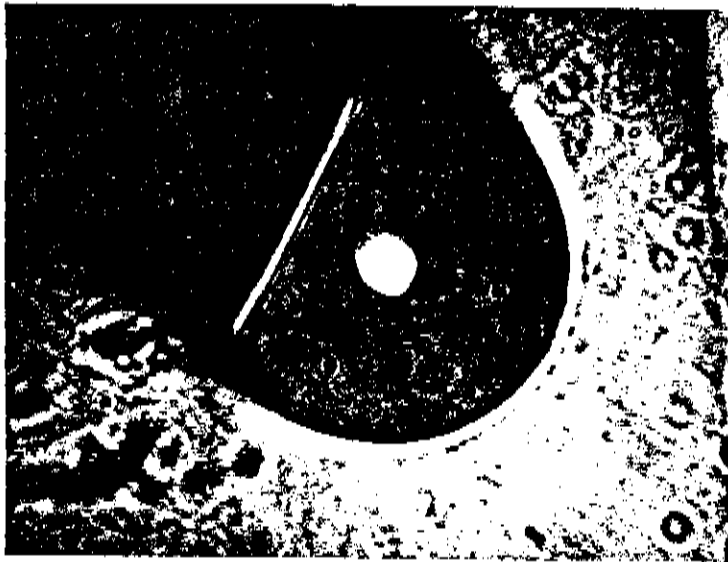


Fig.III.21 - Fotomicrografia da secção transversal da fibra PAS-28 (aumento de 400X).

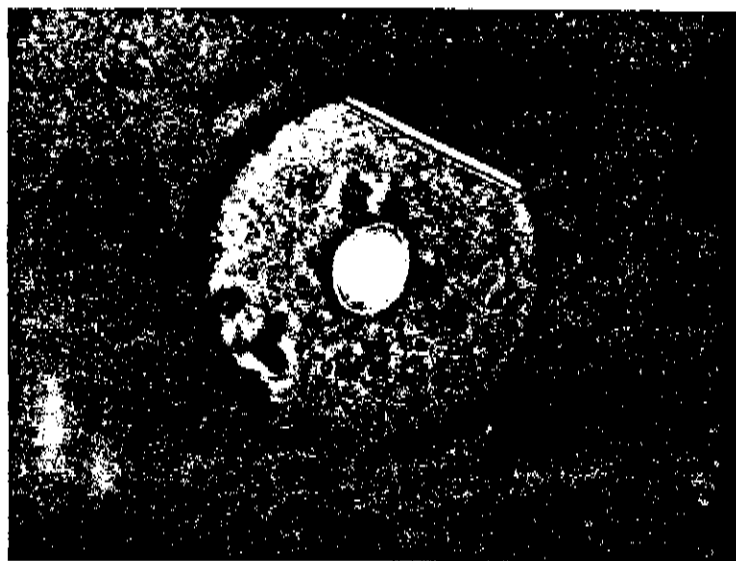


Fig.III.22 - Fotomicrografia da secção transversal da fibra PAS-29 (aumento de 400X).

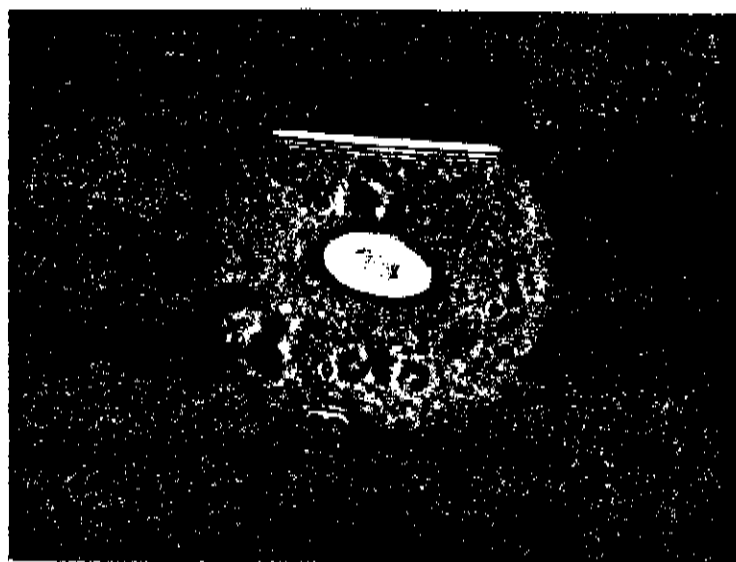


Fig.III.23 - Fotomicrografia da secção transversal da fibra PAS-30 (aumento de 400X).

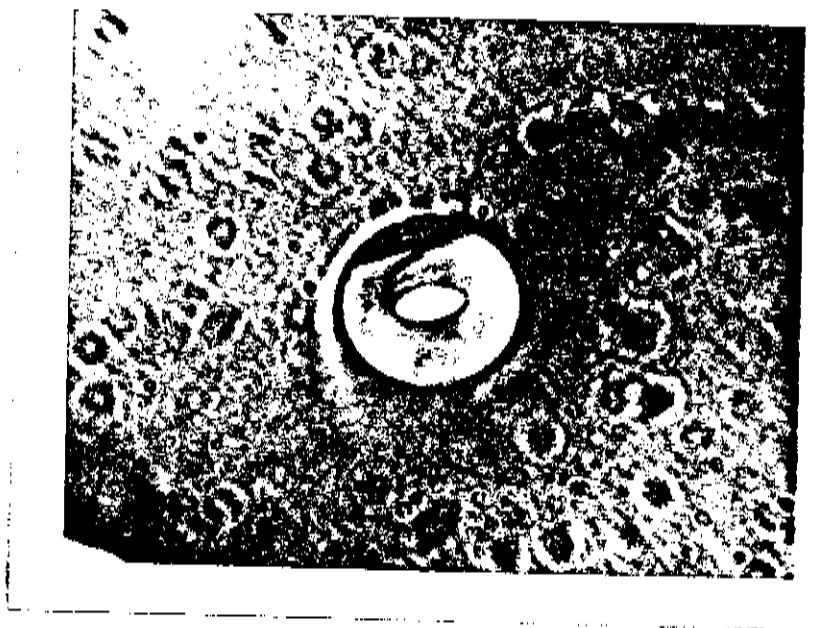


Fig.111.24 - Fotomicrografia da secção transversal
da fibra PAS-41 (aumento de 200X).

A análise química do vidro depositado foi feita a partir de micropartículas do vidro que não foram depositadas no tubo substrato e foram coletadas na parte anterior do sistema de exaustão. Os teores de Al_2O_3 foram estimados pelo método de Absorção Atômica e os teores de P_2O_5 , pelo método de Colorimetria. Ambos foram executados pelo Laboratório de Ensaios de Materiais do CPqD-Telebrás. Por outro lado podemos também estimar a composição do vidro depositado através do aumento do índice de refração da sílica pura com a adição dos dopantes. Os valores obtidos para ambos os métodos podem ser vistos na tabela III-1.

Tabela III-1

* Preforma	/	Calculado pelo n	/	Análise Química	/
* -----	/	(SiO_2) (Al_2O_3) (P_2O_5)	/	(SiO_2) (Al_2O_3) (P_2O_5)	*
* PAS-25	/	95,0 + 04,0 + 01,0	/	90,8 + 07,2 + 02,0	*
* PAS-21	/	95,0 + 04,5 + 00,5	/	95,1 + 04,4 + 00,5	*
* PAS-30	/	93,5 + 06,0 + 00,5	/	95,1 + 04,4 + 00,5	*
* PAS-23	/	92,0 + 07,0 + 01,0	/	87,5 + 10,0 + 02,5	*
* PAS-29	/	93,0 + 06,0 + 01,0	/	91,4 + 06,6 + 02,0	*
* PAS-28	/	85,5 + 14,0 + 00,5	/	91,9 + 06,8 + 01,3	*
* PAS-30	/	93,5 + 06,0 + 00,5	/	95,1 + 04,4 + 00,5	*
* PAS-41	/	82,0 + 18,0 + 00,0	/	91,4 + 08,4 + 00,2	*

onde os valores mostrados na tabela correspondem às porcentagens molares de SiO_2 , Al_2O_3 e P_2O_5 , respectivamente.

Como há uma discrepância razoável entre os valores obtidos pelos diferentes métodos, decidimos tomar como referência os resultados relacionados com as medidas de perfil de índice de refração (composição nominal), já que elas são feitas diretamente em cada preforma e a análise química utiliza-se de subprodutos da deposição do vidro.

3.3.4) Medida de Espalhamento de luz.

A análise da presença ou não de devitrificação nas fibras produzidas foi feita através da medida do espalhamento de luz, com o emprego de uma Esfera Integradora descrita por Ostermayer e Benson [18], cuja montagem é ilustrada na figura III.25 .

A superfície interna da esfera integradora é coberta por um material de alta reflectividade, o monóxido de magnésio, MgO . Usamos um fotodetector do tipo PIN-10D, fabricado por United Detector Technology, Inc. .

Para efetuarmos uma medida de espalhamento, primeiramente injetamos luz, com um determinado comprimento de onda pré-estabelecido, na extremidade anterior da fibra óptica, com o auxílio de uma lente convergente e montagem adequada, introduzindo, em seguida, a extremidade posterior da fibra na esfera integradora. Fazemos, então a leitura da voltagem de saída do fotodetector, $V(z_2)$, que está relacionada com a potência luminosa que sai pelo ponto z_2 (extremidade posterior da fibra). A fibra é então passada através da esfera até que a sua extremidade posterior saia pelo outro orifício da esfera, diametralmente oposto ao de entrada e medimos, então, a nova voltagem de saída do fotodetec-

tor, $V_{\text{esp}}(z_1, z_2)$, que está relacionada com a potência espalhada entre os pontos z_1 (entrada) e z_2 (saída). A seguir, cortamos a parte quer estava no interior da esfera para medirmos a potência de luz que passa pelo ponto z_1 , relacionada com $V(z_1)$. A atenuação por espalhamento pode ser derivada da expressão exata [16] e aproximada para nossas condições de contorno por :

$$\alpha_e = (10/(z_2 - z_1)) \log(P'(z_1)/(P'(z_1) - P_{\text{esp}}(z_1, z_2)))$$

onde $P'(z_1) = (P(z_1) + P(z_2))/2$.

Para obtermos um gráfico da atenuação por espalhamento em função do comprimento de onda, efetuamos o mesmo procedimento descrito acima para diversos comprimentos de onda diferentes. Tais gráficos podem ser vistos nas figuras III.26 a III.32 .

Para termos uma avaliação quanto à equivalência do método que utilizamos para medir o espalhamento de luz e o método comumente utilizado (cálculo do espalhamento através da curva de atenuação total), fizemos a medida de espalhamento de uma fibra com dopagem de germânia, previamente caracterizada pelo método convencional, que nos serve como referência para analisar as demais medidas de espalhamento.

