

"ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO EM  
FIBRAS ÓTICAS E EM SILICA"

Felipe Rudge Barbosa }

Orientador: Dr. Ramakant Srivastava

Tese de Mestrado - IFGW

"ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO EM FIBRAS ÓTICAS E EM SILICA"

Felipe Rudge Barbosa

Orientador: Dr. Ramakant Srivastava

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências.

- Março 1979 -

Ao Denis, à Leticia e ao André Felipe,  
que são a razão e impulso do meu trabalho.

-A meus pais.

À minha doce Isadora,  
que com seu carinho e incentivo,  
me deu grande apoio ao longo de  
todo este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ramakant Srivastava, que além de excelente orientador, mostrou-se um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Ram Sharam Katiyar, pelo equipamento cedido, que possibilitou este trabalho, e pelas valiosas sugestões e discussões.

Aos Profs. Drs. J.M.L. Costa e E. Bochove, do Projeto de Fibras Óticas, pelos esclarecimentos e discussões durante o trabalho.

Ao Danilo, pelos espectros de Infravermelho.

Ao Brasil, Júlio, Orlando e Zé Pedro, do Projeto de Fibras Óticas, pela colaboração na parte experimental.

À querida Violeta, pelo incomensurável favor de datilografar esta tese.

A todo o pessoal do Desenho do IFGW.

Ao CNPq e Telebrás pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Fizemos o estudo das fibras óticas de sílica produzidas em nossos laboratórios, bem como de preformas de fibras e de amostras de sílica pura, utilizando técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelho. Nos estudos de espalhamento Raman, obtivemos os espectros do núcleo das fibras dopado com  $\text{GeO}_2$  (germania), na configuração de espalhamento frontal e retro-espalhamento, fazendo medidas inclusive a baixas temperaturas e com tensão mecânica aplicada à fibra; obtivemos também espectros do núcleo e casca de preforma de fibra, na configuração de espalhamento a  $90^\circ$ . O estudo de Infravermelho incluiu espectros de refletividade e transmissividade da sílica pura, assim como a obtenção do espectro de absortividade a partir daqueles espectros.

Apresentamos uma revisão geral do que já foi feito no assunto, e complementamos nosso trabalho experimental com análises e discussões dos resultados que obtivemos. Os resultados mostram que os dois picos de baixa frequência ( $60$  e  $90\text{cm}^{-1}$ ) podem ser devidos a modos coletivos de movimento da rede da sílica (translações e vibrações), resultando num par  $\text{TO-L0}$  como consequência da existência de ordem de longo alcance (muito maior que a ligação  $\text{Si-O-Si}$ ). Fazemos também a extensão deste modelo alternativo para a estrutura do vidro, aos modos de frequências mais altas.

# Í N D I C E

## CAPITULO I - INTRODUÇÃO

A.Introdução Geral . . . . .	1
B.Espectroscopia na Silica . . . . .	2
C.Apresentação do Trabalho . . . . .	3

## CAPITULO II -TEORIA E DEFINIÇÕES

II.1- Efeito Raman e atividade Infravermelho . . . . .	5
II.2- Fibras Óticas . . . . .	12
II.3- Efeito Raman em Fibras. . . . .	16

## CAPITULO III-EXPERIMENTAL 1 : ESPECTROSCOPIA RAMAN

### III.1-Espalhamento Frontal.

Introdução . . . . .	19
A. Medidas à temperatura ambiente . . . . .	19
B. Medidas à baixa temperatura . . . . .	25
C. Análise dos Resultados . . . . .	27

### III.2-Retro-espalhamento.

Introdução . . . . .	31
A. Medidas em condições normais . . . . .	31
B. Medidas com tensão aplicada . . . . .	32
C. Análise dos Resultados . . . . .	33

### III.3-Espalhamento a 90°.

Introdução . . . . .	34
A. Medidas . . . . .	35
B. Análise dos Resultados . . . . .	36

## CAPITULO IV -EXPERIMENTAL 2 : ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Introdução . . . . .	38
A. Medidas . . . . .	38
B. Análise dos Resultados . . . . .	40

CAPITULO V - DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

A. Introdução . . . . .	41
B. Estrutura da Silica e Modos Vibracionais . . . . .	41
C. Discussão dos Resultados deste Trabalho . . . . .	48

CAPITULO VI -CONCLUSÃO

A. Resumo dos Principais Resultados . . . . .	55
B. Comentários sobre o trabalho e Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	56

REFERÊNCIAS . . . . .	59
-----------------------	----

o o o

CAPITULO IINTRODUÇÃO

## A. INTRODUÇÃO GERAL

A motivação do presente trabalho surgiu como decorrência da necessidade de aprofundamento do conhecimento de fibras óticas, tal como são usadas em comunicações óticas e que estão sendo produzidas em nossos laboratórios. Presentemente a produção, ainda em fase experimental, está limitada a fibras de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com núcleo dopado com germania ( $\text{GeO}_2$ ). Portanto, nosso interesse neste trabalho foi estudar essas fibras e preformas de modo a conhecer melhor a estrutura da sílica e as influências da dopagem de Ge usando para tal as técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelho (I.V.). A escolha destas técnicas experimentais vem de que as atividades Raman e I.V. de um meio material estão associadas aos seus modos vibracionais, e estes por sua vez são provenientes da estrutura molecular e atômica do meio em questão. Os espectros Raman também permitem determinar, de modo semi quantitativo, a concentração aproximada de Ge no núcleo das fibras {52}. A sequência natural das pesquisas aqui apresentadas, é o estudo de efeitos não-lineares em fibras, em especial os efeitos Raman e Brillouin estimulados.

O estudo desses efeitos é fundamental para o uso das fibras em Comunicações Óticas, porque limitam severamente a potência do pulso inicial que entra na fibra, uma vez que em fibras os mesmos ocorrem com potências de bombeio relativamente baixas {37}. É digno de nota que o efeito Brillouin estimulado (que surge por processo análogo ao Raman estimulado) tem limiar ainda mais baixo que o Raman estimulado, mas peculiarmente não apresenta limitação tão severa ao desempenho da fibra em comunicações quanto o Raman estimulado, porque só ocorre em retro-espalhamento {61}. Eventualmente prosseguiremos em tais pesquisas até ser possível construir um laser Raman de fibra {38}.

## B. ESPECTROSCOPIA NA SILICA

Baseado em trabalhos anteriores de difração de raios-X em vidros, e usando argumentos de ligação química, Zachariasen {2} propôs em 1932, uma estrutura espacial para a sílica que é adotada até hoje, tendo sido definitivamente confirmada pelo trabalho de difração de raios-X de Mozzi & Warren {3}, em 1969. A molécula de  $\text{SiO}_2$  se vitrifica na forma de tetraedros, com um átomo de oxigênio em cada vértice e o de silício no centro; cada átomo de O está ligado a dois de Si de modo a preservar a fórmula química. Desde essa época, e com o advento de efeito Raman descoberto pouco antes, o estudo da sílica tem sido objeto de atenção de vários pesquisadores, e um extensivo trabalho de revisão acerca de estudos por espectroscopia Raman e I.V. até 1959, foi feito por Simon {4} em 1960.

Posteriormente, Wong & Angell {5} fizeram em 1976, uma boa revisão do que foi feito na década de 60 e 70, até 1973. Mais recentemente, podemos citar como mais abrangentes os trabalhos de Bates et al. {6}, de 1974, que fazem estudos de Raman, I.V. e difração de raios-X em sílica bombardeada com neutrons; de Galeener & Lucovsky {7,8}, em 1976, Raman e IV; e os trabalhos teóricos de Sen & Thorpe {9}, 1977, de Laughlin & Joannopoulos {10}, 1977, e de Galeener & Sen {11}, 1978.

Nestes trabalhos ocorrem diferentes linhas de interpretação para a origem das vibrações que dão atividade Raman e IV, e que conseqüentemente contribuem para a forma dos espectros. Por exemplo, a linha de vibração em  $480\text{cm}^{-1}$  é atribuída por uns {7,8} como um modo de vibração longitudinal, associado ao modo transverso em  $440\text{cm}^{-1}$ , cuja possibilidade de observação é devida à existência de um campo coulombiano de longo alcance, que separa os dois modos; já outros {6} atribuem este modo de vibração a defeitos de estrutura da sílica. Aliás, a idéia de existência de um campo coulombiano de longo alcance implica em haver uma correlação estrutural definida,

bem maior do que a tetrahédrica; isto é uma idéia bastante forte porque abala o conceito geralmente aceito de que o vidro é um material amorfo, portanto sem estrutura espacial ordenada como os cristais.

Da mesma forma, o largo máximo em baixa frequência que ocorre em quase todos os tipos de vidro ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc) {12}, não teve ainda uma explicação definitiva. Uns dizem que é devido simplesmente ao fato de que para baixas frequências a densidade de estados diminui e o fator de população térmica (Boltzmann) aumenta, resultando num máximo no espectro Raman {14} à temperatura ambiente; outros dizem que é realmente um máximo na densidade de estados {13,15}, resultante da contribuição de modos vibracionais de baixa frequência, cuja existência vem explicar a observada {15,16} anomalia de excesso de calor específico da sílica a baixas temperaturas. A existência do campo coulombiano acima mencionado teria uma decisiva influência na explicação destas vibrações de baixa frequência, pois estes modos vibracionais estão geralmente associados a efeitos de longo alcance - quão longo o alcance é justamente o que tem que ser esclarecido.

### C. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Com estas idéias em mente, procedemos às pesquisas que ora apresentamos. Este trabalho inclui espectros Raman do núcleo das fibras de sílica dopada com germania, e do núcleo e casca (esta de sílica pura) de uma preforma de fibra; inclui também os resultados obtidos em I.V. longínquo para uma amostra (em pedaço, "bulk sample") de sílica pura.

Os espectros Raman foram feitos para fibras com diferentes dopagens de  $\text{GeO}_2$ , para fibra a diferentes temperaturas, para fibra submetida a tensão mecânica, e finalmente para a preforma da fibra.

Os espectros de transmissividade e reflectividade em I.V. longinquo foram feitos apenas para a amostra de quartzo fundido (silica) puro.

Fazemos também a análise e discussão dos resultados obtidos à luz dos trabalhos já publicados no assunto, bem como propostas de modelos alternativos para as novas observações. Esperamos com isso contribuir para um melhor entendimento dos modos vibracionais do vidro, e conseqüentemente da sua estrutura atômica e molecular.

CAPÍTULO II

TEORIA E DEFINIÇÕES

II.1 - EFEITO RAMAN E ATIVIDADE INFRAVERMELHO

O efeito de espalhamento inelástico da luz pela matéria transparente, seja ela sólida, líquida ou gasosa, foi descoberto e intensiva e extensivamente estudado, inicialmente, por Sir Chandrasekhara Raman, que primeiro apresentou suas observações {1} em 1928. Tal a importância do efeito para o estudo dos sólidos, líquidos e gases, tanto na Física como na Química, que se passou a chamar o espalhamento inelástico da luz de espalhamento Raman, ou efeito Raman.

A radiação eletromagnética sofre espalhamento inelástico quando, na luz espalhada, aparecem frequências acima e abaixo da frequência, ou frequências, da luz incidente. Estas novas frequências surgem devido à interação da radiação com os níveis de energia, ou graus de liberdade {18}, do meio material em que se dá o espalhamento. Uma maneira simples de visualizar o fenômeno é pensar na conservação de energia do sistema composto por um fóton incidente e espalhado, e o centro espalhador (molécula por exemplo) como na figura abaixo.

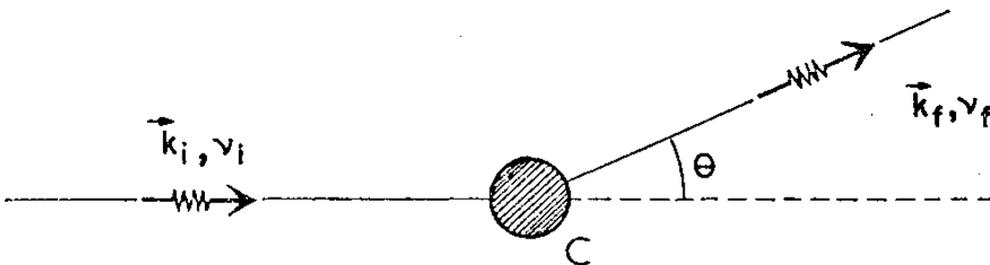


Fig. II.1- Espalhamento inelástico de um fóton. C é o centro espalhador,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $\vec{k}_i \neq \vec{k}_f$ ,  $\nu_i \neq \nu_f$ .

A energia perdida ou ganha pelo fóton, corresponde à energia retida ou liberada pelo centro espalhador.

Chamamos às frequências da luz espalhada que estão abaixo da frequência da luz incidente, de frequências Stokes, e às que estão acima, de frequências Anti-Stokes. A figura I.2 ilustra como surgem estas frequências a partir dos níveis de energia. Podemos ver que além dos níveis inicial e final existem níveis

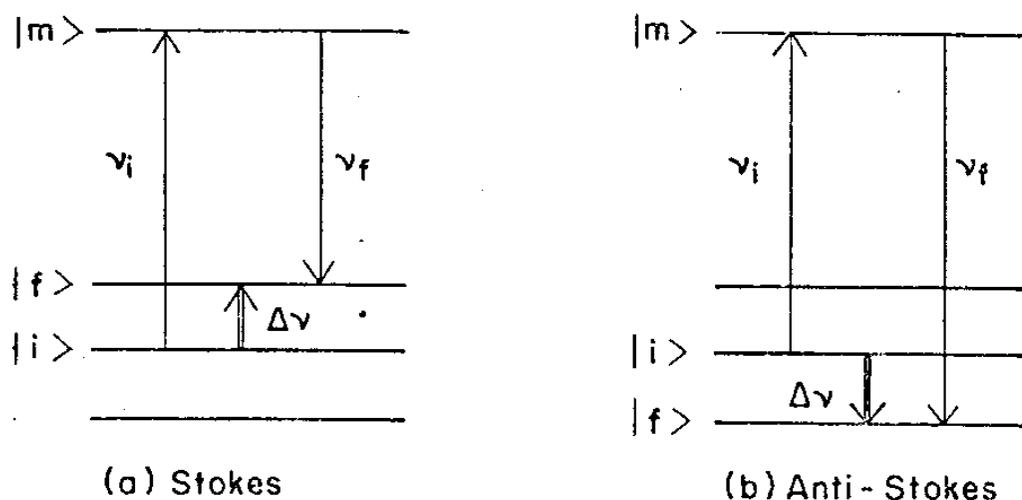


Fig. II.2- Níveis de energia no efeito Raman.

intermediários, cuja existência determina a possibilidade de ocorrência do espalhamento de Raman. Quando os elementos de matriz do tensor simétrico de polarizabilidade elétrica  $R$ ,  $\langle m|R|i\rangle$  ou  $\langle f|R|m\rangle$  ou ambos, dão transições proibidas, não pode ocorrer o efeito de espalhamento inelástico. Isto é, as vibrações moleculares que são ativas no efeito Raman são aquelas que produzem mudança na polarizabilidade (momento elétrico induzido) da molécula.

Quero ressaltar a diferença fundamental entre o efeito Raman e a simples absorção ou emissão induzida [18]. No caso de absorção (ou emissão induzida) basta que a luz incidente tenha frequência igual à diferença de energia entre os níveis inicial e final, portanto o efeito não cria novas frequências, não envolve níveis intermediários, e o que acontece é apenas uma variação na intensidade da radiação incidente; por outro lado, no efeito

Raman, devido justamente à existência de níveis intermediários, surgem novas frequências como já explicado, e a variação que isto causa na intensidade da radiação incidente é quase que desprezível (não fôsse pela própria ocorrência do efeito).

Vemos então que a espectroscopia de absorção infra-vermelho surge como sendo complementar à espectroscopia Raman.

Devido à simetria do tensor Raman (tensor de polarizabilidade), as vibrações moleculares simétricas que usualmente não aparecem em infra-vermelho, aparecem proeminentemente em Raman, e as vibrações anti-simétricas apresentam em geral o comportamento oposto{17}. Deste modo, tanto o espectro Raman como o espectro de absorção infra-vermelho estão relacionados com a densidade de estados vibracionais do meio material, ainda que de maneira independente, pois obedecem a diferentes regras de seleção.

Em cristais, o espalhamento Raman se dá pelo aniquilamento do fóton incidente{18,19}, de frequência  $\nu_i$  e momentum  $\vec{k}_i$ , na rede cristalina. O aniquilamento do fóton resulta na excitação duma vibração da rede (fonon), de frequência  $\nu_R$  e momentum  $\vec{k}_R$ , e na emissão de um fóton de frequência  $\nu_f$  e momentum  $\vec{k}_f$ .

Por conservação de energia,

$$\begin{aligned} h\nu_f &= h\nu_i \pm h\nu_R \\ \omega_f &= \omega_i \pm \omega_R \end{aligned} \quad (a)$$

e conservação de momentum,

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{k}_R \quad (b)$$

Os sinais ( $\pm$ ) referem-se à região Stokes (-), no caso do fonon absorver energia; e Anti-Stokes (+), no caso do fonon ceder energia. O processo envolve o acoplamento do campo elétrico incidente com as vibra-

ções óticas da rede {19}, e devido às estritas regras de seleção (a) e (b)), só alguns modos podem contribuir para o espectro Raman; e, uma vez que se está perto do centro da zona ( $1^{\text{a}}$ ) de Brillouin, (pois  $k_R \ll \pi/a$ ,  $a$  parâmetro de rede), só os modos  $\vec{k}=0$  (i.é, muito pequeno) são excitados no efeito Raman. Resulta também que para cristais as linhas espectrais são geralmente estreitas e bem pronunciadas (a não ser, é lógico, as de baixa atividade).

Para materiais amorfos, vidros e líquidos, ou cristais com orientação desordenada {20}, a situação é diferente. No que concerne a atividade Raman, ainda que se possa falar de vibrações harmônicas e modos normais de vibração {11,21,22}, a distância de coerência dos modos normais é curta em relação aos comprimentos de onda óticos, resultando daí a ausência de uma estrutura periódica ordenada, e conseqüente quebra das regras de seleção para os vetores de onda ( $\vec{k}$ ) dos fonons {22} óticos e acústicos, o que vem a permitir o espalhamento de luz por essencialmente todos os modos de vibração material {21}, e conseqüente alargamento das linhas espectrais (confronte com o parágrafo anterior). Similarmente, a atividade infra-vermelho (absortividade) no vidro independe da forma específica de vibração, dependendo apenas da sua frequência {23}. Em suma, para materiais amorfos, as atividades Raman e infra-vermelho não são mutuamente exclusivas em princípio, como geralmente acontece em cristais ordenados; um modo de vibração pode ser ativo ao mesmo tempo em Raman e I.V., apenas a intensidade relativa das duas é que dependerá do modo particular de vibração.

A expressão para a absortividade em vidros, derivada por Walley {23} é dada por

$$\alpha(\omega) = C \frac{(n^2+2)^2}{n} \omega^2 g(\omega) \quad (2.1)$$

onde  $C$  é uma constante independente de  $\omega$ ,  $n$  é o índice de refração do meio material e  $g(\omega)$  é a função de distribuição da densidade de estados vibracionais; aqui podemos bem apreciar a relação entre a

atividade infra-vermelho e a densidade de estados: a absorptividade dividida pelo quadrado da frequência é diretamente proporcional à densidade de estados; ainda mais, a relação (2.1) nos dá  $\alpha(\omega)$  independente da temperatura. Isto já foi observado experimentalmente {39,40,55}.

Por outro lado, a intensidade Raman (Stokes) dada por Shuker & Gammon {21}, depende da temperatura (implicitamente):

$$I_S(\omega) = \frac{\eta(\omega)+1}{\omega} \sum_b c_b g_b(\omega) \quad (2.2)$$

onde  $\eta(\omega)$  é o fator de <sup>Bose-Einstein</sup> Boltzmann,  $g_b(\omega)$  a função de distribuição da densidade de estados na banda de vibrações normais (veja {21}), e  $c_b$  a constante de acoplamento ótico da banda; mais uma vez podemos apreciar como se relaciona a atividade Raman com a densidade de estados vibracionais: a intensidade de espalhamento dividida pelo fator de população térmica e multiplicada pela frequência, é diretamente proporcional à densidade de estados.

Calcener & Sen {11} apresentam resultados modificados para a atividade Raman, ao assumirem que o acoplamento ótico ( $c_b$ ) é dependente da frequência. Suas expressões, que incluem também a dependência do espalhamento com  $\omega^4$  em analogia ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) {24,25} são:

$$I_S(\omega_R) = C (\omega_0 - \Delta\omega)^4 \frac{(\eta(\Delta\omega)+1)}{\Delta\omega} \sum_b c_b(\omega_R) g_b(\omega_R) \quad (2.3)$$

para as frequências Stokes ( $\omega_R = \omega_0 - \Delta\omega$ ); e

$$I_{AS}(\omega_R) = C (\omega_0 + \Delta\omega)^4 \frac{\eta(\Delta\omega)}{\Delta\omega} \sum_b c_b(\omega_R) g_b(\omega_R) \quad (2.4)$$

para as frequências Anti-Stokes ( $\omega_R = \omega_0 + \Delta\omega$ );  $C$  é uma constante que depende do volume ativo de espalhamento e do campo elétrico incidente {11},  $\omega_R$  é a frequência da luz espalhada e  $\Delta\omega$  é naturalmente

a mudança de frequência ("Raman Shift"), que corresponde à frequência da vibração envolvida no espalhamento. A grande novidade destes resultados ((2.3) e (2.4)) é que agora, tanto  $g_b(\omega)$  como  $c_b(\omega)$  podem dar um máximo no espectro Raman, isto é, uma dada linha Raman não está restrita a ser devida a um máximo na densidade de estados naquela frequência, mas pode ser alternativamente devida a um máximo do acoplamento ótico da radiação com a vibração do material. Esta necessidade de levar em consideração a dependência do acoplamento ótico com a frequência, na expressão para a intensidade Raman já havia sido apontada por Hass [13], em 1970, mas como se vê hibernou por quase 8 anos.

Vamos agora retomar e esclarecer o conceito de bandas de vibração em amorfos, que aparecem nas relações (2.2) e (2.4). Já vimos que a quebra das regras de seleção permite o espalhamento da luz por essencialmente todos os modos de vibração do material, e conseqüente alargamento (ou até perda) das linhas espectrais; nesta teoria de bandas o que se supõe é que os modos de vibração que tenham movimentos microscópicos, frequências, acoplamento ótico e distância decorrelação semelhantes, venham a ficar agrupados em bandas, cada banda com diferentes características; por exemplo, bandas de esticamento ("stretching bands") ou de dobramento ("bending bands") [21]. Este enfoque permite não só obter expressões que reproduzem os espectros de frequências fundamentais observados, como também estender a teoria a espectros de segunda ordem e perturbações não harmônicas [11].

Na teoria idealizada podemos nos restringir a vibrações harmônicas apenas. Assumindo as amplitudes de vibração como pequenas e a energia potencial restrita a termos quadráticos, somente as frequências fundamentais poderão aparecer no efeito Raman [17]. No caso real, entretanto, as vibrações não são estritamente harmônicas

e temos de considerar termos de ordem mais alta do que a quadrática na energia potencial. A energia vibracional da molécula não é mais então a soma de termos independentes, correspondentes aos modos normais, mas apresenta também termos cruzados contendo os números quânticos de dois ou mais modos normais, resultando no aparecimento de sobretons e combinações no espectro Raman. Galeener {26} apresentou em 1975, um trabalho sobre estes efeitos na sílica (mais recentemente, em 1977, Jain et al. {27} apresentaram um laser Raman de fibra de sílica sintonizável, em que cada ordem Stokes serve de bombeio para a ordem superior seguinte).

As quatro características necessárias à identificação de um modo de vibração responsável por uma dada linha Raman são: a mudança de frequência; a intensidade, que depende da variação da polarizabilidade do meio durante a vibração; o estado de polarização, que dá informação sobre a simetria da vibração; e o aparecimento ou não, em absorção infra-vermelho. {17}

O estado de polarização é frequentemente expressado como a razão entre as intensidades das componentes vertical e horizontal da linha Raman. Se o valor é menor que 0,1 a linha é considerada polarizada; se o valor é maior que 0,5 a linha é considerada des-polarizada. {17}

A dependência do efeito Raman com a temperatura tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, e as principais observações {17} para o abaixamento da temperatura são a diminuição da intensidade Anti-Stokes, um ligeiro aumento de intensidade Stokes, e estreitamento das linhas. Uma maneira interessante de obter a temperatura da amostra pelo espectro Raman é usar {59} a razão entre as expressões (2.3) e (2.4) das intensidades Stokes e Anti-Stokes,

$$\frac{I_S(\omega_R)}{I_{AS}(\omega_R)} = \left(\frac{\omega_0 - \Delta\omega}{\omega_0 + \Delta\omega}\right)^4 e^{h\Delta\omega/kT} \quad (2.5)$$

O que se faz é medir as intensidades das linhas nas respectivas frequências, e com o auxílio de (2.5) calcular a temperatura; a precisão do cálculo dependerá da qualidade do espectro. Resulta que, pela própria estrutura de (2.5), a imprecisão na temperatura será a mesma que em  $\Delta\omega$  (veremos isto explicitamente mais adiante, seq. III.1.C).

## II.2 - FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas que são usadas em telecomunicações, constituem-se, com raras exceções\*, de cilindros concêntricos com diferentes índices de refração (figura II.3 ). O cilindro mais interno, chamado núcleo, tem o índice de refração sempre maior do que o do cilindro externo, chamado casca, de modo que a luz fica confinada a propagar-se pelo núcleo por meio de reflexão interna total (fig. II.3.a).

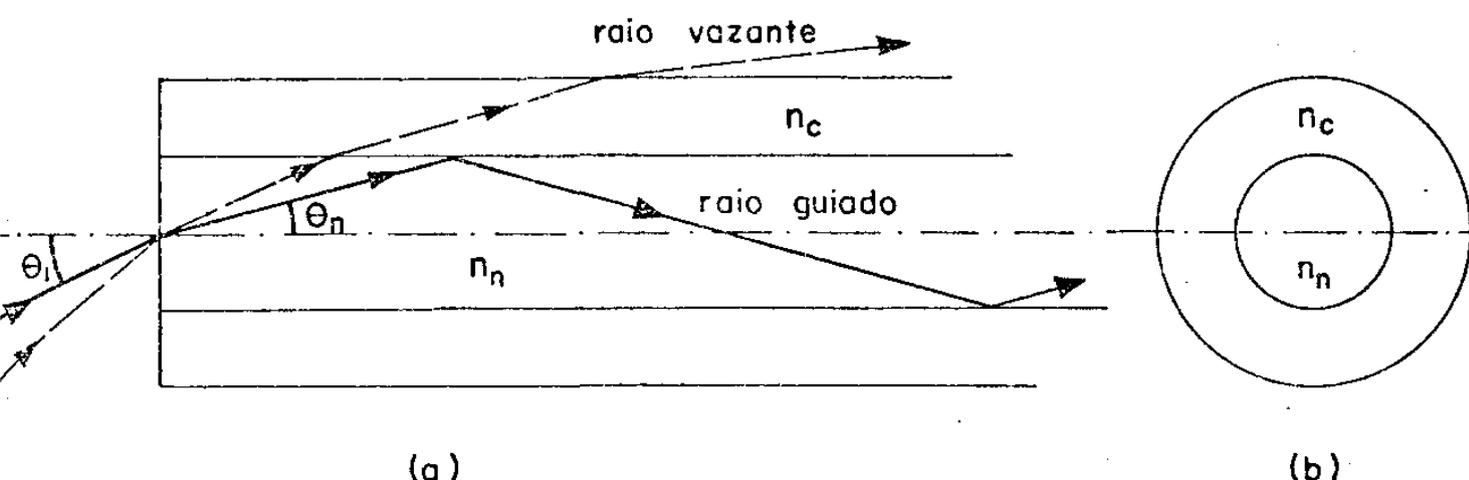


Figura II.3 - Fibra Ótica;  $n_n$  é o índice de refração do núcleo,  $n_c$  é o índice de refração da casca.

\* Muito recentemente (final 1978 e início 1979) têm começado a surgir fibras com novas geometrias [28-31].

A matéria prima utilizada é sempre basicamente a sílica, variando apenas o modo de fabricação e o método de obtenção dos diferentes índices, como veremos a seguir. Para se obter um núcleo com índice de refração maior que a casca, dispõem-se basicamente de dois processos. O mais utilizado, a deposição química de vapor (CVD), realiza-se a partir de um tubo capilar cilíndrico de sílica, em que vão sendo depositadas sucessivas camadas de "fuligem de sílica dopada" [33], em suspensão num gás de arraste; em seguida, o tubo é colapsado num bastão, que se designa preforma, da qual é puxada a fibra. Este é o processo utilizado em nossos laboratórios; o gás de arrasto é oxigênio ( $O_2$ ), e a "fuligem" é composta por tetracloreto de Si ( $SiCl_4$ ) e tetracloreto de germanio ( $GeCl_4$ ), resultando num núcleo de  $SiO_2$  dopada com  $GeO_2$ . O outro processo de fabricação é de certa forma o contrário: ao invés de, tendo a casca, fazer o núcleo, faz-se a casca já tendo o núcleo. Isto é, toma-se um bastão de sílica e sobre êle difunde-se ou deposita-se determinado tipo de composto, de modo que a parte mais interna da preforma tenha índice de refração maior que a parte mais externa; daí é puxada a fibra. Este processo é utilizado no fabrico de fibras com núcleo de sílica pura.

Caracterizam-se as fibras pelo perfil do índice de refração do núcleo, ou pela quantidade de modos de propagação que podem suportar, ou ambos. Na figura abaixo estão representados os tipos de

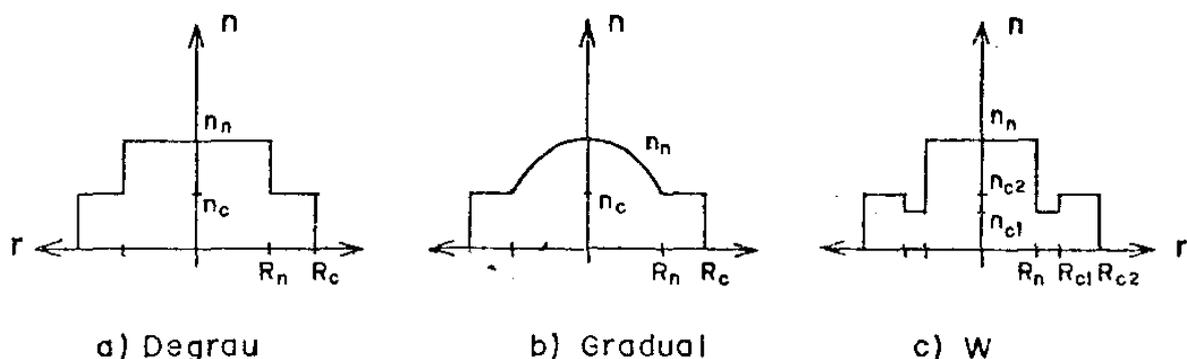


Fig. II.4- Perfís de índice de refração em fibras.

perfil mais comumente utilizados.

Quanto aos modos de propagação, existem fibras de dois tipos: monomodo e multimodo. A fibra monomodo é capaz de conduzir apenas um modo de propagação, de frequência apropriada, e seu perfil de índice é do tipo degrau com uma diferença percentual  $(n_n - n_c)/n_c$  de bem menos de 1%. As fibras multimodo suportam um grande número de modos de propagação e podem ter perfil de índice degrau ( $\Delta n$  típico 1-5%), gradual ou W. Vale a pena ressaltar que nos primórdios da tecnologia de fibras (1968-1970) [33], só era possível produzir fibras multimodo/degrau. Com o aprimoramento das técnicas de fabricação (é com base em propostas teóricas [34]), evoluíram os outros tipos mais sofisticados. Em nossos laboratórios ainda estamos equipados apenas para a produção das multimodo/degrau, por isso este foi o único tipo de fibra utilizado no presente trabalho.