O resultado obtido para a medida de espalhamento desta fibra esta ilustrado na figura III.33 .

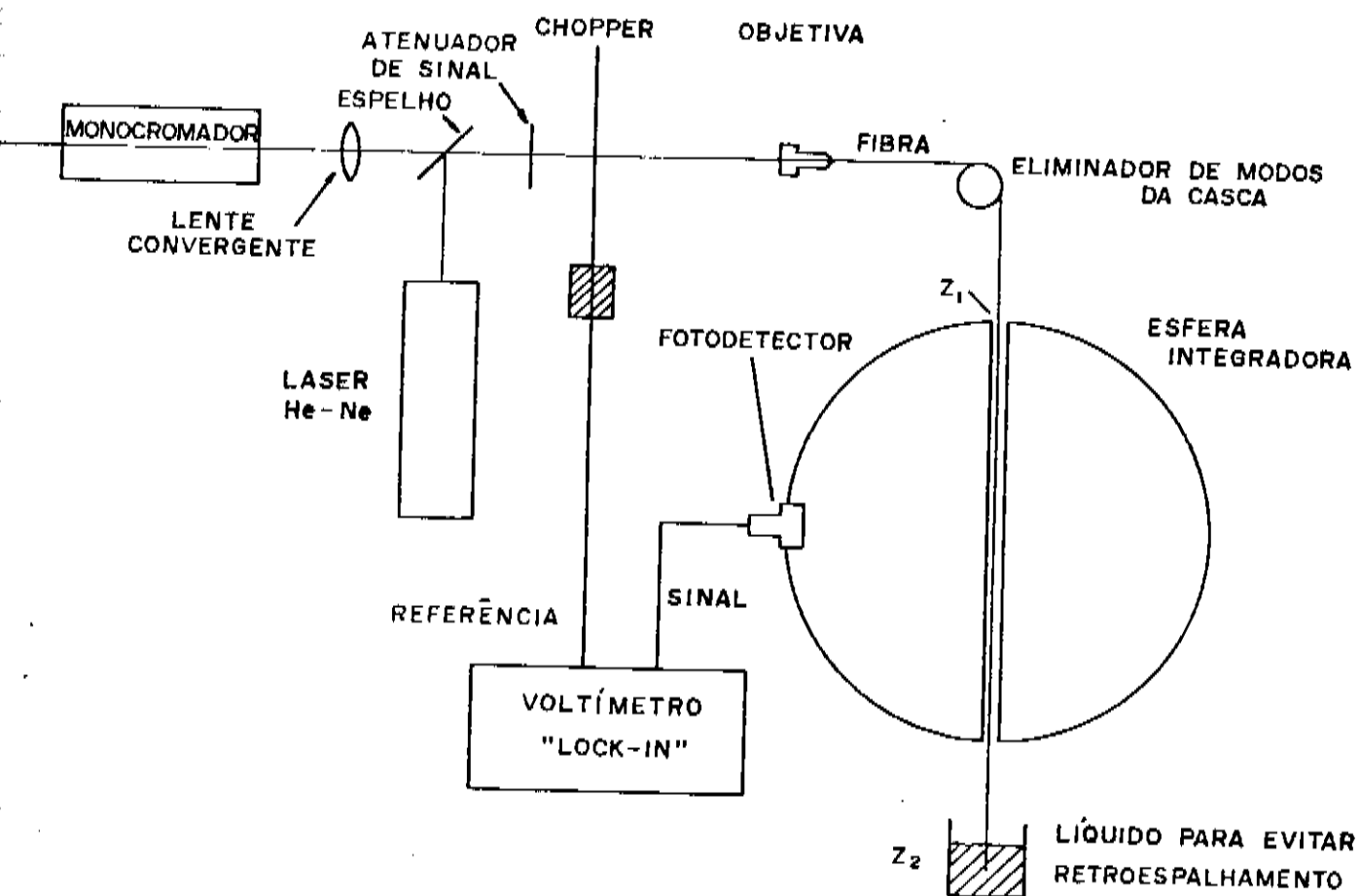


Fig.111.25 - Montagem com Esfera Integradora para medidas de espalhamento.

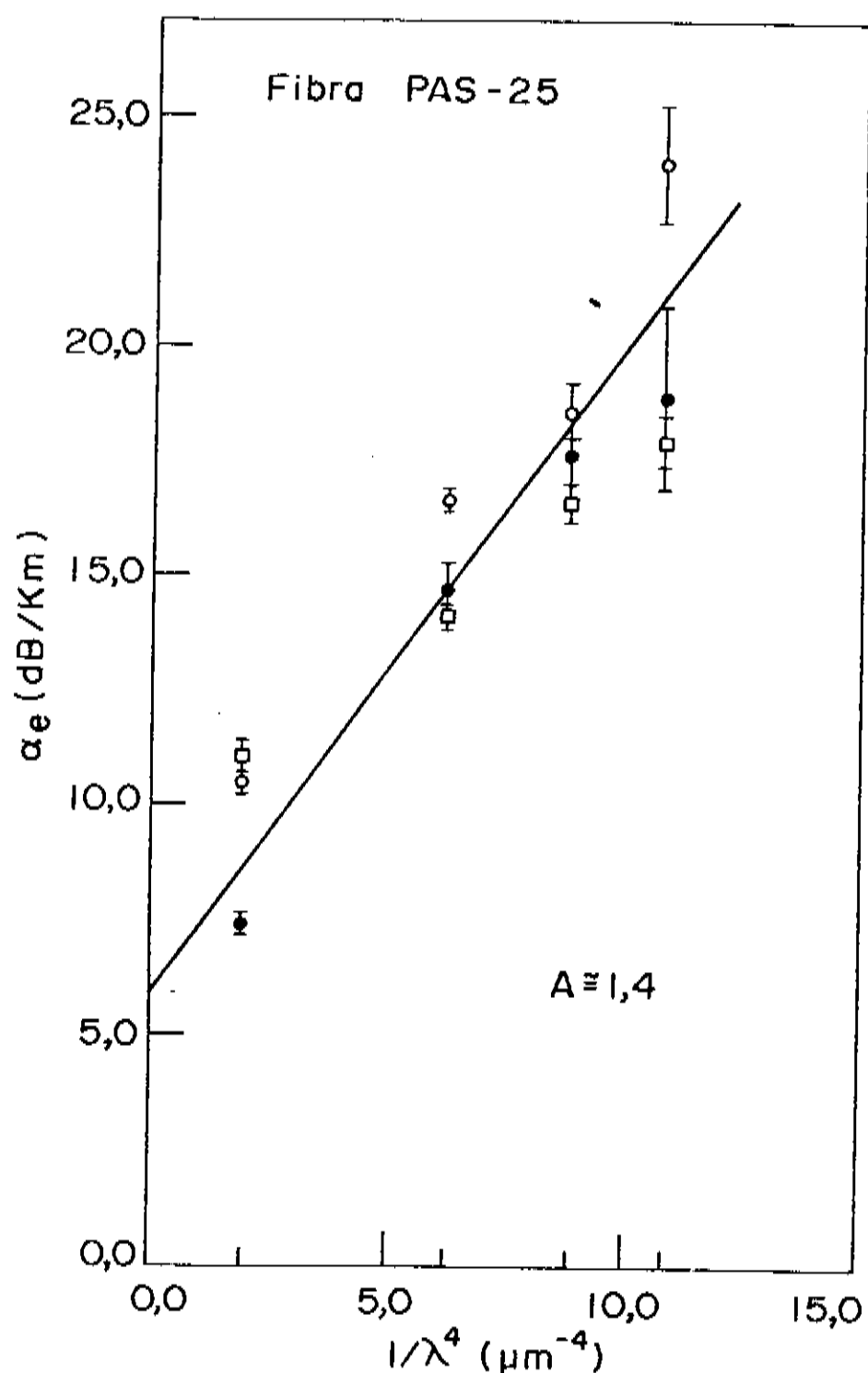


Fig. III.26 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-25.

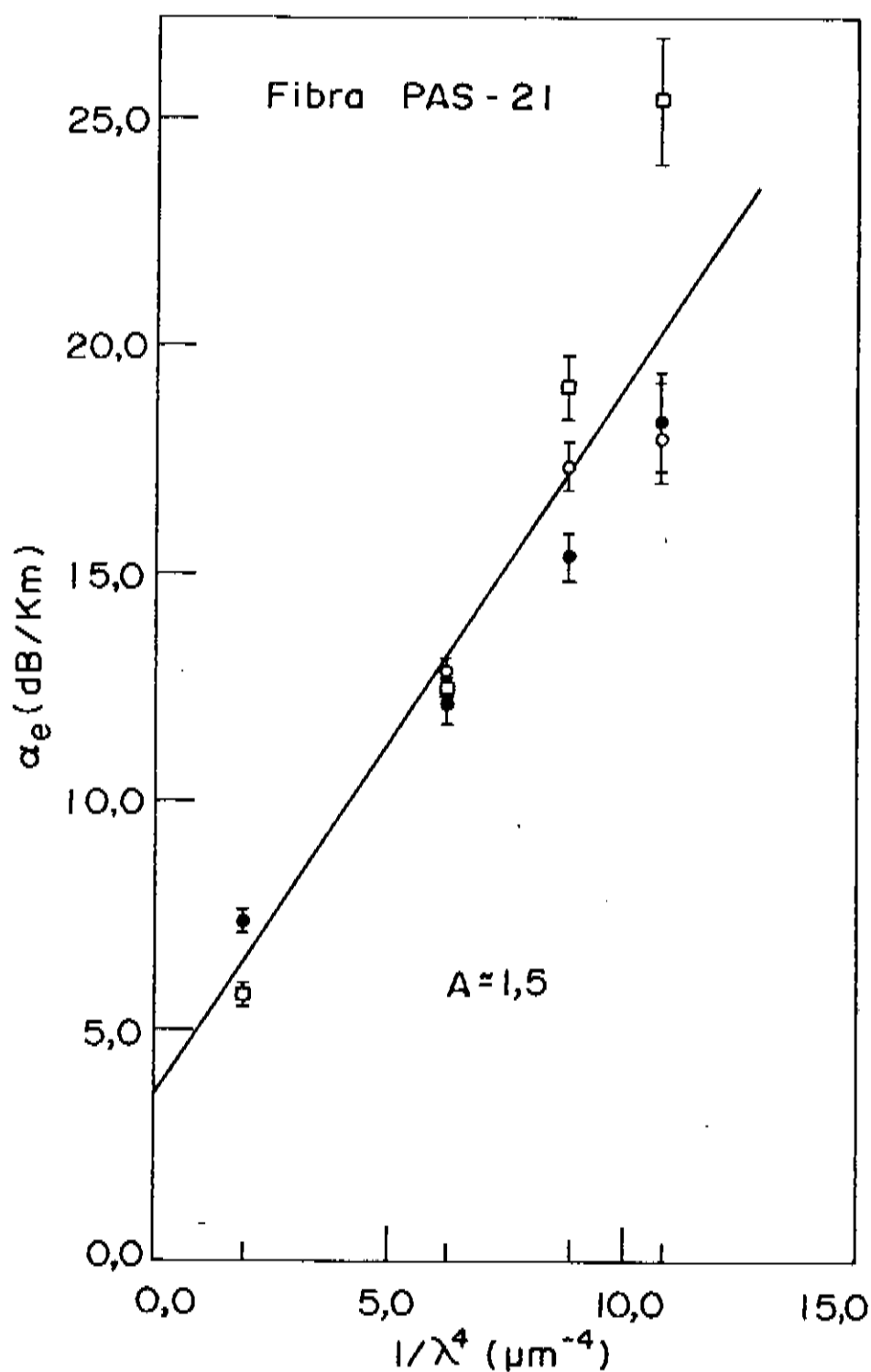


Fig.111.27 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-21.