Outra característica das fibras, correlata das acima, é a abertura numérica (AN), de grande interêsse nos sistemas de comunicação ótica — visto que esta é a característica que restringe o acoplamento ótico com outros componentes (LEDs, lasers de semicondutores, detetores, etc.). Temos duas definições alternativas equivalentes para a AN: uma, que se determina pela diferença entre os índices de refração do núcleo e a casca [63],

$$AN = \sqrt{n_n^2 - n_c^2} \quad ; \quad (2.6)$$

outra, dada pela Ótica Geométrica envolve o ângulo máximo de inclinação em relação ao eixo da fibra, que um raio incidente pode ter para se propagar pelo núcleo (Fig. II.3.a),

$$AN = n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_n \text{ sen } \theta_n \quad (2.7)$$

onde  $n_1$  é o índice de refração do meio em que está a fibra.

A equivalência das definições está no fato que  $\theta$  é determinado pela relação (2.6), assim

$$\theta_n = \arcsen \sqrt{\frac{n_n^2 - n_c^2}{n_n^2}} \quad (2.8)$$

Para fibras monomodo, a AN é sempre pequena; para fibras multimodo a AN pode ser grande ou pequena, conforme a diferença entre os índices, mas é sempre maior do que para as monomodo.

As perdas nas fibras, que não podemos deixar de mencionar, surgem devido a imperfeições no material e no processo de fabricação. Usualmente reúnem-se a contribuição de todas as perdas num único parâmetro  $\alpha(\omega)$ , chamado fator de atenuação da fibra, expressado geralmente em dB/km (dB-decibel). A deposição das camadas, o colapsamento da preforma e o puxamento da fibra são todos processos de difícil (mas possível) controle e que introduzem defeitos no material e na interface núcleo/casca, aumentando portanto o número de raios vazantes. O armazenamento em carretéis e o degradamento pela humidade do meio ambiente são também fatores que afetam a qualidade das fibras, mas que são mais facilmente controláveis e contornáveis, dimensionando-se apropriadamente os carretéis e revestindo a fibra com uma camada de plástico. O controle e aperfeiçoamento dos processos de fabricação permitem, hoje em dia, a obtenção de fibras monomodo com perdas muito baixas (atenuação de 0,5 dB/km){60}, já bem próximas do mínimo absoluto (de perdas) dado pelo espalhamento Rayleigh no material {33}.

As vantagens e utilidades dos diferentes tipos de fibras nas telecomunicações, não serão abordadas neste trabalho e podem ser vistas no trabalho de Gloge {33}, ou Carvalho {35}.

### II.3 - EFEITO RAMAN EM FIBRAS

O que faz com que a espectroscopia Raman seja especialmente atraente para estudo do material em fibras óticas, é o grande tamanho linear da amostra -- dezenas ou centenas de metros -- em contraste com alguns milímetros para cristais, ou centímetros para líquidos. Entretanto, na mesma medida que a intensidade do sinal Raman aumenta com o tamanho da amostra, devido ao maior número de centros espalhadores, aumentam também as perdas por imperfeições do material, que resulta na atenuação do sinal. Existe portanto um comprimento ideal para a fibra {36}, determinado pelo equilíbrio destes dois fenômenos.

Um cálculo simples e interessante do comprimento ideal foi apresentado por Walrafen & Stone em 1972 {36}. Faremos aqui uma dedução análoga à destes autores.

Suponhamos que temos uma intensidade de luz  $I$  (frequência  $\omega$ ) injetada na fibra, e uma correspondente intensidade de sinal Raman  $I_R$  (frequência  $\omega_R$ ). Podemos escrever a intensificação do sinal Raman  $dI_R$ , num comprimento  $dx$ , como

$$dI_R = G_R I dx - \alpha(\omega) I_R dx \quad (2.9)$$

onde  $\alpha(\omega)$  é o coeficiente de atenuação dependente da frequência, e  $G_R$  a seção de choque efetiva de espalhamento Raman. A equação (2.9) só é válida se pudermos negligenciar efeitos não lineares de radiação estimulada, ou seja, se a quantidade de luz incidente convertida em sinal Raman for pequena ( $I_R \ll I$ ). Deste modo podemos também escrever, supondo  $\alpha(\omega) = \alpha(\omega_R) = \alpha$  (já que  $\omega \approx \omega_R$ ),

$$dI = - \alpha dx I \quad (2.10)$$

e a solução de (2.10) é imediata

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.11)$$

onde  $I_0$  é o valor de  $I$  em  $x = 0$ . Substituindo (2.11) em (2.9) temos

$$\frac{dI_R}{dx} = G_R I_0 e^{-\alpha x} - \alpha I_R \quad (2.12)$$

que tem como solução

$$I_R = G_R I_0 x e^{-\alpha x} \quad (2.13)$$

A razão entre (2.11) e (2.13) nos dá uma relação linear, crescente com a distância na fibra, entre as intensidades Raman e excitadora

$$\frac{I_R}{I} = G_R x \quad (2.14)$$

como já havia sido previsto. O equilíbrio entre a atenuação e a intensificação do sinal Raman, é obtido no máximo da função  $I_R$

$$\left. \frac{dI_R}{dx} \right|_{x=L} = 0 = G_R I_0 e^{-\alpha L} - \alpha G_R I_0 L e^{-\alpha L} \quad (2.15)$$

daí,

$$L = \frac{1}{\alpha} \quad (2.16)$$

que é o comprimento ideal em função da atenuação. Esta foi a relação que usamos na determinação do comprimento das fibras que utilizamos.

O desenvolvimento acima é rapidamente criticável, porque  $\alpha$  pode ser fortemente dependente da frequência, conforme a região em que se trabalha. Mas, de qualquer modo, o cálculo é válido como uma aproximação se conhecermos a forma de  $\alpha(\omega)$ , e evitarmos regiões críticas.

POLARIZAÇÃO - Apesar da polarização ser uma das quatro características que determinam uma particular linha Raman, em fibras óticas tal característica fica perdida. Isto porque a fibra, devido a imperfeições e tensões internas presentes no material, por construção e/ou por torcimento e dobramento {30}, funciona como retardador linear e circular. A ação de retardamento linear faz-se sentir através a alteração das intensidades relativas das componentes ortogonais de polarização da luz, isto é, há conversão de energia de uma componente para outra. O retardamento circular surge como uma alteração, variável no espaço, da fase entre as componentes. Em suma, se a luz entra na fibra linearmente polarizada, depois de um certo comprimento estará elípticamente polarizada, mais adiante poderá estar circularmente polarizada, e, finalmente, pode haver uma distância (que só pode ser determinada experimentalmente) em que ela estará linearmente polarizada outra vez. Se, então, cortamos a fibra neste particular comprimento, temos luz linearmente polarizada na entrada e na saída da fibra - - mas de qualquer modo, a polarização da luz espalhada fica irremediavelmente perdida. Fizemos neste trabalho algumas medidas de polarização com fibras despolarizantes, e estão apresentadas na parte experimental (cap.III, seq. III.1).

Recentemente, têm sido feitas pesquisas {28-32} de fibras que preservam o estado de polarização da luz incidente, baseadas em diferentes geometrias para o núcleo {28,29} e/ou no aumento da birefringência do material {30, 31, 32}, que impede a conversão de energia entre as componentes ortogonais. Se estas fibras são capazes de manter também a polarização do sinal Raman nelas produzido, ainda não foi verificado, mas seria de grande utilidade para o estudo do efeito (e do material) se mantivessem.

## CAPITULO III

### EXPERIMENTAL 1 : ESPECTROSCOPIA RAMAN

#### III.1 - ESPALHAMENTO FRONTAL.

##### INTRODUÇÃO:

Em fibras óticas, devido à sua geometria, o espalhamento Raman prevalece na direção longitudinal. O espalhamento nas outras direções, ainda que presente, é de intensidade muitíssimo inferior ao longitudinal e por isso de pouco interêsse prático. Assim sendo, restringimos nossos experimentos com fibras ao espalhamento frontal e o retro-espalhamento. Abordaremos nesta seção as medidas feitas por meio do espalhamento frontal, e na seguinte, as feitas por retro-espalhamento.

Uma vez que o espalhamento frontal permite uma montagem relativamente simples (fig.III.1), e dá boa relação sinal/ruído, tomamos este modo como base e ponto de partida para o estudo das fibras. Fizemos inicialmente espectros de fibras com diferentes características (dopagem de Ge, abertura numérica) à temperatura ambiente. Depois escolhemos uma delas e usamos para estudar a dependência do espectro Raman com a temperatura.

Esta montagem também foi usada para medir a AN das fibras e estudar a polarização da luz incidente e espalhada.

##### A. MEDIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE.

###### Amostras e Instrumentação:

As fibras que utilizamos são fibras brasileiras, feitas nos laboratórios da Telebrás (Campinas). São fibras multimodo, cujo núcleo é de sílica dopada com germanio, obtido por CVD, e a

casca da sílica pura (pureza não especificada). Algumas delas eram externamente revestidas com uma camada de plástico para aumentar sua durabilidade. As principais características das bras usadas estão resumidas na Tabela III.1(pg.20A). O comprimento das fibras, como dado pela relação (2.16), estava na faixa de 50 a 80m .

Para serem utilizadas nas medidas, era imprescindível que as fibras apresentassem faces planas na entrada e na saída. O método de corte, e a verificação da qualidade dos mesmos, estão descritos na referência [35].

As fontes que utilizamos foram inicialmente um laser de argônio iônico (Ar<sup>+</sup>) da Coherent Radiation - modelo CR-8, e posteriormente, o mesmo tipo de laser, mas da Spectra-Physics, modelo 166.

Os espectros foram obtidos usando-se um espectrômetro duplo com rêsdes holográficas, SPEX - 14018 (fig. III.2, pg.20C); uma fotomultiplicadora com resfriamento termoelétrico, RCA - C31034 ; e um eletrômetro de alta sensibilidade, Keithley 610-GR. Infelizmente, não dispunhamos de equipamento para fazer contagem de fótons, que é muito mais sofisticada e dá uma relação sinal/ruído muito melhor. Os espectros foram registrados com um registrador contínuo, Hewlett-Packard - 7101BM.

#### Montagem e procedimento experimentais. Resultados.

A montagem experimental aparece na figura III.1. A luz proveniente do laser ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ) é lançada dentro da fibra por meio duma objetiva de microscópio de AN = 0,25 (maior que a das fibras utilizadas) e aumento 10x ; na saída da fibra a luz é coletada por uma objetiva fotográfica, que lança a luz dentro do espectrômetro. O sinal que passa pela fenda de saída incide na fotomultiplicadora, que o transforma em impulso elé-

- TABELA III.1 -

Fibras óticas de silica dopada com germania, utilizadas neste trabalho.

---



---

a e b dimensões do núcleo ; D dimensão externa da fibra.

---



---

Fibra 1	D=117μ AN=0,21	a=36μ Ge* —	b=35μ Si* —	ε=0,234†
Fibra 3	D=110μ AN=0,13	a=35μ Ge=120	b=24μ Si=300	ε=0,728
Fibra 4	D=130μ AN=0,15	a=49μ Ge=160	b=30μ Si=300	ε=0,790
Fibra 5	D=105μ AN=0,22	a=30μ Ge=320	b=25μ Si=300	ε=0,552
Fibra 6	D=110μ AN=0,22	a=25μ Ge=300	b=23μ Si=300	ε=0,392

---



---

† Excentricidade da elipse:  $\epsilon = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2}}$ .

\* Fluxo de gás de arrasto (pg.13), em ml/min.

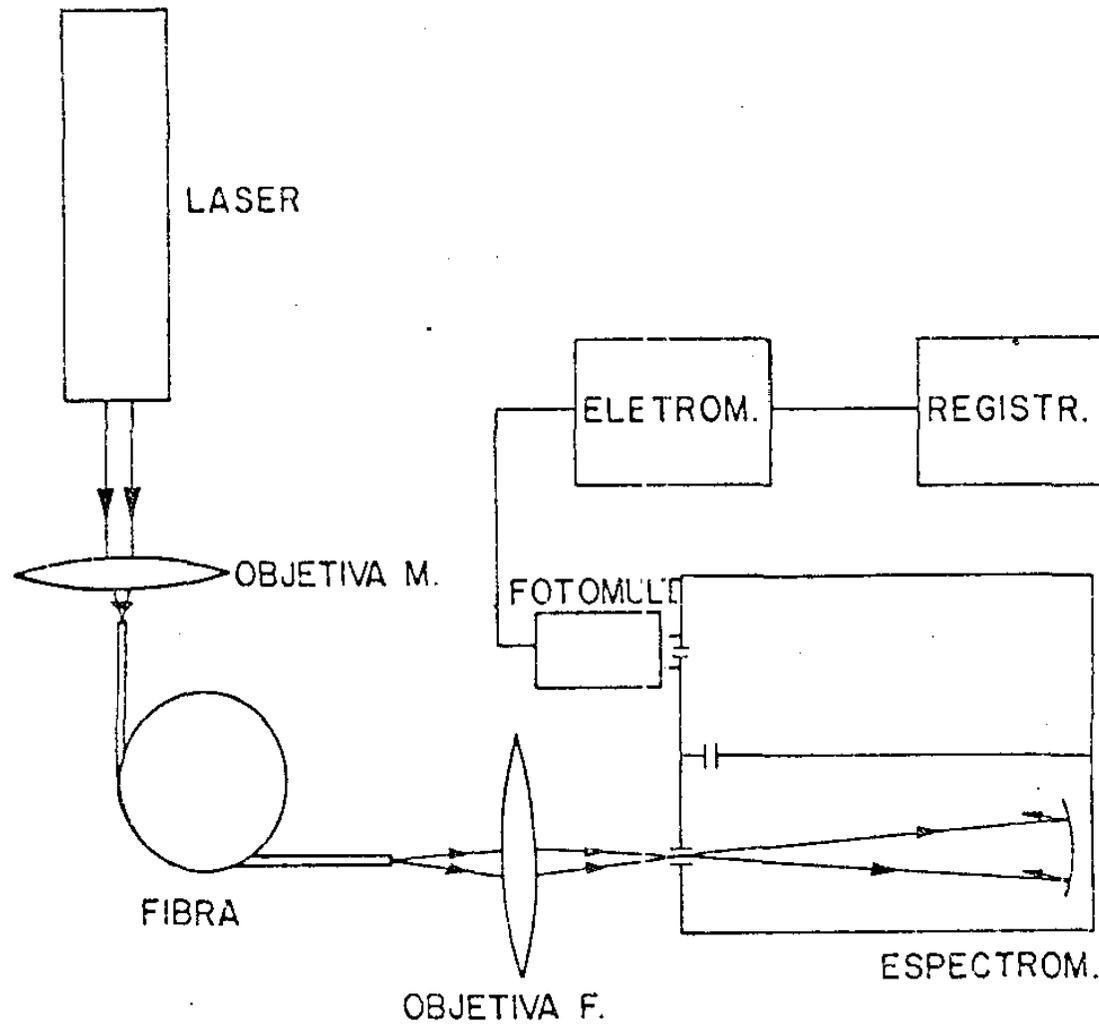


Figura III.1 - Esquema da montagem de Espalhamento Frontal. M é microscópio, F é fotográfica.

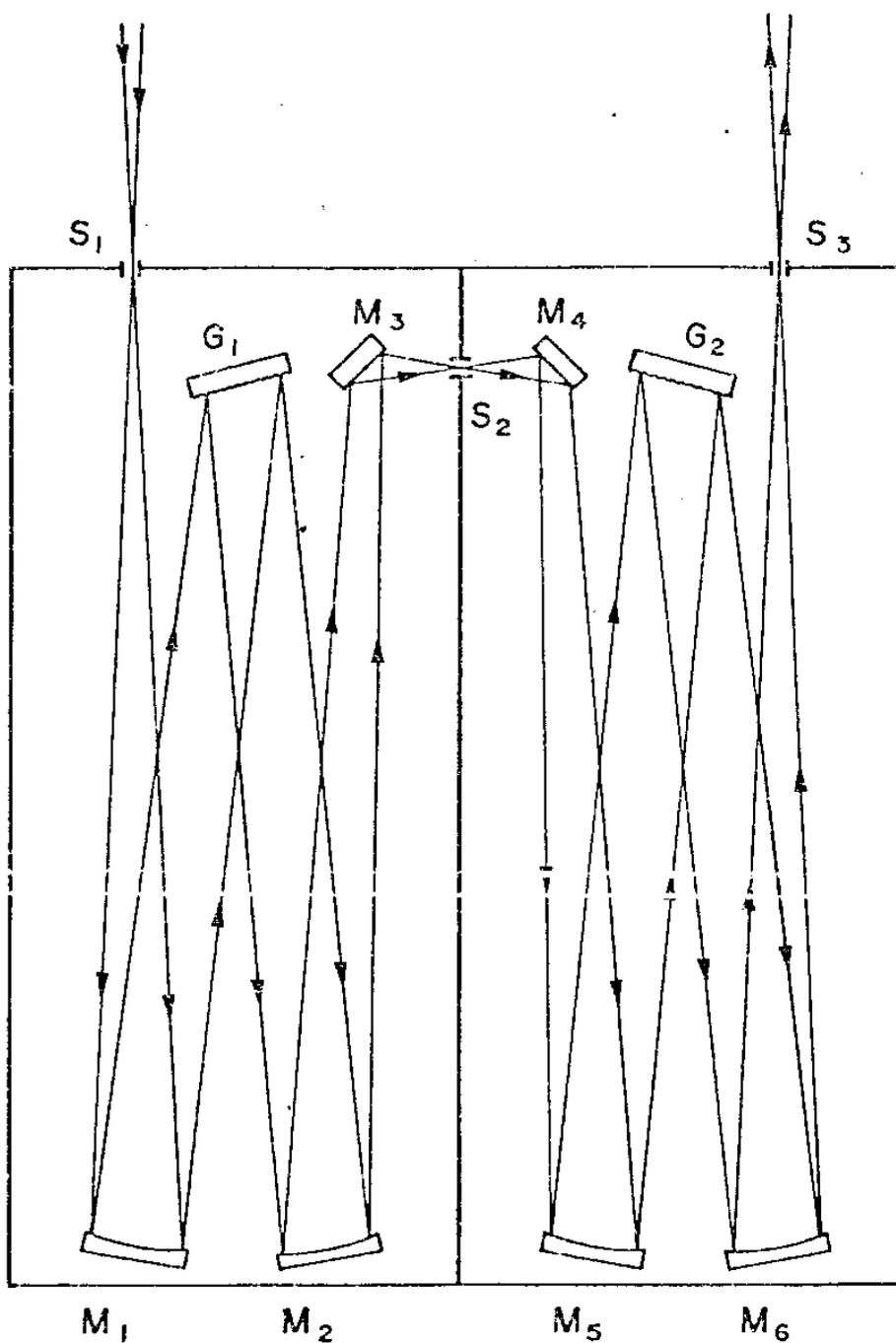


Fig.III.2 - Esquema Óptico do SPEX-14018.  $M$  são espelhos ;  $S$  são fendas ;  $G$  são rês-des (gratings) holográficas .

trico; este impulso elétrico é medido e amplificado no eletrômetro, e finalmente registrado em regime contínuo.

A melhor maneira que achamos para fixar firmemente as extremidades da fibra, foi utilizando um tubo capilar cilíndrico de vidro, com 2,5-3,0 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro, e o orifício central 1 mm. A ponta da fibra já cortada (ver pg.20) era introduzida no capilar até que saísse uns 2 ou 3 mm para fora na outra extremidade; aí colava-se a fibra no interior do capilar enchendo-o com uma cola transparente e rápida (Loctite-Superbonder). Este procedimento, além de assegurar uma perfeita fixação, também funcionava como eliminador dos modos de propagação na casca da fibra, por meio da equalização dos índices de refração casca/exterior (processo de "index matching") ; a eliminação dos modos da casca é importante porque assim estamos seguros de estar observando apenas a luz que se propaga pelo núcleo.

A escolha da objetiva fotográfica, Canon 50mm f/1,8 , é feita de modo a se poder acoplar o cone de luz na entrada do espectrômetro ( f/7,8 ) ; este último tem por base o primeiro espelho, por vértice a fenda de entrada e por altura a distância espelho-fenda ( fig. III.2 ) ; tal procedimento maximiza a resolução (uma vez que enche a rede de difração). O espectrômetro possui um sofisticado controle eletrônico que permite usar precisas e diferentes velocidades de varredura. A resolução espectral do aparelho depende crucialmente da abertura das fendas de entrada e saída e, em menor grau, da fenda central. Nas nossas medidas usamos as fendas de entrada, central e saída, com a largura 60, 120 e 60  $\mu$  , respectivamente, e a fenda de entrada com altura 2mm ; velocidade de varredura 0,2cm<sup>-1</sup>/s ou 0,5cm<sup>-1</sup>/s ; com estes valores pudemos obter nos melhores espectros resolução melhor que 3cm<sup>-1</sup> , e relação sinal/ruído (S/R) típica melhor que 60.

O alinhamento do sistema é um trabalho penoso e que exige bastante paciência. O primeiro passo é alinhar o eixo ótico da objetiva de microscópio, que está montada numa base ajustável tipo XYZ, com o feixe do laser; em seguida, alinha-se a fibra, cujas extremidades também estão fixadas em bases XYZ, com o eixo ótico da objetiva, e ajusta-se a face da fibra de modo a ficar na distância focal da lente. Aí temos a fibra "acesa", isto é, a luz incidente lançada no interior da fibra. Trata-se então de alinhar a saída da fibra com o eixo ótico do espectrômetro; isto é feito com o auxílio de um pequeno laser de He-Ne (2mW); faz-se o feixe deste laser, passando pela fenda de entrada, incidir no centro do primeiro espelho de espectrômetro (fig. III.2), e está determinado o eixo ótico do aparelho; em seguida, alinha-se a objetiva fotográfica com o feixe do laser e por fim, alinha-se a extremidade da fibra. Para lograr o acoplamento já mencionado, dos cones de luz, colocávamos a face da objetiva (a mais próxima do espectrômetro) a uma distância pré-determinada ( $\approx 23\text{cm}$ ) da fenda de entrada, e ajustávamos a posição da ponta de saída da fibra de modo ao "spot" da lente coincidir com a fenda. O espectrômetro era fixado numa dada linha Raman, de preferência a principal, e os ajustes eram feitos até aparecer um sinal no eletrômetro.

O processo acima descrito é o ajuste grosso. O ajuste fino consiste em refazer todo o processo, agora com maior cuidado, de modo a maximizar o sinal no eletrômetro.

Especial cuidado tem que ser tomado quando nos aproximamos da linha do laser, ou quando passamos por ela ao ir de Anti-Stokes para Stokes (ou vice-versa) continuamente. A linha do laser ou frequência excitadora do espalhamento Raman, tem intensidade 7 ou 8 ordens de magnitude maior que a intensidade Raman na sílica.

Portanto, numa varredura contínua, em que se passa pelo "zero" ( $\Delta\omega = 0 = |\omega_0 - \omega_R|$ ) deve-se usar filtros de densidade neutra\* para reduzir a intensidade do laser à mesma ordem de grandeza que o sinal Raman, para não danificar a fotomultiplicadora. Nas nossas medidas, os filtros totalizavam  $ND = 7$  e eram colocados no máximo  $4\text{cm}^{-1}$  antes da linha do laser e retirados  $4\text{cm}^{-1}$  depois.

Tomadas as precauções e feitos os ajustes, deixa-se correr o espectro. Os resultados assim obtidos estão na figura III.3 para fibra 4, e na figura III.4, para fibras 1 e 5. (pgs.23A e B).

MEDIÇÃO DA AN - Para medir o cone de luz de saída da fibra era preciso fazer uma pequena modificação na montagem experimental. A objetiva fotográfica era retirada e colocávamos um anteparo de modo a observar a imagem do núcleo, na configuração de campo afastado (fig. III.5).

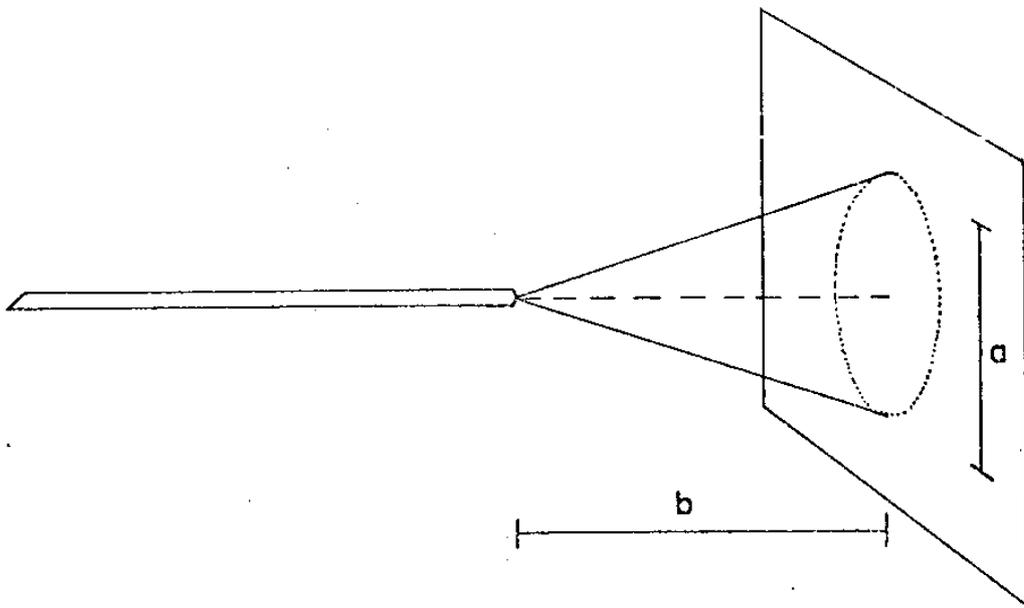


Fig. III.5 - Medição da abertura numérica da fibra.

Medíamos  $\underline{a}$ , e por meio da relação

$$\theta_1 = \text{arctg} \frac{a}{2b} \quad (3.1)$$

\* "neutral density filters" ( ND ) .

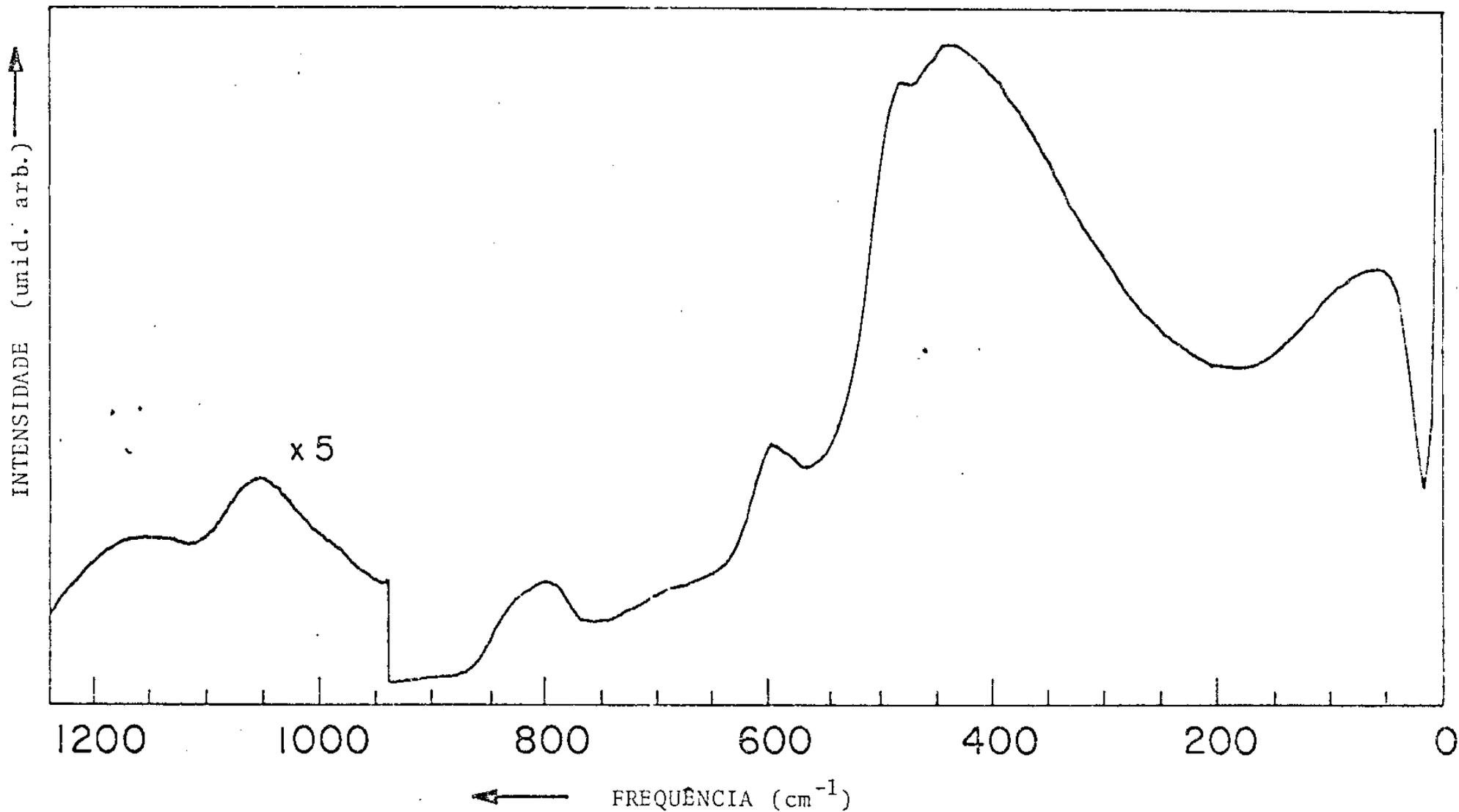


Fig. III.3 - Espectro Raman Espontâneo (ERsp) frontal do núcleo da Fibra 4 (AN=0,15).

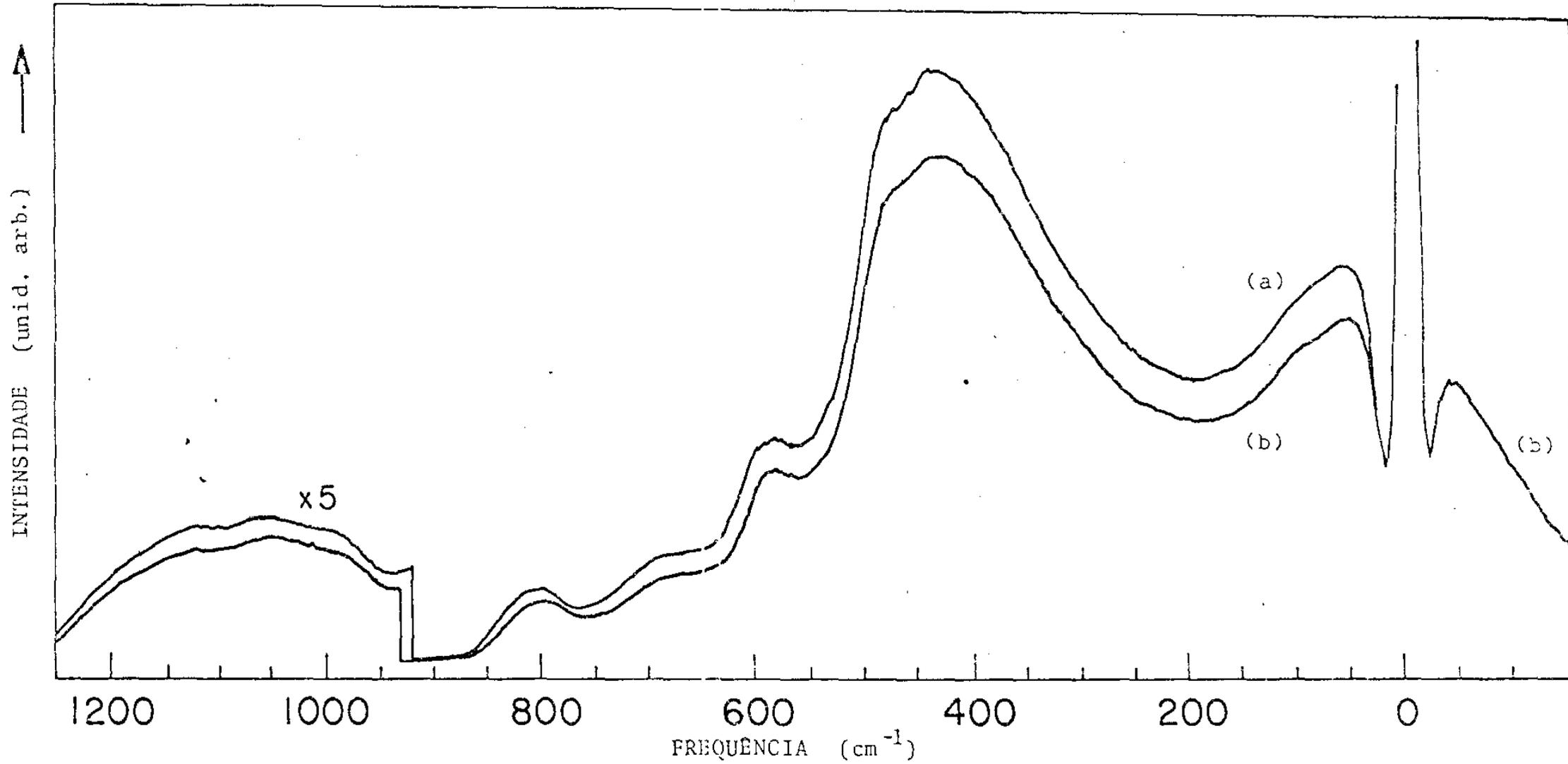


Fig. III.4 - ERsp frontal do núcleo da (a) Fibra 5 (AN=0,22) e da (b) Fibra 1 (AN=0,21).