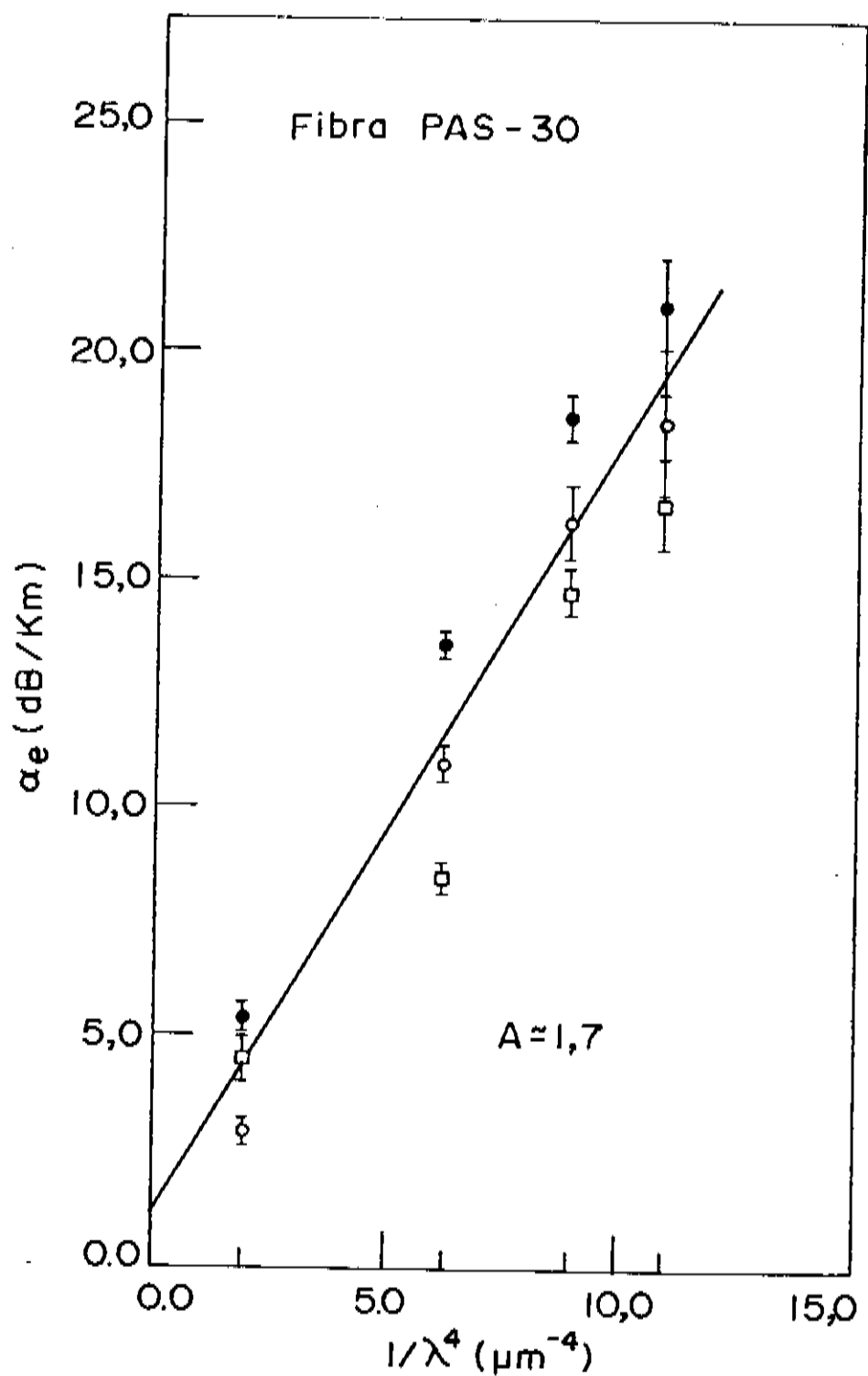


Fig.111.28 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-30.

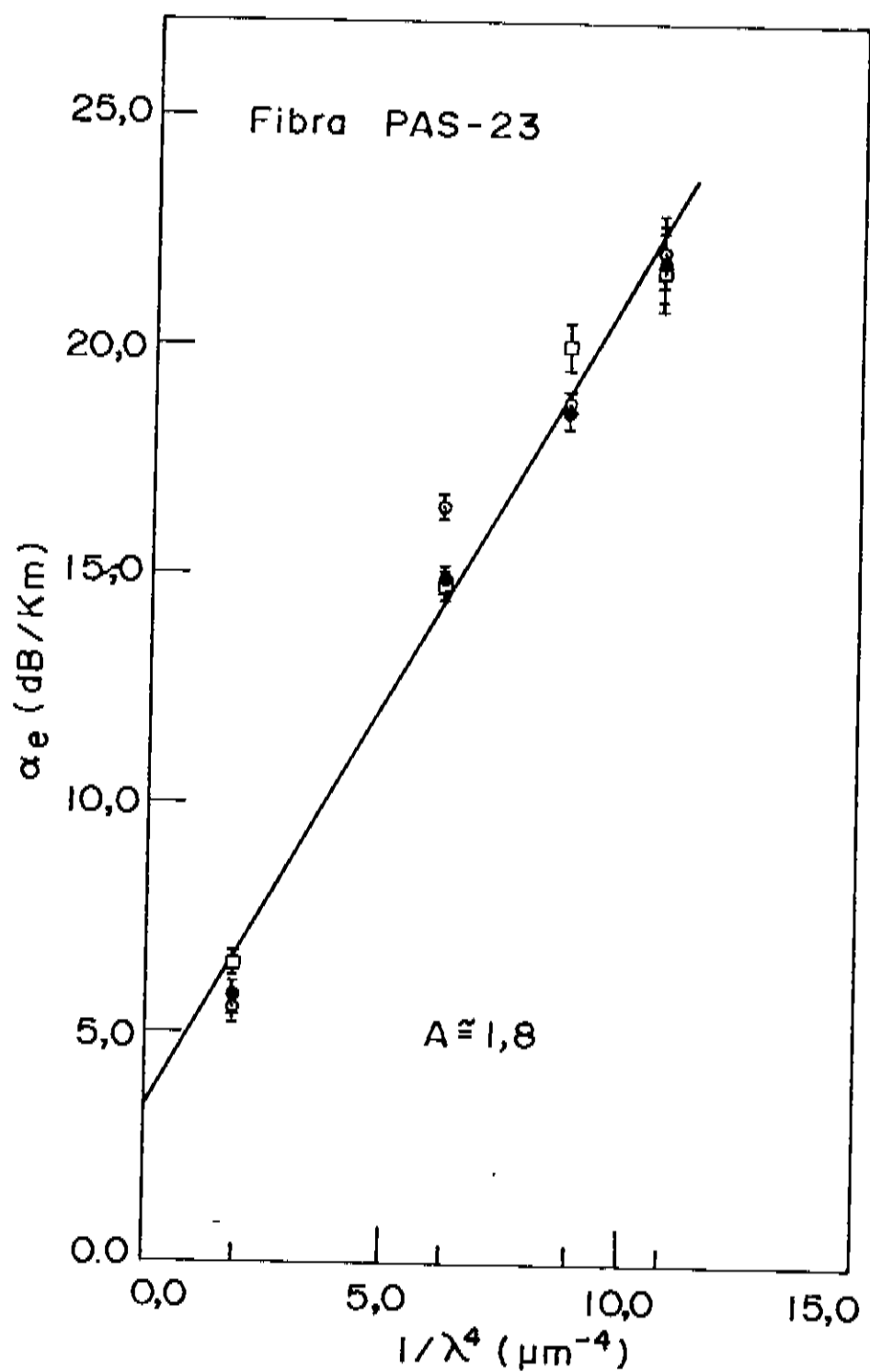


Fig.111.29 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-23.