calculávamos a abertura numérica usando a relação (2.7). Os valores obtidos estão na Tabela III.1, e concordam com os obtidos por outro método [35]. Com base naqueles valores e usando a relação

$$AN = \sqrt{n_n^2 - n_c^2} \quad (2.6)$$

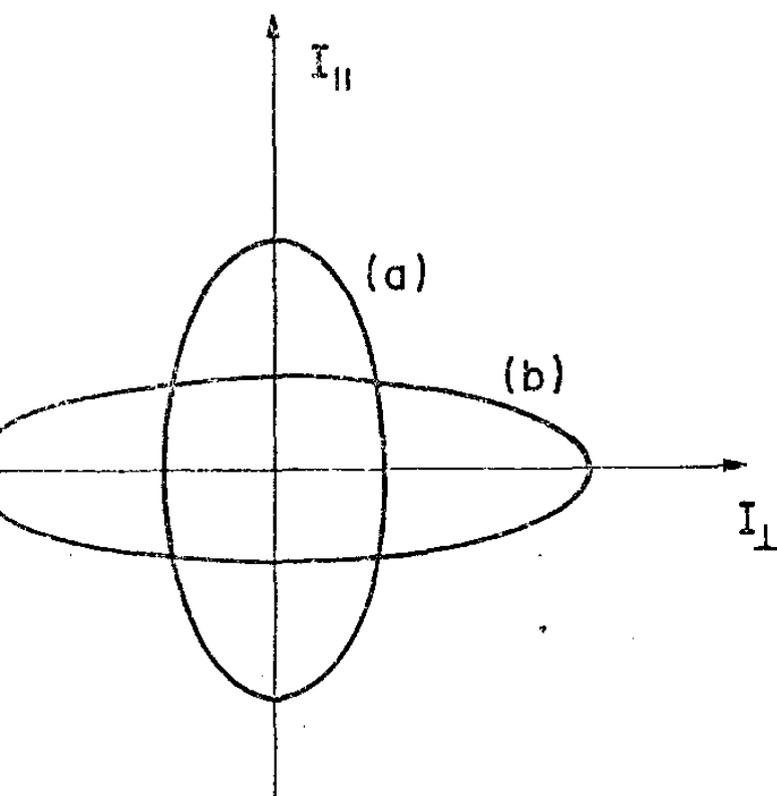
podemos fazer uma estimativa do índice de refração do núcleo das fibras. No comprimento de onda utilizado, 5145Å (laser Ar<sup>+</sup>), a sílica tem índice de refração  $n_c = 1,46$  [12], de modo que se obtém para a fibra 4 (AN = 0,15):

$$n_n = 1,467 \rightarrow \Delta n = \frac{n_n - n_c}{n_c} = 0,48\%$$

e para a fibra 5 (AN = 0,22) :

$$n_n = 1,476 \rightarrow \Delta n = 1,1\%$$

**POLARIZAÇÃO** - A montagem utilizada para estudar a polarização é basicamente a mesma que para a AN, com as diferenças de, no lugar do anteparo, usarmos um detetor de intensidade, e de utilizarmos também um polarizador. Primeiro colocamos o polarizador antes da fibra, para detectar a polarização do feixe de laser de Ar<sup>+</sup> -- constatamos que, dentro do limite de precisão do polarizador a linha do laser é linearmente polarizada (uma componente tem intensidade > 95% da intensidade total) ; o polarizador era graduado de modo que pudemos marcar a posição da polarização do laser. A seguir, colocamos o polarizador depois da fibra e medimos as intensidades das componentes paralela( || ) e perpendicular( ⊥ ) à luz do laser. Como já vimos, a fibra tem ação despolarizante, e foi o que observamos (fig. III.6, Tabela III.2 - pg. 25). +



- TABELA III.2 -

Estado de polarização

Fibra 1 (m)	Compon.    (unid.arb.)	Compon. ⊥ (unid.arb.)
2,2	30	14
33	24	81

Fig. III.6 - Estado de polarização da luz numa fibra (Fibra 1):  
(a) em 2,2m ; (b) em 33m .

## B. MEDIDAS À BAIXA TEMPERATURA.

### Amostra e Instrumentação:

Nesta parte utilizamos apenas a fibra 4 (Tabela III.1) . O equipamento e a montagem foram os mesmos que na seção anterior, apenas adicionando-se um reservatório de isopor, para o nitrogênio líquido. As fibras vêm enroladas em carretéis padrão de 22cm. de diâmetro, de modo que o reservatório de isopor era dimensionado para alojar convenientemente o carretel na posição horizontal.

### Montagem e Procedimento experimentais. Resultados.

O coeficiente de expansão térmica do carretel de plástico é muito maior que o da fibra de sílica, e isto introduziu dificuldades; porque no enrolamento usual (fig. III.7a) a fibra ocupa toda a extensão lateral do carretel, de modo que quando são res-

friados carretel (na horizontal) e fibra, o primeiro se contrai mais que a segunda, fazendo com que algumas voltas do enrolamento passem a ter arco maior do que tinham inicialmente (à temperatura ambiente) — ao retornar à temperatura ambiente, o carretel se expande partindo a fibra nos locais de arco maior. Para contornar esta situação, reenrola-se a fibra como na figura III.7b, colocando entre o carretel e a fibra um pedaço de fita adesiva e enrolando volta sobre volta, não muito justo; assim, o sistema vai à baixa temperatura e volta à temperatura ambiente inalterado.

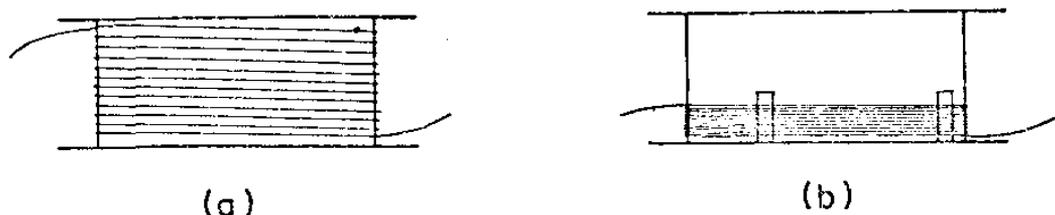


Fig. III.7 - (a) Enrolamento usual; (b) Enrolamento para baixa temperatura.

O carretel com a fibra é inicialmente colocado no reservatório de isopor à temperatura ambiente. Dos 55m de fibra, apenas 2m ficam fora do reservatório para acoplamento com o laser e o espectrômetro (como já descrito). Feito o alinhamento, deixa-se correr o espectro desde frequências Anti-Stokes até Stokes, tomando o devido cuidado na linha do laser. Uma vez percorrida a faixa de frequências desejadas, retorna-se à frequência Anti-Stokes inicial e resfria-se a amostra. O resfriamento é feito despejando-se o nitrogênio líquido cuidadosa e lentamente dentro do reservatório, com o auxílio de um longo funil. Enche-se o reservatório até o nível de nitrogênio encobrir completamente o enrolamento da fibra. Assim resfriada a amostra, deixa-se correr o espectro.

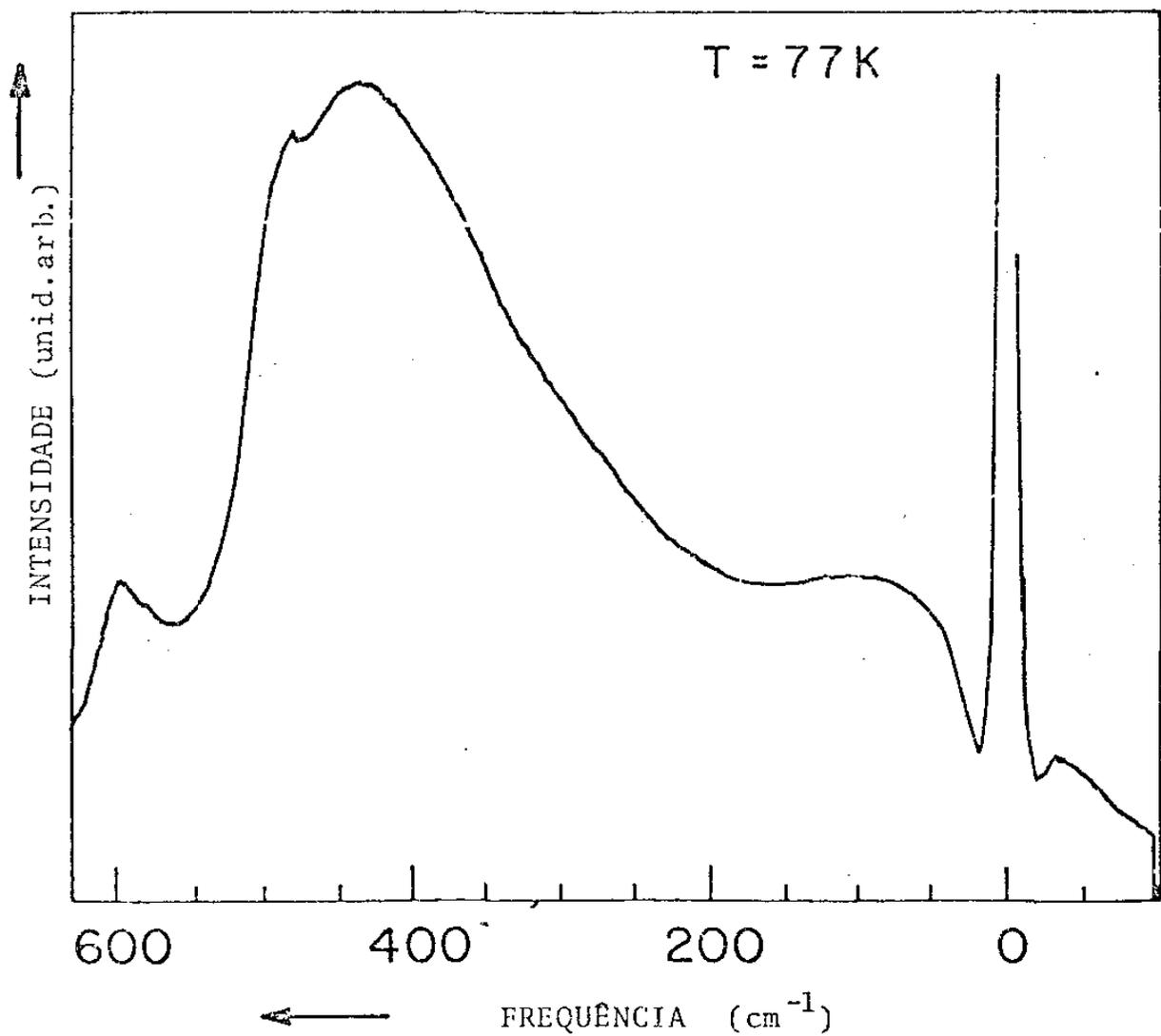
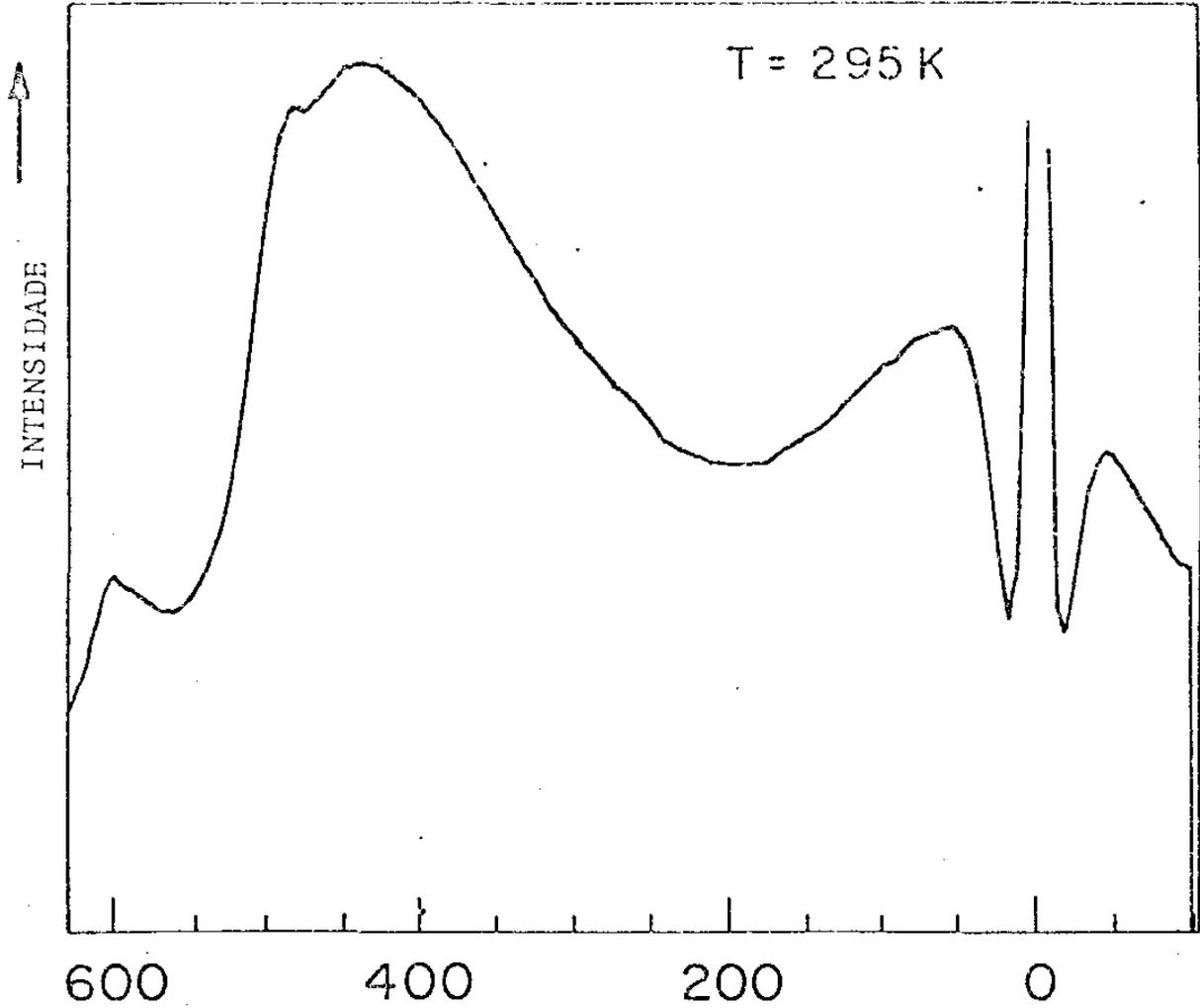


Fig. III.8 - ERsp frontal do núcleo da Fibra 4, à temperatura ambiente ( $T=295^{\circ}\text{K}$ ) e à temperatura de nitrogênio lí-

Os resultados obtidos à temperatura ambiente ( $T=295^{\circ}\text{K}$ ) e à temperatura de nitrogênio líquido ( $T=77^{\circ}\text{K}$ ) estão na fig. III.8 .

### C. ANÁLISE DOS RESULTADOS.

Nesta parte vamos nos limitar a uma análise descritiva dos espectros obtidos, fazendo apenas algumas observações que sejam necessárias ao melhor entendimento da descrição. A discussão mais aprofundada, envolvendo os resultados de todas as experiências realizadas neste trabalho, será feita no Capítulo V .

Investiguemos primeiro as figuras III.3 e III.4 . A largura da banda principal em torno de  $440\text{cm}^{-1}$  , e da banda de baixa frequência em torno de  $55\text{cm}^{-1}$  , diminui com o aumento da dopagem de Ge -- na linha de  $440\text{cm}^{-1}$  , a largura passa de 2,85 (unidades arbitrárias, fibra 4) para 2,60 (fibra 5) em alturas equivalentes, (2/3 do máximo); na linha de  $55\text{cm}^{-1}$  , a largura passa de 1,60 (fibra 4) para 1,35 (fibra 5) em alturas equivalentes (4/5 do máximo). Pode-se também observar que para maior concentração de Ge aparece mais claramente um modo de vibração próximo a  $100\text{cm}^{-1}$  ; a linha em  $480\text{cm}^{-1}$  diminui de intensidade, assim como a de  $600\text{cm}^{-1}$  ; a intensidade da linha de  $800\text{cm}^{-1}$  fica também reduzida; e a intensidade da vibração de  $1050\text{cm}^{-1}$  fica drasticamente reduzida. A tabela III.3 reúne algumas destas observações. A relação  $I_{55}/I_{440}=0,58$

- TABELA III.3 -

Variação nas intensidades Stokes .

Amostra	$I_{55}/I_{440}$	$I_{490}/I_{440}$	$I_{600}/I_{440}$	$I_{680}/I_{440}$
$\text{SiO}_2$ (bulk)	0,58	0,95	0,25*	0,07
Fibra 4	0,65	0,94	0,41	0,17
Fibra 1	0,69	0,93	0,39	0,22

\*Este valor não pode ser diretamente comparado com os outros (vide

coincide com outros autores {13,40,57}, mas as outras da mesma coluna não têm contraparte.

O aumento da concentração de  $\text{GeO}_2$  altera também as frequências de vibração. Observamos que todas, (exceto  $800\text{cm}^{-1}$ ) diminuem, e como cada frequência Raman está associada a um diferente modo de vibração, as diferentes frequências sofrem diferentes variações. Reunimos as variações observadas na tabela abaixo.

- TABELA III.4 -

Variação nas frequências Stokes.

Amostra	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )							
$\text{SiO}_2$ (bulk)	64	440	493	605	-	800	1062	1200
Fibra 4	58	437	480	596	680	800	1054	1145
Fibra 1	56	434	473	583	685	800	1054	1118
(Erro)	2%		0,5%					

A redução de temperatura (figuras III.8) causa uma pronunciada diminuição de intensidade na banda de baixas frequências, mas deixa praticamente inalteradas as intensidades das frequências mais altas; isto se deve principalmente ao fato de que o fator de Boltzmann é bem maior para baixas frequências do que para altas — na temperatura ambiente ( $T=295^\circ\text{K}$ ), em  $50\text{cm}^{-1}$  (Stokes)  $n+1=4,62$ ; e em  $200\text{cm}^{-1}$  já está reduzido a  $n+1=1,6$ . De acordo com a seção (II.1), deveríamos observar um ligeiro aumento na intensidade das linhas de média e alta frequência, mas isto não ocorreu ou se houve alguma variação, esta foi dentro do limite de ruído -- de modo que não podemos afirmar nada. Por outro lado, observa-se claramente o estreitamento das

bandas de vibração: 11% para  $600\text{cm}^{-1}$  e 17% para a banda principal de  $440\text{cm}^{-1}$ .

Trabalhando iterativamente com os dados experimentais e a equação (2,5), conclui-se que a temperatura no interior da fibra é maior,  $\Delta T = 12^\circ\text{K} \pm 1^\circ\text{K}$ , do que no exterior (meio externo). Aliás, isto era de se esperar devido às altas densidades de potência que se tem no núcleo da fibra. Os resultados experimentais e calculados podem ser apreciados na tabela III.5 abaixo.

- TABELA III.5 -

Efeitos de temperatura

$\Delta\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	T ( $^\circ\text{K}$ )	$I_S/I_{AS}$	P (%)
435	308	6,38	0,5(I,f)
435	295(?)	6,34	experim.
435	295	7,03	10 (I)
56	295(?)	1,25	experim.
52	306	1,25	0,0(I)
56	77(?)	2,21	experim.
52	90	2,24	1,5(I,T)
52	77	2,58	14 (I)

O processo iterativo começa pelas duas primeiras linhas, levando em conta a precisão experimental de 0,5% na região de frequências acima de  $300\text{cm}^{-1}$ . A coluna P(%) indica a variação percentual da grandeza entre parentesis — T é temperatura, I é  $I_S/I_{AS}$ , f é frequência — contra o respectivo valor experimental (dentro da mesma faixa de frequência e temperatura).

O valor  $52\text{cm}^{-1}$ , na primeira coluna, aparece como média entre  $\Delta\omega_S = 56\text{cm}^{-1}$  e  $\Delta\omega_{AS} = 48\text{cm}^{-1}$ . A conclusão final da iteração (complicada) está nas linhas 1-2 e 6-7, ou seja, a partir da coerência entre os valores das colunas 1, 3 e 4 conclui-se que a temperatura real no interior da fibra vem a ser mais alta que no exterior, com  $T = 12 \pm 1^\circ\text{K}$ . O valor  $\pm 1^\circ\text{K}$  vem simultaneamente das precisões de  $\approx 0,5\%$  para região média/alta frequência e de  $\approx 1,5\%$  para baixa frequência, e da natureza da equação (2,5) usada no processo.

Observamos também que a redução na temperatura melhora a relação sinal "in/out", pois diminui bastante as perdas por curvatura da fibra (vide Tabela III.6), porque, como já vimos, o carretel contrai-se mais que a fibra, resultando numa diminuição das tensões de dobramento e esticamento que surgem inevitavelmente no processo de enrolamento.

- TABELA III.6 -

Dependência da intensidade dos sinais "in/out", com a temperatura.

t(min)	T(°K)	$I_{in}$ (mw)	$I_{out}$ (mw)
0	295	180	60
15	77	175	70
30	240	175	62
50	295	175	60

### III.2 - RETRO-ESPALHAMENTO.

#### INTRODUÇÃO:

Esta é a configuração de espalhamento a  $180^\circ$ . Seu estudo tem como objetivo primordial a verificação da isotropia do efeito Raman no vidro, que é um material isotrópico. Usamos esta configuração também para estudar a influência de tensão mecânica longitudinal nos modos vibracionais do material, principalmente nos de baixa frequência.

#### A. MEDIDAS EM CONDIÇÕES NORMAIS (CNTP).

##### Amostras e Instrumentação:

Utilizamos nesta parte a Fibra 4, a mesma que foi usada no espalhamento frontal — partes A e B — para que pudéssemos comparar estes resultados com aqueles. Ficamos restritos a um comprimento de fibra de apenas 2,5m (e não 50m, como se deveria pela relação (2.16)), devido a limitações experimentais para fibra sob tensão.

O equipamento usado foi basicamente o mesmo que no espalhamento frontal, adicionando-se apenas um beam-splitter (50%/50%) e um espelho.

##### Montagem e Procedimento experimentais. Resultados.

Esta montagem é bem diferente da anterior (frontal), como pode ser visto na fig.III.9; só permaneceu inalterado o sistema de detecção e registro (espectômetro, etc.) . A luz proveniente do laser é desviada a  $90^\circ$  por um espelho de alta qualidade, montado sobre uma base de precisão, com orientação regulável (ORIEL 1450), e, em seguida passa pelo beam-splitter e incide na objetiva de microscópio (Olympus AN=0,25. 10x), que a lança dentro da fibra. A fração da luz que é retro-espalhada pela fibra (ao longo do seu interior), sai pela mesma face que entrou e passa de volta pela

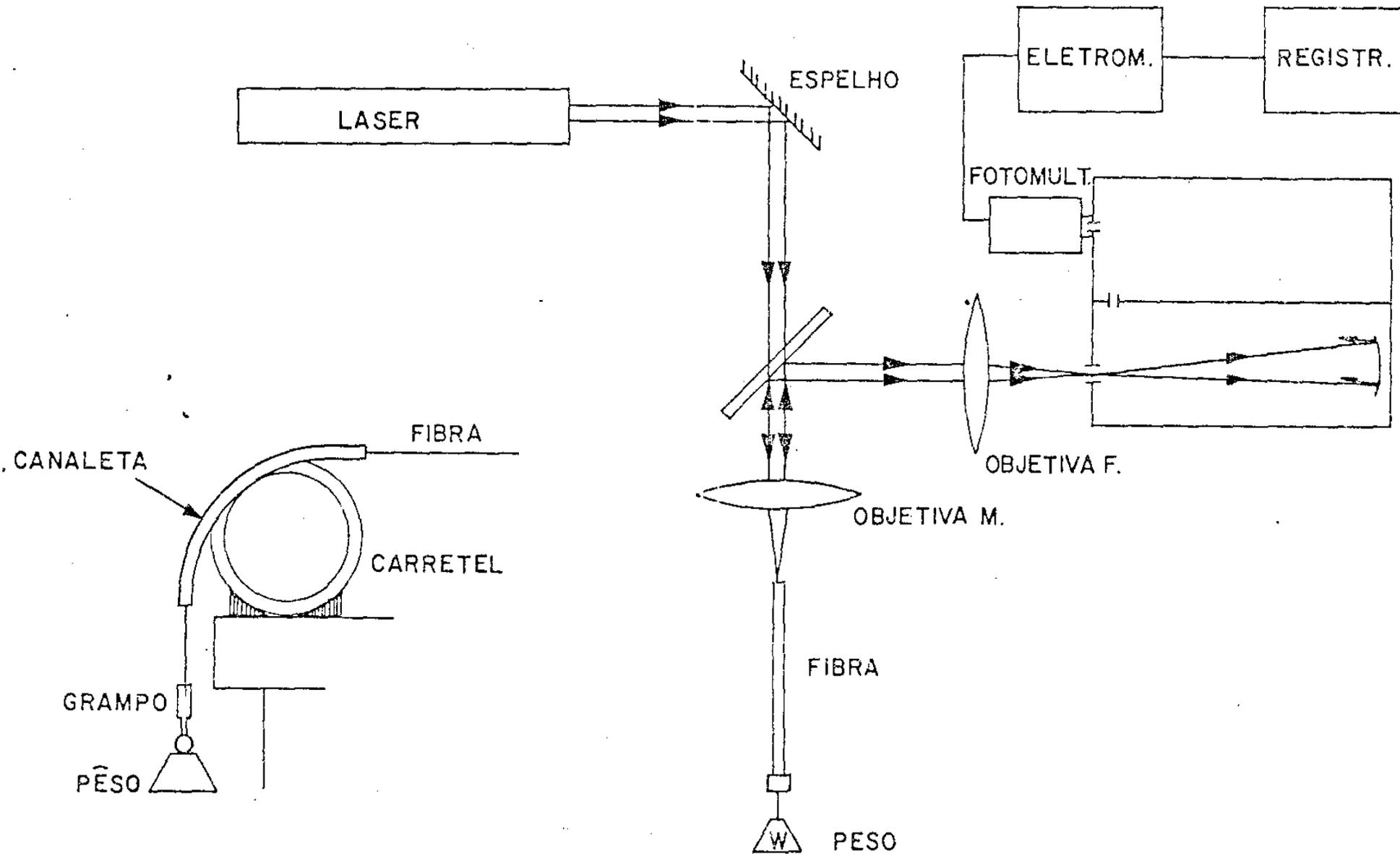


FIGURA III.9.- Esquema da montagem para retro-espalhamento (retro-). Inserido está o detalhe de aplicação de tensão longitudinal na fibra.

objetiva de microscópio; é então desviada a  $90^\circ$  pelo beam-splitter e recolhida por uma objetiva fotográfica (Takumar 150mm.f/3,5) que a lança dentro do espectômetro. Note-se que, como a ponta da fibra está agora inevitavelmente mais afastada da objetiva fotográfica, a distância focal da objetiva deve ser maior para lograr-se o acoplamento com o cone de luz do espectrômetro.

Devido ao pequeno comprimento da fibra, a relação sinal/ruído(S/R) é muito inferior àquela obtida para espalhamento frontal (óbviamente nas mesmas condições); nos melhores casos conseguimos  $S/R \approx 18$ . A diminuição da intensidade do sinal Raman para esta montagem forçou-nos a abrir mais as fendas, resultando assim num menor poder de resolução — mas não necessariamente em perda de informação, porque as linhas vibracionais em vidros são bem largas. Os valores utilizados para a entrada, central e saída, foram, respectivamente, 150, 300 e  $150 \mu$  o que nos dava uma resolução máxima de  $6 \text{cm}^{-1}$ ; portanto, o máximo que podíamos nos aproximar do centro da linha do laser era  $\approx 10 \text{cm}^{-1}$ . O resultado das medidas realizadas pode ser apreciado no espectro da fig. III.10 (pg.33A).

## B. MEDIDAS COM TENSÃO APLICADA.

### Amostras e Instrumentação:

A fibra e equipamentos utilizados foram os mesmos que na seção anterior, mas incluem agora também roldanas, carretéis e pênsos necessários à aplicação de tensão mecânica.

### Montagem e Procedimento experimentais. Resultados.

A montagem experimental é a da figura III.9; inserido nesta figura está o detalhe do tensionamento da fibra. A iluminação e detecção do sinal Raman são realizadas do mesmo modo que foi descrito na seção anterior.

O tensionamento da fibra é conseguido pendurando-se os pesos na fibra com um grampo de metal revestido de plástico. Como o acoplamento ótico da fibra é feito no plano da bancada, temos que deflexionar a fibra para a posição vertical; para isso usamos uma canaleta curva instalada sobre um carretel (veja inserção na fig.III.9). A razão de se usar a canaleta é ter um maior raio de curvatura (canaleta  $R=25\text{cm}$ , carretel  $R=11\text{cm}$ ) para a fibra, de modo a minimizar os efeitos de curvatura. Daí podíamos ter certeza que qualquer mudança seria devida à tensão longitudinal, e não à transversa.

O peso utilizado inicialmente foi de 80g, mas a tensão daí resultante não causou nenhuma mudança observável nos espectros. Passamos então a quase o dobro de peso, com 150g ; isto significa uma pressão interna na fibra de  $\approx 370 \text{ kgf/cm}$ , e provou-se excessiva pois partia a fibra após alguns segundos. É importante mencionar que a quebra se dava em pontos da fibra que não estavam em contato com nada (carretel, capilar, grampo), o que demonstra que a ruptura era realmente devida à tensão excessiva. Por fim, assentamos a tensão em 120g ( $295 \text{ kgf/cm}$ ), que a fibra suportou sem problemas; estimamos que para a fibra utilizada (fibra 4, Tabela III.1) a tensão de ruptura seja de aproximadamente 140g.

Os espectros foram obtidos primeiro sem tensão nenhuma, depois com o grampo e os pesos (120g), e por fim sem os pesos mas com o grampo. Os resultados estão na figura III.11 .

### C. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Vejamos primeiro a figura III.10 . Como já vimos, a relação sinal/ruído é bem pior ( $S/R=18$ ) do que no espalhamento frontal ( $S/R=60$ ). Isto nos impediu de observar com clareza a forma do espectro para altas frequências ( $\Delta\omega > 900\text{cm}^{-1}$ ), como havia sido possível nas figuras III.3 e III.4 ; mas, de qualquer modo, estávamos mais interessados nas baixas frequências.