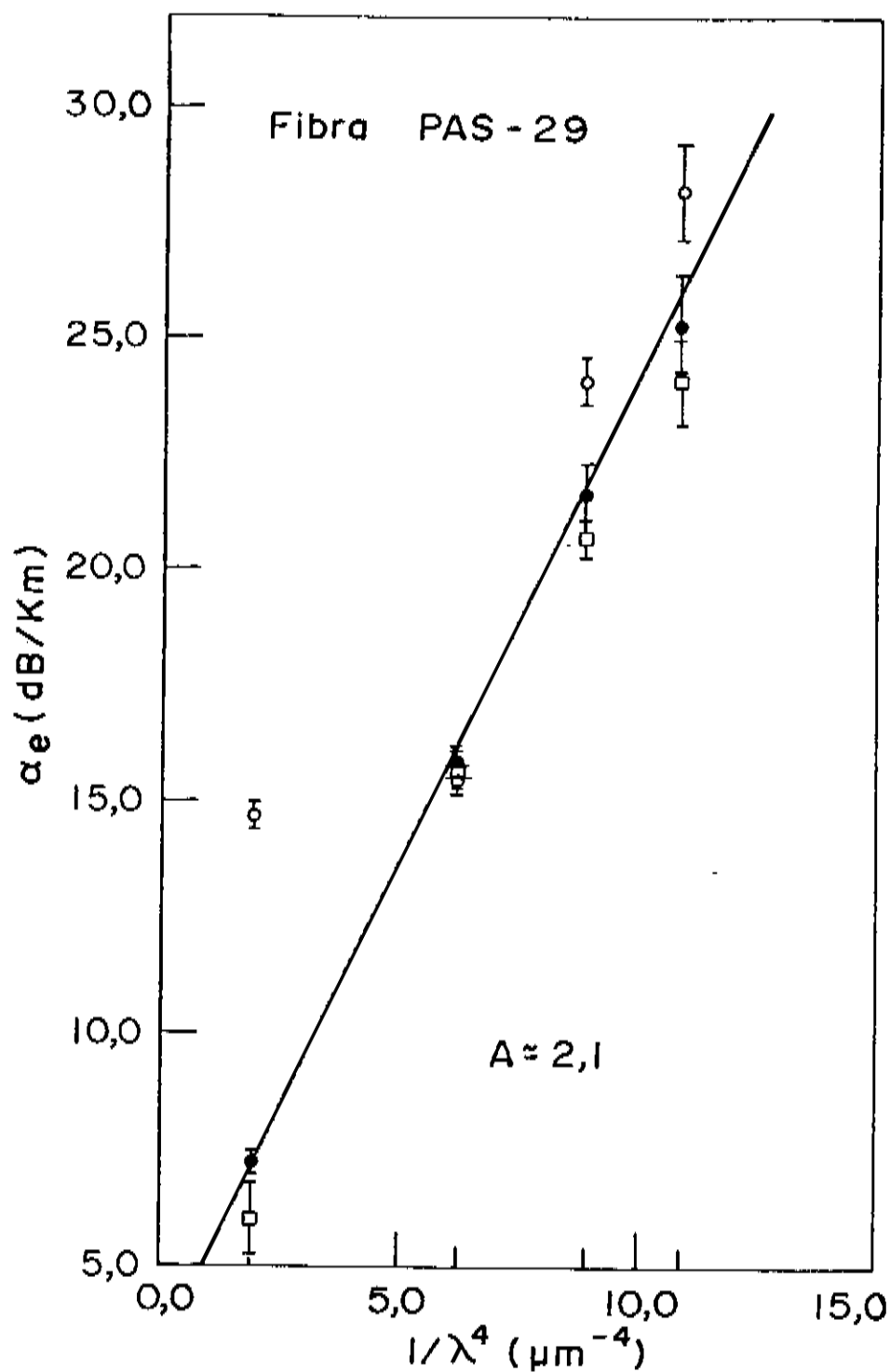


Fig.III.30 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-29.

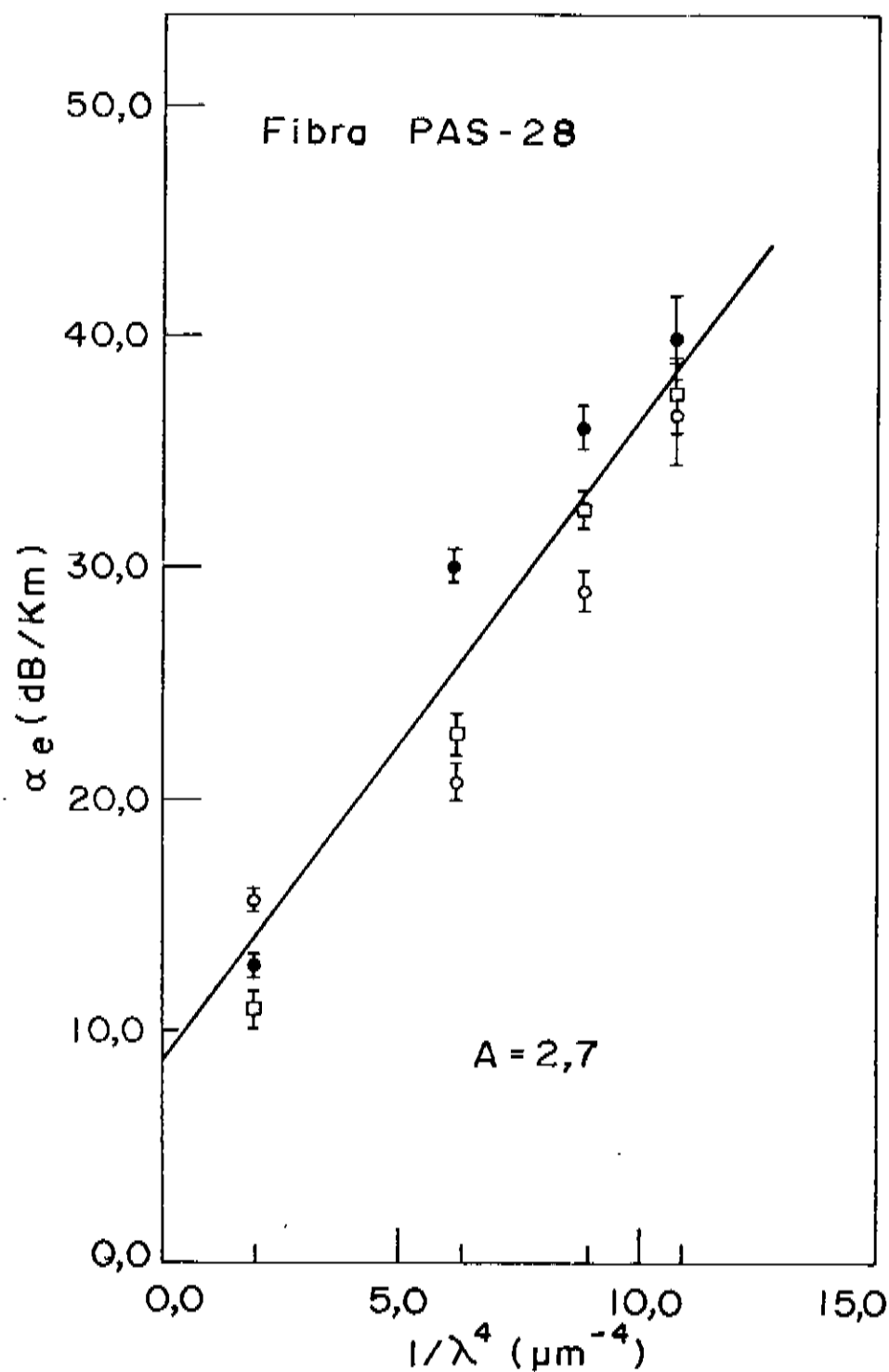


Fig.111.31 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-28.

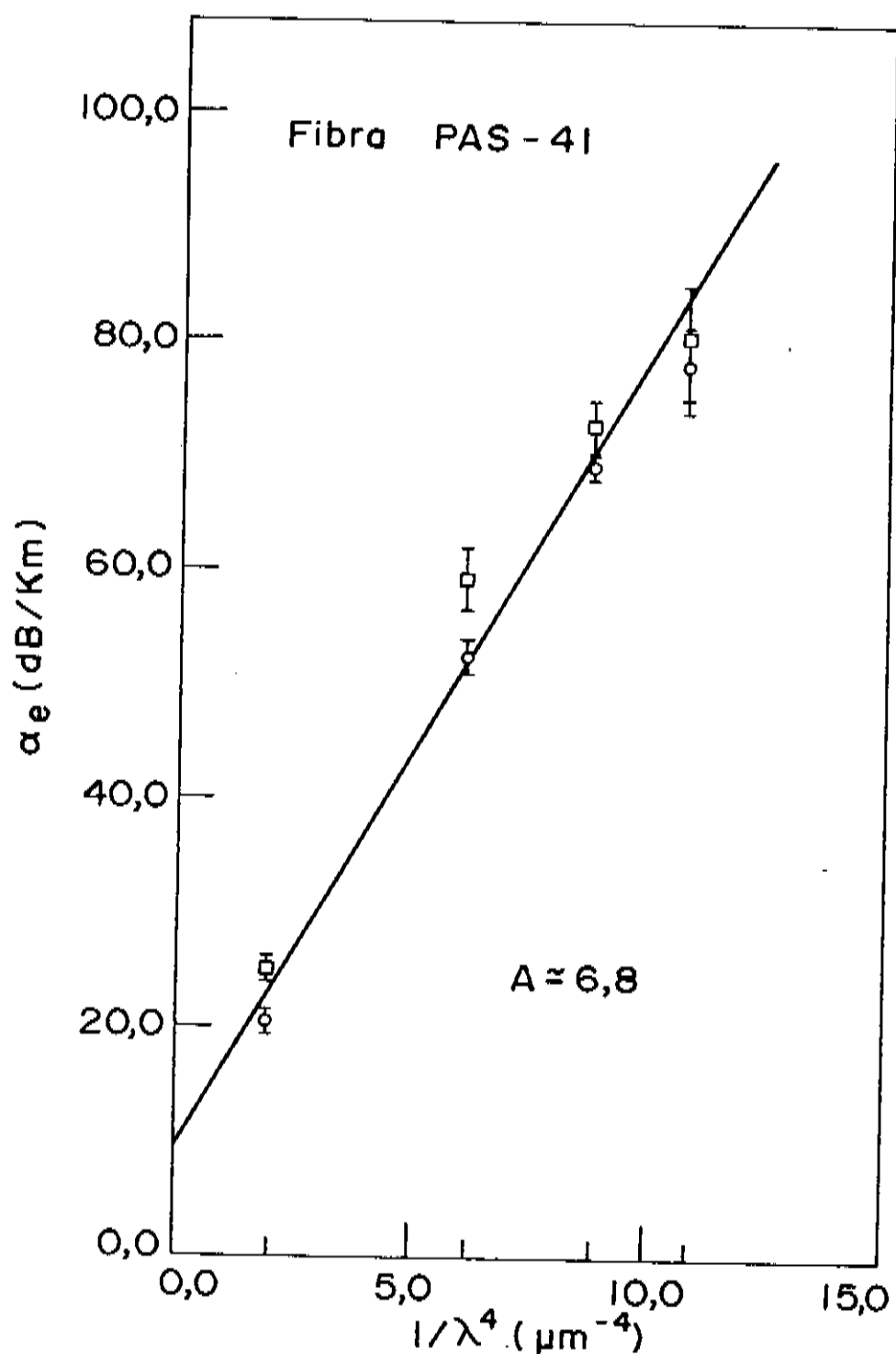


Fig.III.32 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra PAS-41.