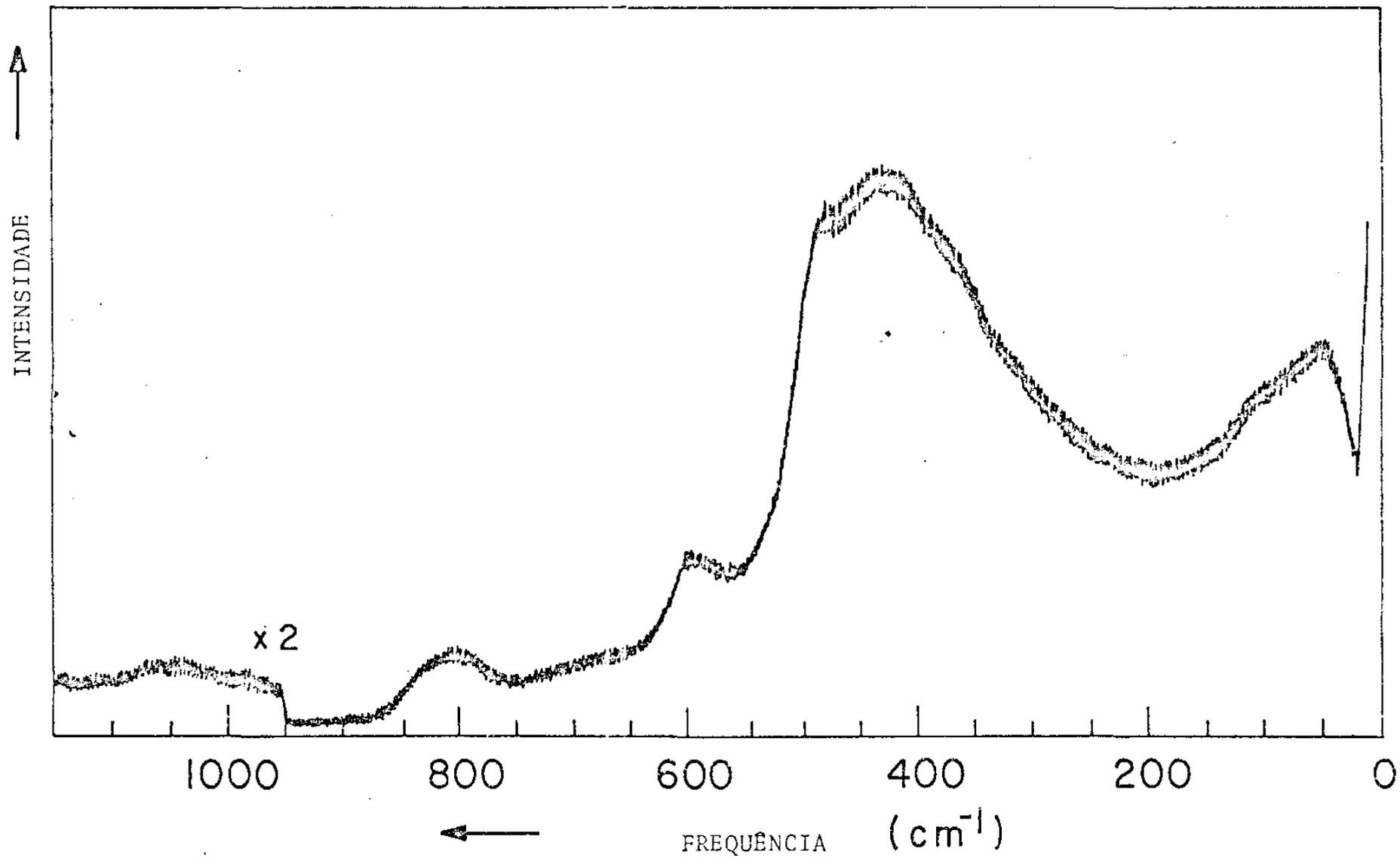


Fig. III.10 - ERsp retro- do núcleo da Fibra 4.

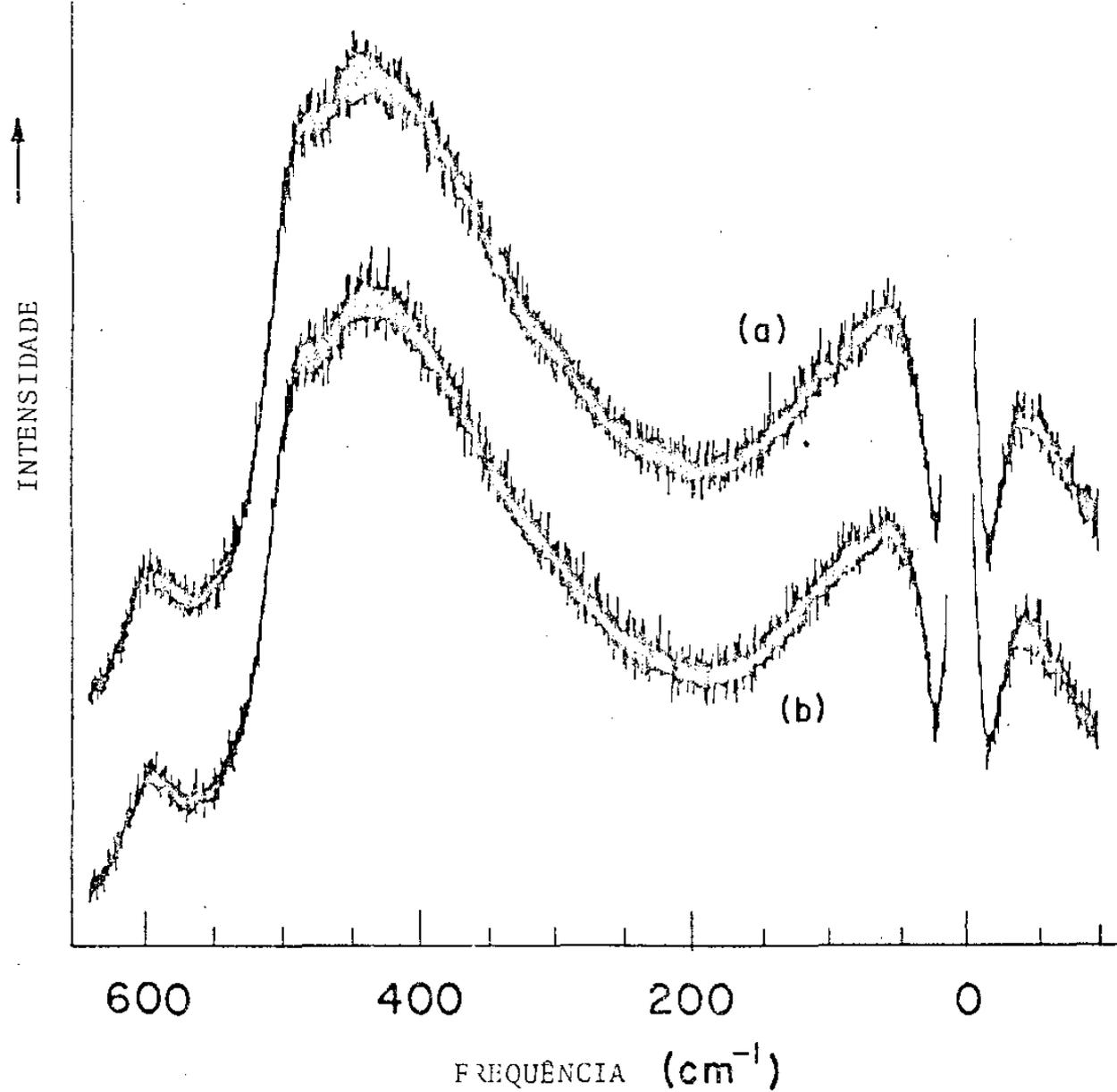


Fig. III.11 - ERsp retro- do núcleo da Fibra 4: (a) após tensão, (b) durante tensão de 120g. (As curvas coincidem e estão deslocadas para maior clareza.)

Apesar da baixa S/R, podemos ver que a forma dos espectros III.10 e III.3 é a mesma, demonstrando assim a isotropia do efeito Raman. Aparecem, no entanto, com mais clareza, as vibrações em  $108\text{cm}^{-1}$  e  $365\text{cm}^{-1}$ . As demais frequências e intensidades relativas são as mesmas, dentro do erro experimental, que as das Tabelas III.3 e III.4.

A figura III.11 nos mostra, superpostos, os espectros da fibra com 120g de tensão e sem tensão. Podemos ver que a aplicação da tensão mecânica longitudinal não causa nenhuma mudança observável, dentro dos limites experimentais, nas intensidades ou frequências do espectro Raman. Deve-se ter cuidado em não comparar diretamente estes espectros com o da figura III.10, pois aquele foi obtido antes de aplicarmos a tensão, e ao se aplicar a tensão o alinhamento muda ligeiramente — o suficiente para ser necessário um reajuste — e as condições de acoplamento da luz não são mais exatamente as mesmas; foi por isso que não tiramos o grampo ao obter o espectro pós-tensão.

### III.3 - ESPALHAMENTO A $90^\circ$ .

#### INTRODUÇÃO:

O espalhamento Raman "convencional", que usa recolher a luz espalhada na direção perpendicular à direção do feixe incidente, tem como vantagem eliminar luz espúria indesejável, e facilitar a observação do estado de polarização da luz espalhada. Usamos esta configuração para obter espectros da sílica pura, tal como está na casca da preforma de fibra, e também da sílica dopada, que é o núcleo da preforma, sob as mesmas condições. De modo que pudemos obter resultados diretamente comparáveis. Vale ainda dizer que não foi possível obter esses dados de sílica pura com fibras, porque não tivemos condição de conseguir uma fibra dopada por fora (capítulo II, seq. II.2, pg. 13.), e porque a fibra de sílica pura que

conseguimos não tinha núcleo: ocorria que em menos de 1m de fibra o sinal Raman já era da mesma ordem de grandeza que o ruído ( $S/R=4$ ), e para mais de 2m não se tinha mais nada — só ruído.

#### A. MEDIDAS EM CONDIÇÕES NORMAIS.

##### Amostra e Instrumentação:

A preforma que usamos constituía-se de um pequeno cilindro circular reto, com altura 11mm, diâmetro da casca 7mm, e diâmetro do núcleo 1mm. Para que obtivéssemos um melhor acoplamento ótico da amostra com o espectrômetro, desbastamos e polimos uma face plana na casca, paralelamente ao eixo do cilindro (fig.III.12).

O equipamento de detecção e registro foi o mesmo que nos experimentos anteriores; mas a iluminação da amostra requeria um espelho e uma lente simples com grande profundidade de foco (ao invés da objetiva de microscópio).



Fig.III.12 -  
Preforma modificada.

#### Montagem e Procedimento experimentais. Resultados.

A figura III.13 mostra a montagem experimental. A luz proveniente do laser é defletida por um espelho para a direção vertical e colimada pela lente para o interior da amostra. Esta fica sobre uma plataforma fixa que tem um furo, pelo qual passa a luz que incide na face inferior da amostra. A luz espalhada a  $90^\circ$  sai pela face plana polida, e é recolhida pela objetiva fotográfica que focaliza sobre a fenda de entrada do espectrômetro. As fendas foram colocadas em 150, 300 e 150 $\mu$ , dando uma resolução de  $6\text{cm}^{-1}$  como no retro-espalhamento, pois o sinal não era muito intenso; mas, diferentemente do retro-espalhamento, a luz espalhada estava na direção

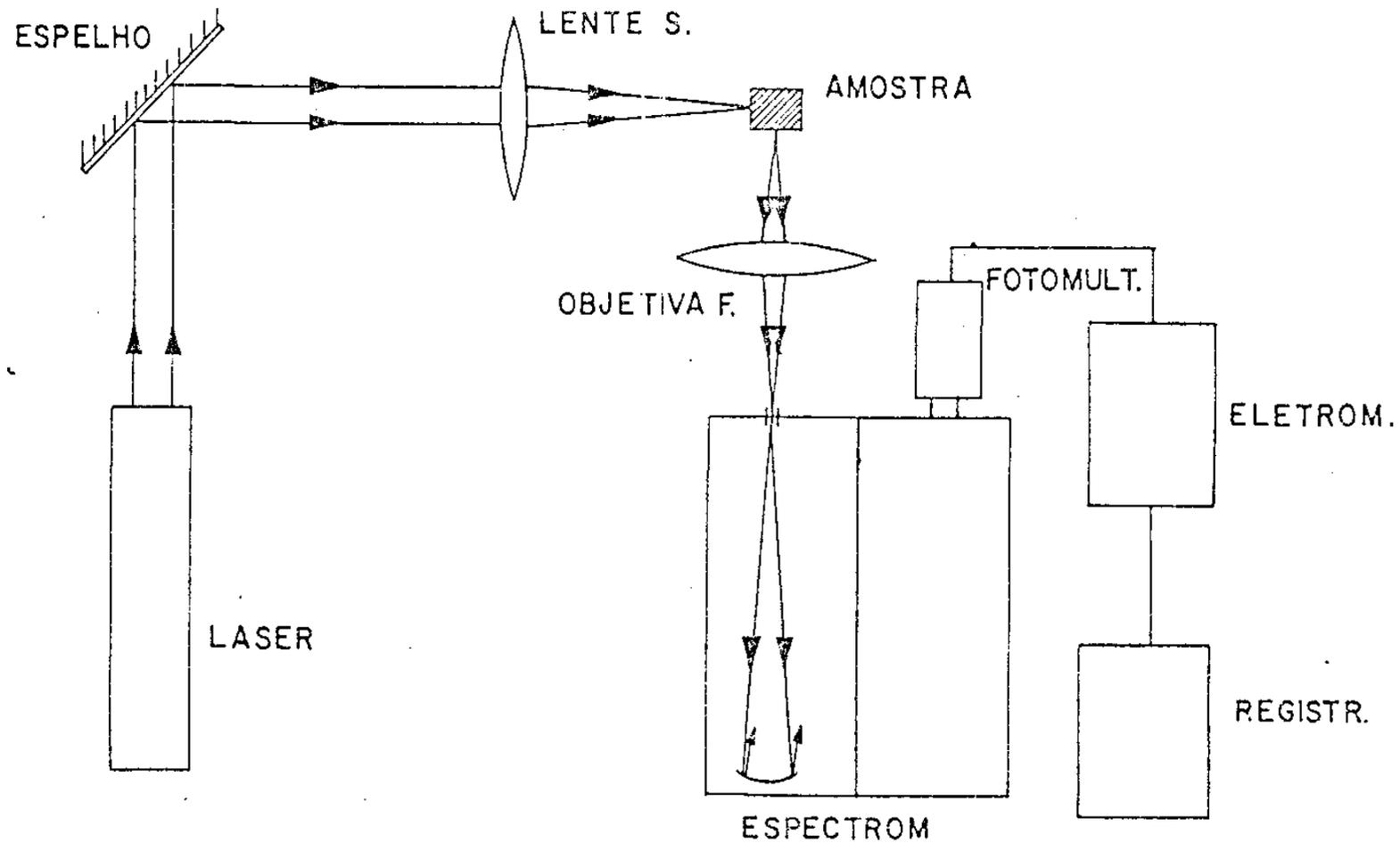


Fig. III.13 - Esquema da montagem para espalhamento a  $90^\circ$ .

mais afastada possível da luz incidente, de modo que o ruído era mínimo e conseguimos  $S/R \approx 70$ , melhor mesmo que no espalhamento frontal ( $S/R \approx 60$ ). A otimização do sinal também é simplificada nesta montagem, porque a amostra não exige um acoplamento tão crítico com a radiação excitadora (laser), como é o caso para fibras; daí podermos substituir a objetiva pela lente simples. Os resultados estão reproduzidos nas figuras III.14 e III.15; na figura III.15 aparece também o espectro de espalhamento frontal obtido com uma fibra puxada desta mesma preforma, para comparação imediata.

#### B. ANÁLISE DOS RESULTADOS.

A presente análise será apenas complementar às que já foram feitas para espalhamento frontal e retro-espalhamento ( $0^\circ$  e  $180^\circ$ ). As intensidades, bem como as frequências, que constam nas Tabelas III.3 e III.4, para sílica pura, são as que foram obtidas nesta parte do trabalho e estão na figura III.14.

A relação sinal/ruído, embora pelas figuras pareça pior do que para espalhamento frontal, é na realidade melhor, como já foi visto acima ( $S/R \approx 70$ ).