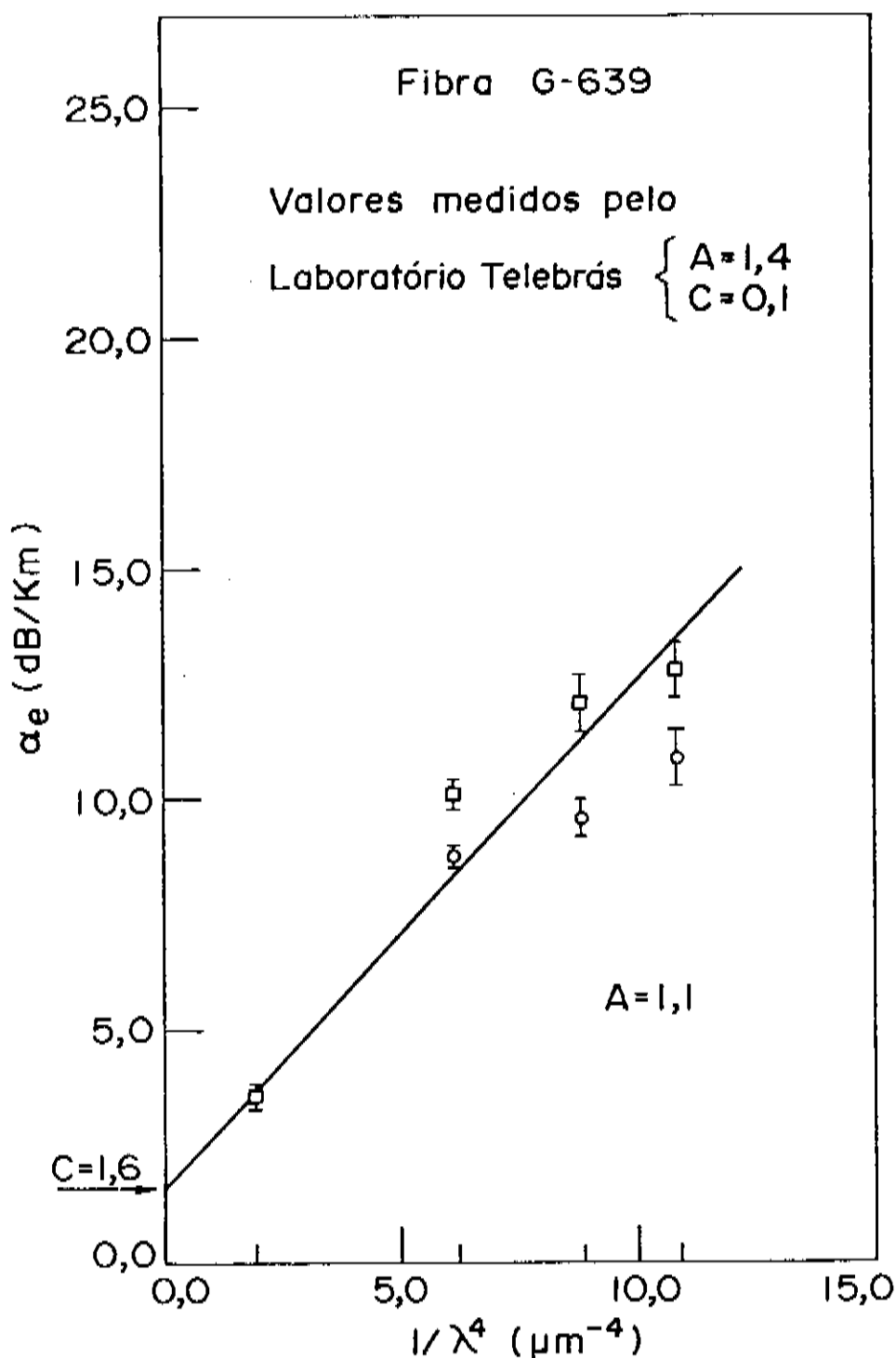


Fig.111.33 - Atenuação por espalhamento vs comprimento de onda para a fibra G-639 (com germânia).

4.1) Preparação das Preformas.

Foram produzidas quarenta e quatro (44) preformas dopadas com até 10% molar de alumina e 3% molar de P2O5, como ilustra a tabela IV-1.

Devido a problemas de deposição, principalmente à baixa viscosidade do vidro depositado, apenas sete (7) preformas foram finalmente puxadas e analisadas.

Uma primeira constatação foi a de que, para a produção de preformas de fibras ópticas dopadas com Al2O3 ou Al2O3-P2O5, são necessários cuidados especiais nas etapas de sinterização e colapsamento, pois a baixa viscosidade do vidro depositado induz sérios problemas, conforme relatamos anteriormente.

Apesar disto concluímos que as alterações introduzidas ao processo MCVD convencional são suficientes para adequar este sistema de produção de preformas ao novo tipo de dopagem, considerando que se trabalhe apenas com tubos substratos de boa qualidade e se tome cuidados para a manutenção da constância da pressão dentro do tubo nas etapas de deposição e colapsamento.

O trabalho de Simpson [3] afirma que porcentagens de até 10% molar de alumina permite a fabricação de preformas homogêneas. Já Scott [2] não cita maiores problemas para preparação de preformas com até 20% molar de Al2O3 e com 3% molar de P2O5.

Neste trabalho observamos a formação de núcleos onde a separação de fase era prevalente para preformas com concentrações de alumina superiores a 6% molar. Esta separação de fase se

revelava pelo aparecimento de regiões opacas (aspecto leitoso) no núcleo. Tal inhomogeneidade pode ser eliminada através de um tratamento térmico, efetuado logo após a conclusão da etapa de colapsamento. Na etapa posterior, o puxamento da fibra, não observamos qualquer região opaca, que prenunciasse separação de fases.

4.2) O Puxamento das Fibras.

C. J. Scott [2] cita o aparecimento de regiões opacas para preformas com teores de alumina superiores a 13% molar. Tais regiões situavam-se logo acima do ponto de máxima temperatura do forno de grafite. Este autor credita tal inhomogeneidade à exposição destas regiões a temperaturas que favorecem a separação de fase (entre 1300 e 1600°C) por um período de tempo razoavelmente longo.

Já no nosso trabalho, não observamos tais regiões opacas (também chamadas de leitosas), nem qualquer inhomogeneidade nas fibras puxadas, mesmo para preformas com concentrações de até 18% molar de alumina.

4.3) Análise das Fibras por Microscopia Óptica.

C. J. Scott [2] cita a produção de preformas homogêneas para duas regiões de composição : para concentrações de Al_2O_3 e P_2O_5 inferiores a 5% molar e para concentrações de P_2O_5 entre 2 e 3% molar e de Al_2O_3 inferiores a 13% molar.

No nosso trabalho não foi observada qualquer separação de fase ou devitrificação nas fibras produzidas com até 18% molar de alumina e 2% molar de P2O5.

Tabela IV-1

* Preforma	/ Composição Nominal %			/	Análise Química %			*
* ----	/(SiO2) (Al2O3) (P2O5)			/	/(SiO2) (Al2O3) (P2O5)			*
* PAS-01	/	99,0 +	00,0 +	01,0 /	---			*
* PAS-04	/	98,0 +	01,0 +	01,0 /	---			*
* PAS-06	/		---		/	99,67 +	0,20 +	0,13 *
* PAS-07	/	96,0 +	02,5 +	00,5 /	---			*
* PAS-08	/		---		/	99,46 +	0,03 +	0,51 *
* PAS-09	/	98,5 +	01,5 +	00,0 /	99,36 +	0,62 +	0,02 *	
* PAS-10	/	99,0 +	00,5 +	00,5 /	---			*
* PAS-11	/	99,9 +	00,0 +	00,1 /	98,53 +	0,07 +	1,40 *	
* PAS-12	/		---		/	98,37 +	1,17 +	0,46 *
* PAS-15	/		---		/	92,02 +	3,33 +	4,65 *
* PAS-16	/		---		/	92,86 +	5,97 +	1,17 *
* PAS-17	/		---		/	94,54 +	5,20 +	0,26 *
* PAS-19	/		---		/	99,53 +	0,01 +	0,46 *
* PAS-20	/		---		/	99,59 +	0,04 +	0,37 *
* PAS-21	/	95,0 +	04,5 +	00,5 /	95,15 +	4,42 +	0,43 *	
* PAS-22	/		---		/	85,18 +	2,73 +	2,09 *
* PAS-23	/	92,0 +	07,0 +	01,0 /	91,86 +	5,62 +	2,52 *	

Tabela IV-1 (continuação)

* PAS-25	/	95,0 + 04,0 + 01,0	/	90,88 + 7,22 + 2,00	*
* PAS-26	/	---	/	91,09 + 8,30 + 0,61	*
* PAS-27	/	---	/	89,31 + 10,40 + 0,29	*
* PAS-28	/	85,5 + 14,0 + 00,5	/	91,87 + 6,84 + 1,29	*
* PAS-29	/	93,0 + 06,0 + 01,0	/	91,38 + 6,61 + 2,01	*
* PAS-30	/	93,5 + 06,0 + 00,5	/	95,19 + 4,37 + 0,44	*
* PAS-41	/	82,0 + 18,0 + 00,0	/	91,39 + 8,43 + 0,18	*

4.4) O Espalhamento Rayleigh.

Em vidros que não apresentam separação de fase há sempre flutuações do índice de refração em dimensões inferiores ao comprimento de onda de interesse em fibras ópticas (0,8 a 1,5 microns). Estas flutuações são geradas por flutuações termodinâmicas de concentração dos átomos do material amorfo. Estas flutuações de índice de refração (concentração) é a fonte do espalhamento Rayleigh.

Em vidros compostos, passíveis de separação de fase, além destas flutuações espaciais de concentração de moléculas existe ainda flutuações na concentração de cada espécie que compõe o vidro. Desta forma quando temos um vidro que não apresenta separação de fase, sua curva de atenuação por espalhamento em função do comprimento de onda tem um comportamento bem definido, ou seja, a potência de luz espalhada é proporcional a $1/\lambda^4$ (espalhamento Rayleigh). Do gráfico da potência espalhada vs $1/\lambda^4$ obtemos o coeficiente angular (coeficiente Rayleigh) para as

diversas fibras caracterizadas. Na tabela IV.2 estão ilustrados os valores obtidos para as diversas fibras assim como suas composições nominais.

Tabela IV-2

* Preforma	/	A = Coef. Rayleigh	/	Composição nominal *
* PAS-25	/	1,4	/	95,0 + 04,0 + 01,0 *
* PAS-21	/	1,5	/	95,0 + 04,5 + 00,5 *
* PAS-30	/	1,7	/	93,5 + 06,0 + 00,5 *
* PAS-23	/	1,8	/	92,0 + 07,0 + 01,0 *
* PAS-29	/	2,1	/	93,0 + 06,0 + 01,0 *
* PAS-28	/	2,7	/	85,5 + 14,0 + 00,5 *
* PAS-41	/	6,8	/	82,0 + 18,0 + 00,0 *

Nesta tabela os valores são dados em dB/Km. μm^4 , e por centagens molares de SiO₂, Al₂O₃ e P₂O₅, respectivamente.

Convém ressaltar que observamos uma variação local no valor do coeficiente de espalhamento Rayleigh, sendo que encontramos valores distintos para diferentes partes de uma mesma fibra.

Simpson [3] obteve um valor de 1,0 dB/Km. μm^4 para este coeficiente, onde as fibras puxadas eram fabricadas a partir de preformas produzidas também por MCVD.

Obtivemos, geralmente, um comportamento linear da atenuação por espalhamento em função de $1/\lambda^4$ (onde λ = comprimento de onda da luz espalhada), que é característico do espalhamento Rayleigh. Isto nos dá uma clara indicação da ausência de separação de fase nas fibras analisadas, pois, caso contrário, obter-

ríamos perdas por espalhamento muito superiores às medidas e com uma dependência do comprimento de onda diferente do encontrado.

4.5) Conclusão.

Este trabalho mostrou que a dopagem de fibras ópticas utilizando Al_2O_3 como substituto ao dopante clássico, o GeO_2 , tendo o MCVD como processo de fabricação das preformas, consegue superar os principais obstáculos desta substituição, assim como eliminar os principais problemas inerentes à utilização do dopante clássico.

É interessante notar que problemas como a estrutura anômala de camadas e o dip central foram eliminados completamente.

Foi possível produzirmos fibras homogêneas com concentrações de até 18% molar de alumina e 2% molar de P_2O_5 , embora apresentem ainda atenuações totais relativamente altas, mesmo para comprimentos de onda da ordem de 0,8 microns, além de um acréscimo do coeficiente de espalhamento Rayleigh diretamente proporcional à concentração do dopante.

Podemos concluir que a substituição do dopante clássico para fibras ópticas, GeO_2 , pelo Al_2O_3 , pode superar os principais obstáculos relacionados com a separação de fase no momento da produção das preformas por MCVD.

A utilização de concentrações superiores a 6% molar de Al₂O₃ como dopante, assim como a produção de fibras com níveis de atenuação compatíveis com as exigências atuais, exige que se tomem alguns cuidados especiais quanto à deposição do vidro pelo processo MCVD :

1) A utilização de matérias-primas de alto grau de pureza é indispensável para se obter atenuações totais inferiores às obtidas neste trabalho.

2) A automação do equipamento de controle de deposição é indispensável à obtenção de perfis de índice de refração que correspondam ao desejado, já que obtivemos alguns perfis regulares mesmo com controle manual de grande parte dos aparelhos.

I.1) O Processo MCVD Convencional.

O MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) é um dos processos usados atualmente para produzir fibras ópticas de vidro de alta qualidade. Neste processo, partículas submicrômetras são formadas pela oxidação de reagentes vapores e subsequentemente depositadas e consolidadas, formando uma fina camada de vidro de alta qualidade [19].

Segundo trabalho anterior [19], o mecanismo responsável pela deposição das micropartículas no processo MCVD é a Termoforese, que descreve o fenômeno de partículas suspensas em um gás adquirirem uma velocidade no sentido de decréscimo da temperatura. A força que imprime às partículas esta velocidade no sentido de decréscimo de temperatura, deve-se ao fato de que os impactos das partículas de lados opostos, na direção do gradiente de temperatura, têm valores diferentes, com resultante na direção de menor temperatura.

A velocidade termoforética de uma partícula, $V(T)$, pode ser derivada teoricamente [19] e é dada por :

$$V(T) = - K (\nu / T) \nabla T$$

onde ν = viscosidade cinemática (viscosidade / densidade),

T = temperatura absoluta e

K = coeficiente termoforético.

O coeficiente termoforético, K, tem a forma

$$K \propto \lambda / R_p$$

onde λ = livre caminho médio e

R_p = raio da partícula.

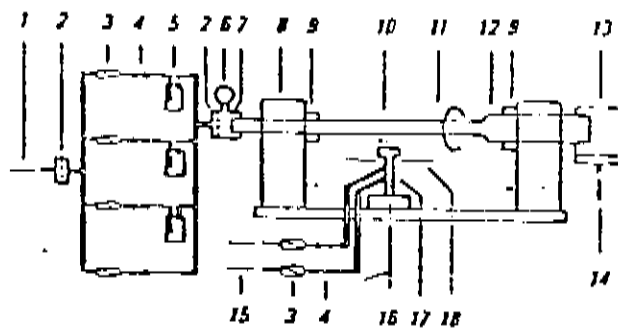
para $R_p \ll \lambda \rightarrow K = 0,7$

para $R_p = 0,556\lambda \rightarrow K = 0,9$ (máximo).

Os reagentes, em forma de vapor, fluem dentro de um tubo de sílica vítrea, de diâmetro entre 15 e 30 mm, que gira em torno de seu eixo e é aquecido por um maçarico de oxi-hidrogênio exterior. O maçarico se desloca longitudinalmente à uma determinada velocidade (entre 0,5 e 2,5 mm/s) na mesma direção do fluxo de vapores. Quando os reagentes (tetracloreto de silício, tetracloreto de germânio e D_2 , assim como outros dopantes) em forma de vapor, à temperatura ambiente, se aproximam da zona aquecida, há formação de partículas de 0,02 a 0,15 microns de diâmetro, aproximadamente. Os vapores aquecidos e as micropartículas suspensas fluem, então, através do tubo, afastando-se da zona aquecida, indo para regiões de temperaturas inferiores. Parte destas micropartículas são depositadas na parede interna do tubo substrato. Para regiões mais afastadas da zona aquecida os vapores entram em equilíbrio térmico com a parede do tubo cessando a deposição, sendo que as micropartículas remanescentes são expelidas pelo exaustor. Como o maçarico se desloca ao longo do tubo substrato, as micropartículas depositadas são consolida-

das, sob condições apropriadas, em uma fina camada de vidro, livre de poros, por um mecanismo de sinterização viscosa. Ao chegar no final do deslocamento, o maçarico retorna rapidamente para a região de início de deposição, repetindo o processo até depositar o número de camadas desejado. Um índice de refração gradual pode ser obtido variando-se a concentração dos dopantes a cada passe. Depois de depositar de 30 a 50 camadas de vidro, o tubo é colapsado, formando um bastão rígido, a PREFORMA, que é, posteriormente, puxada para dar origem à capilar Fibra óptica, através de aquecimento em um forno de alta temperatura.

A figura A.1.1 ilustra o esquema completo do processo de confecção da preforma e a figura A.1.2 mostra um detalhe da deposição e sinterização das micropartículas dentro do tubo de sílica vítrea (a) e do colapsamento (b).



1. Suprimento de Oxigênio, 2. Filtro, 3. Rotâmetro, 4. Válvulas de regulação, 5. Garrafas de borbulhamento, 6. Manômetro, 7. Junções rotativas 8. Torno, 9. Mandril, 10. Tubo de Sílica fundida, 11. Rotação, 12. Conexão de exaustão, 13. Separador de Pó, 14. Exaustor, 15. Suprimento de gás do maçarico, 16. Suporte do maçarico, 17. Maçarico de Oxigênio-Hidrogênio, 18. Deslocamento.

Fig.A.1.1 - Montagem para preparação de preformas pelo método MCVD [20].

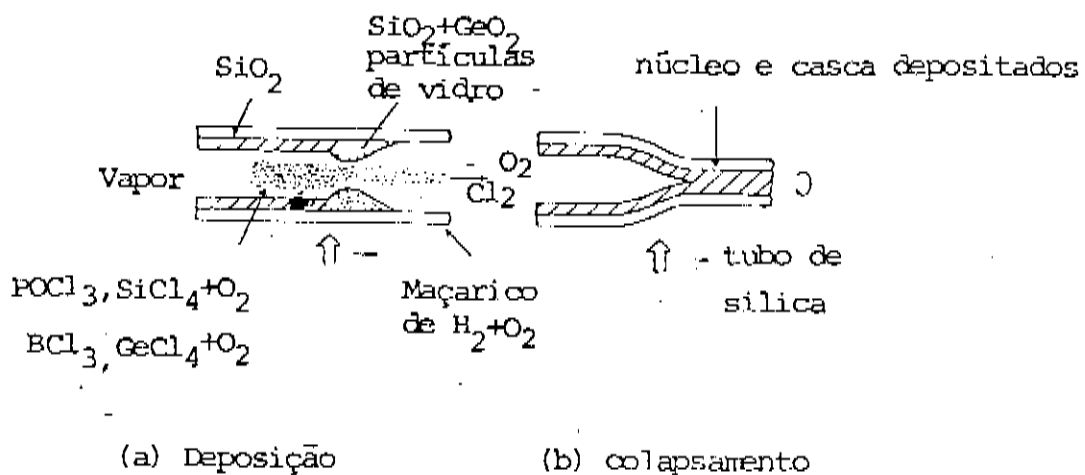


Fig.A.1.2 - Detalhe da deposição, sinterização e colapsamento no processo MCVD.

O puxamento tem por objetivo a produção de fibras ópticas com variações de diâmetro limitadas a um desvio padrão de 1% com alta resistência mecânica e propriedades ópticas adequadas, a partir de preformas produzidas pelo processo MCVD.

Os componentes essenciais ao sistema de puxamento para este tipo de preforma estão ilustrados na figura A.1.3 e podem ser divididos em :

- a) Sistema de alimentação do forno;
- b) Fonte de calor para aquecer e amolecer o vidro;
- c) Medidor de diâmetro da fibra;
- d) Sistema de recobrimento e cura; e
- e) Sistema de limpeza do ar.

Podemos notar de imediato que dois parâmetros vitais devem ser controlados se o objetivo é a obtenção de uma fibra com boa uniformidade : a partir de uma temperatura constante da fonte de calor monitoramos a velocidade de enrolamento da fibra e a velocidade de alimentação da preforma no forno.

É justo esperar que um sistema com tal necessidade de precisão sofra uma oscilação razoavelmente grande no início da operação até que seja estabilizado, por um processo automático de realimentação (feedback), atuando sobre a velocidade de enrolamento da fibra. Tal monitoramento é feito por um medidor de diâmetro da fibra, colocado imediatamente após a zona de aquecimento.

O sistema de puxamento tem por objetivo principal a minimização das variações de diâmetro da fibra, provocados por oscilações de diâmetro da preforma, vibrações de estrutura, flutuações no sistema de aquecimento, flutuações de natureza mecânica no sistema de aquecimento, flutuações de natureza mecânica no sistema de puxamento e enrolamento e limitações em termos do tempo de resposta dos sistemas ópticos e controle da velocidade.

O puxamento das preformas de sílica produzidas pelo método MCVD geralmente requer temperaturas da ordem de 2000°C o que é obtido com uma zona de aquecimento "curta", para produzir condições estáveis, através o uso de grafite aquecido eletricamente, que deve ser protegido do oxigênio do ar.

A fibra então obtida é enrolada em tambores adequados para, posteriormente, serem caracterizadas.

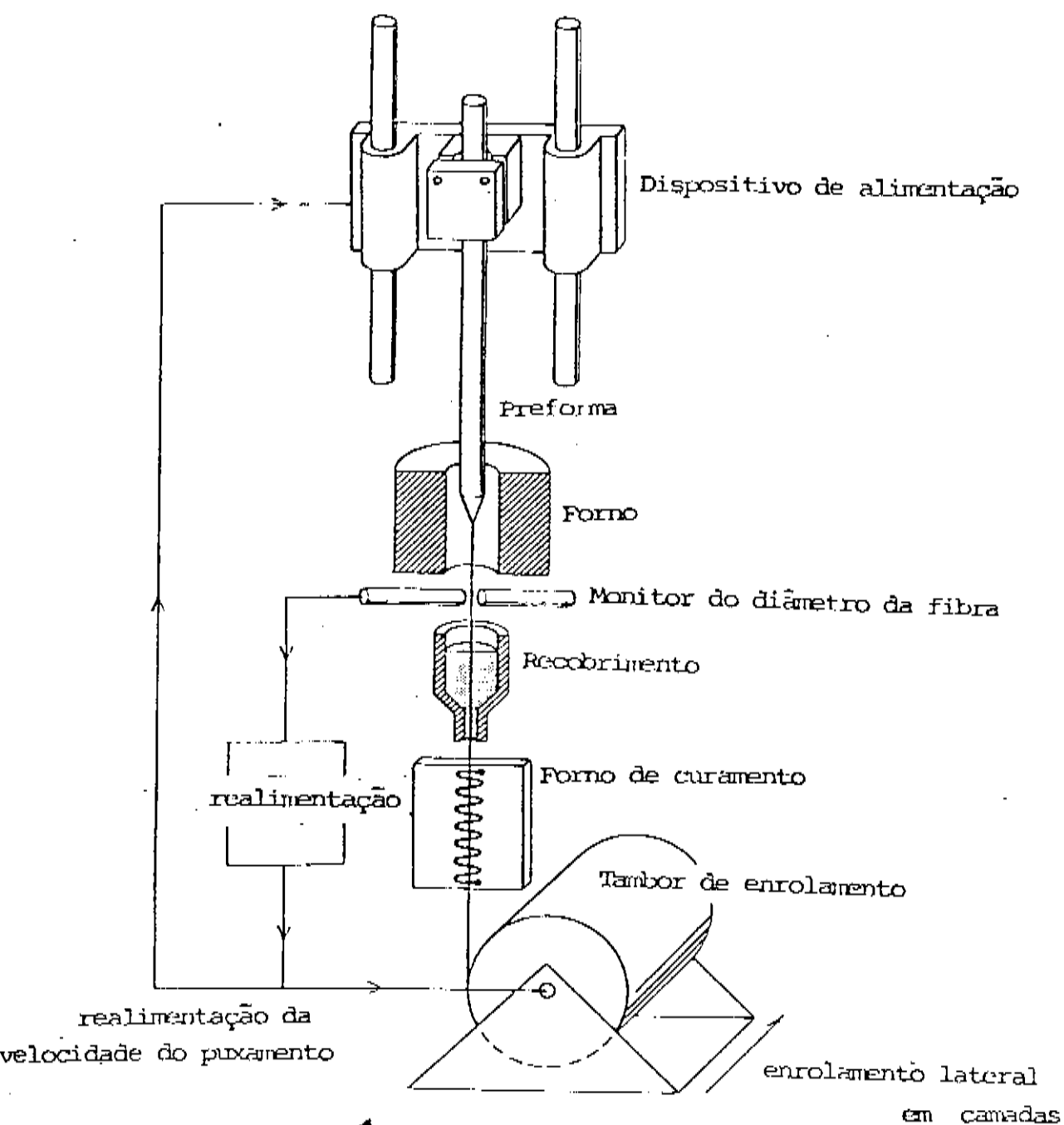


Fig.A.1.3 - Sistema de puxamento de fibras de alta sílica.

11.1) A Devitrificação no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Diversos trabalhos anteriores [21,22,23] indicam que a adição de Al_2O_3 à sílica facilita a sua devitrificação, isto é, a cristalização do vidro. Tal fenômeno é extremamente prejudicial, visto que acarreta flutuações espaciais do índice de refração em dimensões menores ou comparáveis ao comprimento de onda da luz incidente, o que causa um aumento do espalhamento (Rayleigh ou Mie). Consequentemente, a adição de alumina à sílica pode causar grande atenuação óptica. Outro agravante é que a devitrificação também diminui sensivelmente a resistência mecânica da fibra óptica [3].

Somente poucos elementos da tabela periódica podem ser utilizados na fabricação de vidros. A maior parte dos elementos, na realidade, ao serem introduzidos na composição do vidro, atuam debilitando sua estrutura vítrea e favorecendo a cristalização do composto. Deve-se, portanto, estabelecer uma diferença entre elementos formadores e modificadores do vidro. Entre eles existe um grupo intermediário, cujos componentes, segundo a composição do vidro, podem atuar como formadores ou modificadores.

A figura A.11.1 ilustra, de forma esquemática, a posição destes elementos na tabela periódica.

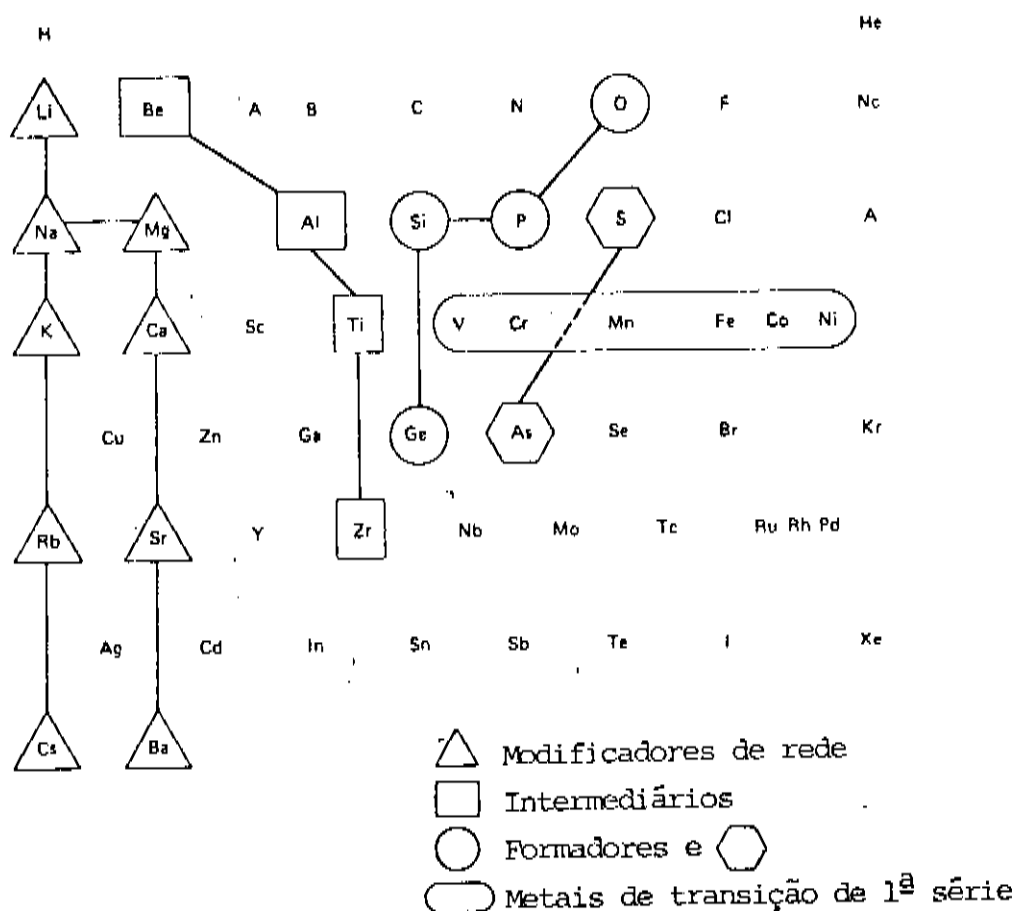


Fig.A.11.1 - Tabela periódica dos elementos evidenciando os elementos formadores e modificadores do vidro, assim como os intermediários [24].

dem atuar como formadores de vidro. Isto nos indica claramente que os elementos alcalinos e os alcalinos terrosos, situados na metade esquerda da tabela periódica, estão entre os modificadores do vidro. No meio da tabela, isto é, entre os grupos III, IV e V, encontram-se os mais importantes formadores de vidro, a saber, B, Si, Ge, P e As. Entre ambos existe uma zona que corresponde aos elementos do grupo intermediário : Al, Zr, Ti e Be.

A capacidade de formação de vidros está relacionada com as forças de ligação dos átomos vizinhos. Os formadores de vidro podem originar uma rede tridimensional ao acaso, com ligações que tendem a ser covalentes, enquanto que os modificadores tendem a ligar-se ionicamente aos anions da rede do vidro, sendo utilizados para alterar as propriedades do mesmo, como por exemplo, decrescendo a viscosidade ou aumentando tanto a condutividade elétrica como o coeficiente de expansão térmica do vidro.

Um elemento intermediário, embora não seja usualmente capaz de formar um vidro, pode ser adicionado a um formador e assumir uma posição formadora ou modificadora. Um exemplo clássico é o do alumínio. Isto, no entanto, acarreta problemas não encontrados na utilização exclusiva de formadores, como o silício, o germânio, o fósforo e o boro. Um destes problemas é a devitrificação.

Foi proposto, no entanto, que a adição de pentóxido de fósforo, P_2O_5 , pode eliminar a tendência à devitrificação de vidros aluminossilicatos [2,22].

Outra alternativa seria procurar condições de trabalho onde a composição, a temperatura de deposição, a temperatura de

puxamento, e o tratamento térmico funcionassem como inibidores da devitrificação.

Estudando o diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11,12] observamos que há um eutético, aproximadamente em 1595°C , para a composição de 96% molar de SiO_2 e 4% molar de Al_2O_3 , que está situada na região de trabalho do MCVD (entre 1300 e 2000°C). Vemos também que na vizinhança de tal ponto, podemos obter composições homogêneas com até 15% molar de Al_2O_3 , a temperaturas superiores a 1750°C , como ilustra a figura 11.5.

Sabemos que a história térmica produz profundas mudanças no vidro, sendo que resfriamentos lentos favorecem a cristalização e resfriamentos bruscos a inibem. Logo, procurando trabalhar com taxas de resfriamento rápidas, talvez consigamos contornar a tendência à devitrificação.

11.2) Separação de Fase por Decomposição Spinodal e por Nucleação e Crescimento.

Se tomamos a Energia Livre de Gibbs para um determinado sistema binário, em função da concentração de um dos componentes do vidro, teremos a isoterma mostrada no diagrama da figura A.11.2. Para analisarmos o mecanismo de separação de fase, vamos dividir este diagrama em três regiões distintas, tomando os pontos onde $\partial G / \partial c = 0$ (os pontos de mínimo) e unindo-os por uma curva cheia (Curva de Coexistência). Além disto, tomemos os pontos onde $\partial^2 G / \partial^2 c = 0$ (os pontos de inflexão) e vamos uní-los por uma curva tracejada (Curva de Decomposição Spinodal). A figura A.11.3 ilustra tal procedimento.

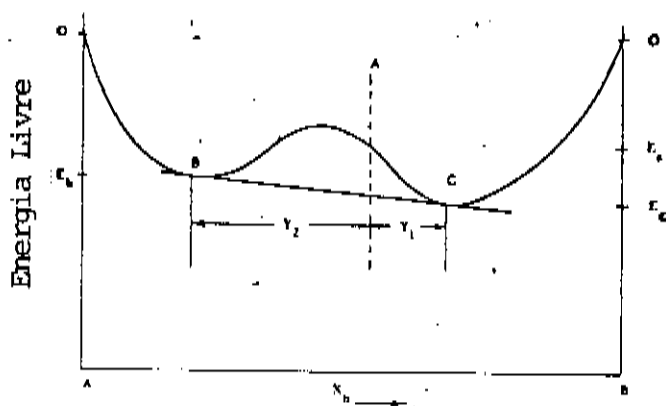


Fig.A.11.2 - Diagrama da Energia Livre de Gibbs de um sistema binário em função da concentração de um dos componentes [25,26].

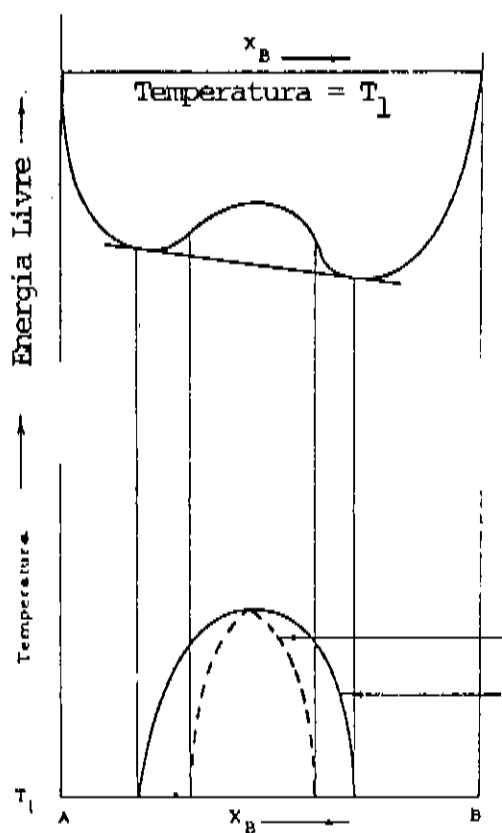


Fig.A.11.3 - Diagrama de G vs c , mostrando as Curvas de Coexistência e de Decomposição Spinodal [25,26].

Na figura A.11.3, a região I, interna à curva de decomposição spinodal, representa a região onde o material tende a se separar em duas fases espontaneamente, sem precisar vencer barreira de potencial. A região II, entre a curva de decomposição spinodal e a de coexistência, representa a região onde, para haver separação de fase, é necessário vencer uma barreira de potencial. A região III, externa às curvas, representa a região onde o material é estável.

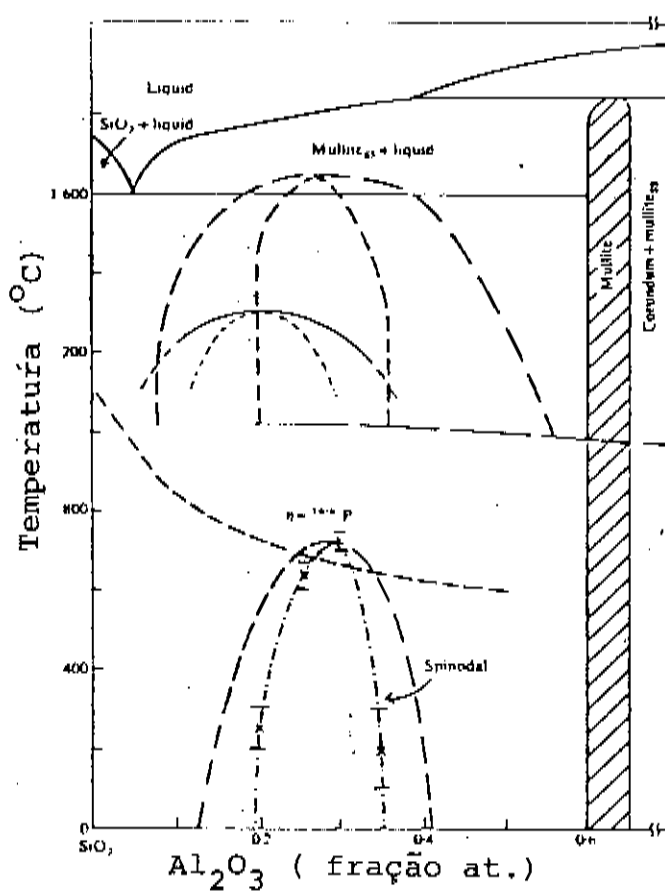
Na região I a separação de fase se processa espontaneamente, já que qualquer variação de composição resultará na diminuição da energia livre. A separação de fase nesta área tem como resultado uma matriz de fases interconectadas com uma variação gradual de composição de uma fase para outra (chamado de "caminhos de macarrão"). Isto difere da separação de fase clássica onde há, primeiramente, nucleação e posterior crescimento da fase.

A separação de fase para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ já foi bastante estudada em diversos trabalhos anteriores como indicam vários artigos [11,12,27,28].

O trabalho mais interessante a ser analisado é o de Jantzen e colaboradores [28] que faz uma comparação entre diversos trabalhos anteriores, como podemos observar na figura A.11.4.

Podemos notar as grandes discrepâncias entre as curvas dadas por diferentes autores. No entanto, podemos notar que a separação de fase só começa a ocorrer para concentrações molares de alumina superiores a 8% e temperaturas superiores a 1650°C , já não mais aparece.

Com isto, esperamos que o processo MCVD de fabricação de preformas e o posterior puxamento da fibra possam ser utilizados para contornar a tendência à separação de fase, visto que, nestes processos, lidamos com temperaturas geralmente superiores a 1600°C.



A.II.4 - Diagrama de fase para o sistema SiO_2 - Al_2O_3 [28].

- [01] Simpson, J.R. e MacChesney, J.B. - " Alternate dopants for silicate waveguides ", in Technical Digest, Topical Meeting on Optical Fiber Communication (Optical Society of America, Washington, D.C., 1982), paper TUCC5.
- [02] Scott, C.J. - " Optimization of composition for Al_2O_3/P_2O_5 -doped optical fiber ", Conference on Optical Fiber Communication, TUM4, (1984), New Orleans.
- [03] Simpson, J.R. e MacChesney, J.B. - " Optical Fibers with an Al_2O_3 -doped Silicate Core Composition ", Electronics Letters, V-19, (7), 261-262, (1983).
- [04] Kobayashi, S.; Nacagome, H.; Shimizu, N.; Tsuchiya, H. e Izawa, T. - " Low-loss optical glass fibre with $Al_2O_3-SiO_2$ core ", Electronics Letters, V-10, pp. 410-411, (1974).
- [05] Ohmori, Y.; Hanawa, F. e Nakahara, M. - " Fabrication of low-loss Al_2O_3 -doped Silica Fibres ", Electronics Letters, V-18, (18), pp. 761-763, (1982).
- [06] Wood, D.L.; Walker, K.L.; Simpson, J.R.; MacChesney, J.B.; e Anguiera, P. - " Chemistry of the MCVD Process for Making Optical Fibers ", Proc. 7th European Conference on Optical Communication, Copenhagen, Denmark, september 1981, pp. 1.2-1/1.2-4.
- [07] Évora, C.A.P.D. - " Explanation for the Anomalous Concentration Profile of Ge in SiO_2-GeO_2 and $SiO_2-GeO_2-P_2O_5$ Preforms ", Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Telebrás.
- [08] Alfa Catalog Recherche Chemicals and Materials, Morton Thiokol, Inc., Jun. 1983.

- [09] Handbook of Chemistry and Physics, 59th edition . (1978 - 1979), CRC Press, Inc. .
- [10] Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd edition, V. I e II, G. Brauer, (1980).
- [11] MacDowell, J.F. e Beall, G.H. - " Immiscibility and Crystallization in $Al_2O_3-SiO_2$ Glasses ", Journal of The American Ceramic Society, V-52, (1), 17-23, (1969).
- [12] Aramaki, S. e Roy, R. - " Revised Phase Diagram for the System $Al_2O_3-SiO_2$ ", Journal of The American Ceramic Society , V-45, (5), 229-242, (1962)..
- [13] Nassau, K. ; Shiever, J.W. e Krause, J.T. - " Preparation and Properties of Fused Silica Containing Alumina ", Journal of The American Ceramic Society, V-58, (9-10), 461, (1975).
- [14] Miller, S.E. e Chynoweth, A.G. - " Optical Fiber Telecommunication ", cap. 7, 188, Academic Press (1979).
- [15] Doremus, R.H. - " Glass Science " , John Wiley & Sons , New York, London, Sydney, Toronto, (1973), segunda parte, capítulo 6.
- [16] Optical Fibre Communication, Technical Staff of CSELT , McGraw-Hill Book Company, caps. 3 e 4 , 1980.
- [17] Comunicação pessoal com Cesar A. P. D. Évora, do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Telebrás.
- [18] Ostermayer Jr., F.W. e Benson, W.W. - " Integrating Sphere for Measuring Scattering Loss in Optical Fiber Waveguides " , Applied Optics, V-13, (8), 1900-1905, (1974).
- [19] Walker, K.L. ; Geyling, F.T. e Nagel, S.R. - " Thermophoretic Deposition of Small Particles in the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process ", Journal of The American

- ... V-42, (9-10), 552-558, (1980).
- [200] Schreiber, J. ; Schneider, H. ; Leberich, E. e. Döhl, G. - " Preparation of Low-loss Optical Fused-Silica Fibers by Modified Chemical Vapor Deposition Technique " , Siemens Forsch. - u. Entwickl. - Ber. Bd., V-5 ,Nr.3 , 171-175 , (1976).
- [211] Brown, S.D. e Kistler, S.S. - " Devitrification of High-SiO₂ Glasses of the System Al₂O₃-SiO₂ " , Journal of the American Ceramic Society, V-42, (6), 263-270, (1959).
- [222] Salmang, H. - " Fundamentos Físico-Químicos de la Fabricación del Vidrio " , Aguilar-Madrid, (1962), cap. II .
- [233] Aadland, J.D. e Risbud, S.H. - " Devitrified Phases in a Heat-treated 92SiO₂-8Al₂O₃ Glass " , Journal of Materials Science, V-15, 1058, (1980).
- [244] Midwinter, J.E. - " Optical Fibers for Transmission " , John Wiley & Sons, cap. 8, 131, (1979).
- [255] Pye, L.D. ; Stevens, H.J. e LaCourse, W.C. - " Introduction to Glass Science " , Plenum Press, 197, (1972).
- [266] Swalin, R.A. - " Thermodynamics of Solids " , cap. 11, 156 .
- [277] Risbud, S.H. e Pask, J.A. - " Calculated Thermodynamic Data and Metastable Immiscibility in the System SiO₂-Al₂O₃ " , Journal of the American Ceramic Society , V-60 , (9-10) , 418-424 , (1977).
- [288] Jantzen, C.M. ; Schwahn, D. ; Schelten, J. e Herman, H. - " The SiO₂-Al₂O₃ System " , Physics and Chemistry of Glasses , V-22, (5), 122-144, (1981).