Pela simples comparação das figuras III.14 e III.15a podemos ver os efeitos da dopagem de  $\text{GeO}_2$ , efeitos êsses já analisados na seq. III.1c. As figuras III.15(a) e (b) nos mostram a isotropia do espalhamento Raman no vidro, que preserva as intensidades relativas e os valores das frequências da luz espalhada em diferentes direções. É importante notar que o fato dos espectros do núcleo da preforma (15(a)) e núcleo da fibra (15(b)) serem idênticos não é nada óbvio, pois para puxar a fibra da preforma, esta é esquentada a aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ , que a deixa num estado viscoso de semi-fluídez; êste estado viscoso é que permite o esticamento e afinamento da preforma, ao ponto de se tornar uma

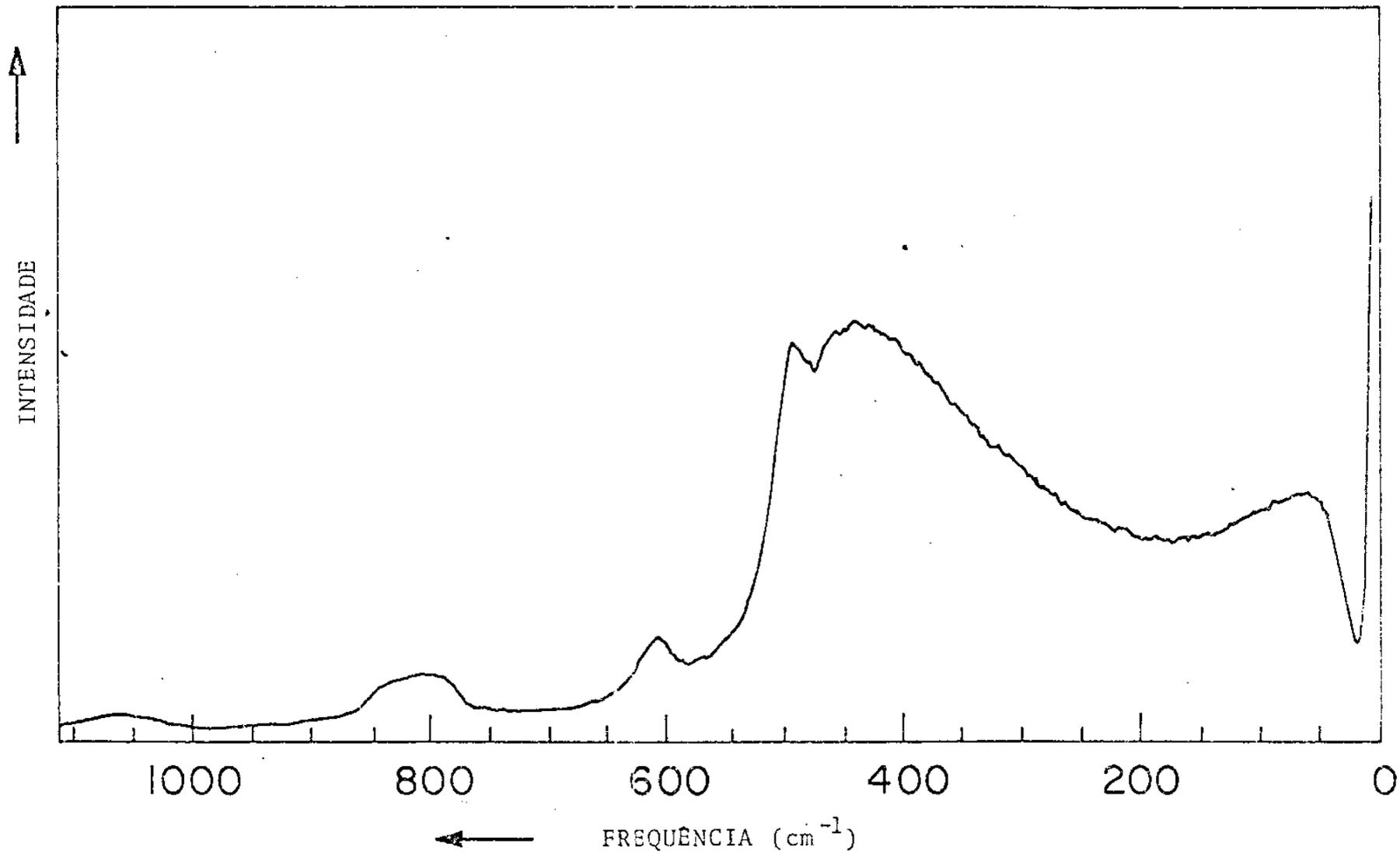


FIGURA III.14 - ERsp a 90° da casca ( $\text{SiO}_2$  sem dopagem) da preforma da Fibrã 3 (Tabela III.1).

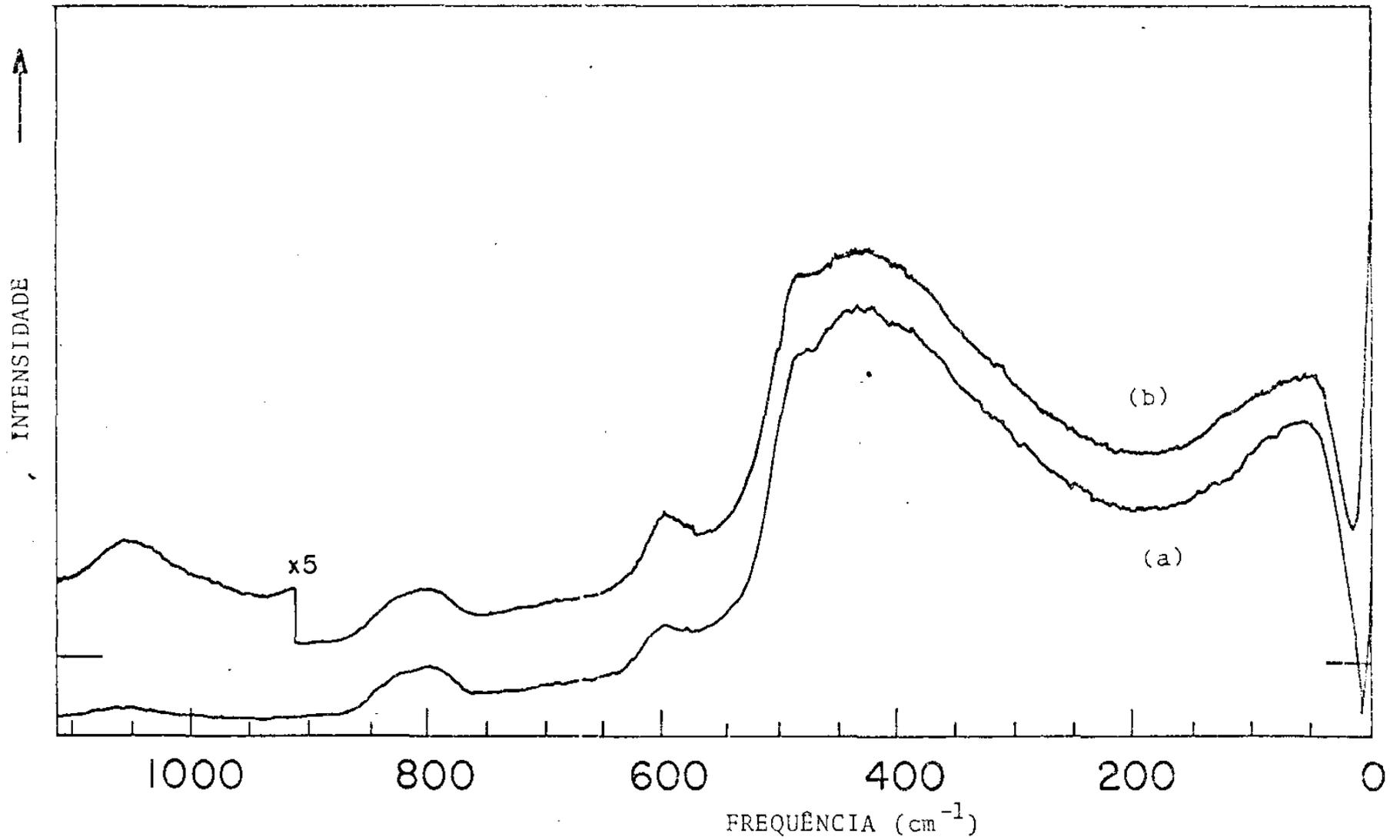


Fig. III.15 - (a) ERsp a 90° do núcleo (SiO<sub>2</sub> dopada com Ge) da preforma da Fibra 3.  
(b) ERsp frontal do núcleo da Fibra 3.

fibra. O que se esperaria é que êsse processo introduzisse sim diferenças estruturais, a serem detectadas por espectroscopia Raman, entre a preforma inicial e a fibra final. A não ocorrência disto será discutida no capítulo V.

o o o

CAPITULO IV

EXPERIMENTAL 2 : ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

INTRODUÇÃO:

Já vimos no cap.II, seq.II-1, como a espectroscopia infravermelho dá informação adicional à espectroscopia Raman, acêrca dos modos vibracionais.

Neste trabalho, tivemos interêsse imediato apenas na região de baixa frequência ( $\omega < 100 \text{cm}^{-1}$ ) {58} do espectro Raman, portanto na região de comprimento de onda de infravermelho longinquo ( $\lambda > 100 \mu$ ). Há trabalhos publicados {39-41} sobre a silica nesta faixa de frequências, mas o estudo é esparso e o resultado daquelas pesquisas é criticável (cap.V). Por outro lado, para frequências mais altas ( $\omega > 200 \text{cm}^{-1}$ ), regiões em que não trabalhamos, há trabalhos {6-8} interessantes que apresentam resultados mais definitivos. Eventualmente, estenderemos nosso estudo a essas regiões.

Fizemos medidas de refletividade e transmissividade da silica fundida em função da frequência, e à temperatura ambiente apenas. Com base nos valores obtidos, calculamos o coeficiente de absorção  $\alpha$  (absortividade) usando a relação

$$T = \frac{(1-R^2) e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (4.1)$$

onde T e R são a transmissividade e refletividade, e  $\underline{x}$  a espessura da amostra {42}.

A. MEDIDAS.

Amostra e Instrumentação: +

No I.V. longínquo, não é possível utilizar fibras, já que o comprimento de onda excede em muito o tamanho da amostra. Utilizamos, portanto, uma pastilha de quartzo fundido, medindo 1 polegada de diâmetro por 1/4 de polegada de espessura, e com faces de alto polimento ( $\lambda/20$  no visível — mais que o necessário) . Nas medidas de refletividade estas dimensões mostraram-se adequadas, mas nas medidas de transmissividade a espessura provou-se excessiva — a amostra absorvia 100%. Isto nos forçou a cortar a amostra numa pastilha delgada; tarefa esta que, longe de trivial, mostrou-se muito dificultosa, uma vez que queríamos um corte diametral (para preservar o vantajoso tamanho da amostra e também as grandes faces polidas). O quartzo fundido tem uma dureza alta (7, na escala padronizada {43}), de modo que foram necessários três dias —em regime contínuo— para que se concluísse o corte, usando uma máquina equipada com serra de diamante. Com a amostra daí obtida —espessura 1,2mm— pudemos fazer as medidas de transmissividade.

O aparelho utilizado foi um espectrômetro I.V. Perkin-Elmer 180, cujo esquema ótico aparece na figura IV.1 (pg.40A).

O aparelho que usamos possuía uma adaptação especial, que nos permitiu chegar à frequências tão baixas quanto  $33\text{cm}^{-1}$  . O aparelho inclui também uma unidade de secagem, que é especialmente efetiva na faixa de baixas frequências ( $\omega < 200\text{cm}^{-1}$ ) , onde a água apresenta grande absorção e interferência no sinal. O funcionamento e demais capacidades e detalhes deste espectrômetro estão descritos no trabalho de M.P. Silva {44} (bem como no manual do aparelho !).

Montagem e Procedimento experimentais. Resultados.

As medidas de refletividade foram feitas, antes de cortar a amostra, usando-se a unidade de refletância do aparelho ( figu-

ra IV.2,pg.40B). Cuidado especial foi tomado na secagem prévia do compartimento da amostra durante mais de 48 horas.

Os resultados obtidos estão na figura IV.3, e Tabela IV.1 . O coeficiente de absorção  $\alpha$  , obtido a partir de T e R pela relação (4.1), aparece plotado na figura IV.4 (pg.40E), segundo os valores da Tabela IV.1 ( pg.40C ) .

#### B. ANÁLISE DOS RESULTADOS.

A transmissividade apresenta o comportamento esperado, decaindo com o aumento da frequência. A refletividade, contudo, apresenta uma variação inesperada de  $\approx 25\%$ , passando de  $12,6\%$  em  $35\text{cm}^{-1}$  , a  $9,7\%$  em  $120\text{cm}^{-1}$  .

Esta variação de R vem causar o aparecimento de um segundo máximo de  $\alpha/\omega^2$ (fig. IV.4) em  $90\text{cm}^{-1}$  , não previsto por outros autores {39,40} . Portanto, temos, na verdade, dois máximos na densidade de estados (seq.II.1), um em  $55\text{cm}^{-1}$  e outro em  $90\text{cm}^{-1}$ .

Discutiremos a implicação destas observações, em conjunto com as de espectroscopia Raman, no capítulo seguinte.

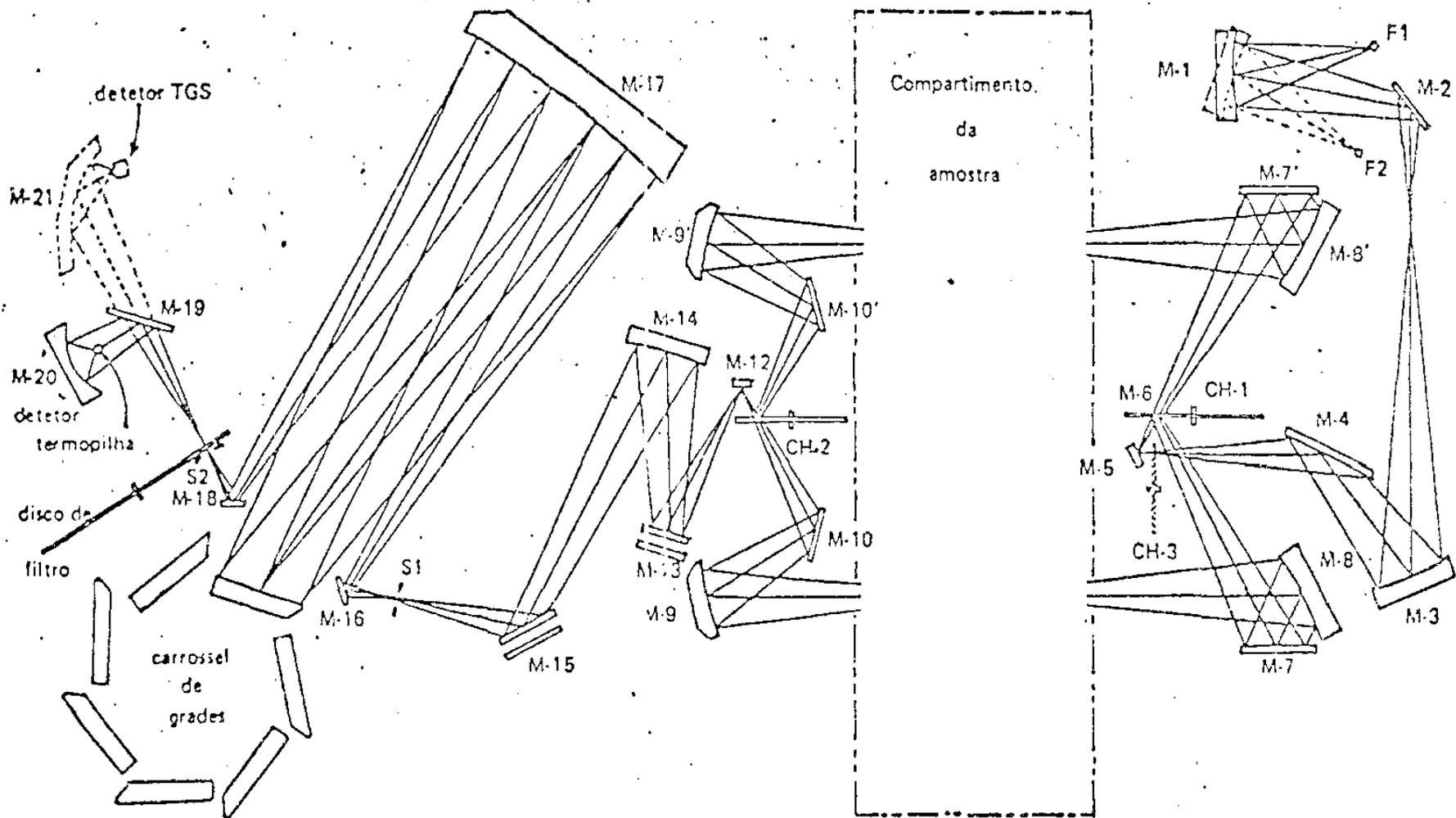


FIGURA IV.1 - Esquema ótico do Perkin-Elmer 180. F são fontes I.V.; M são espelhos; CH são choppers ; S são fendas (slits).

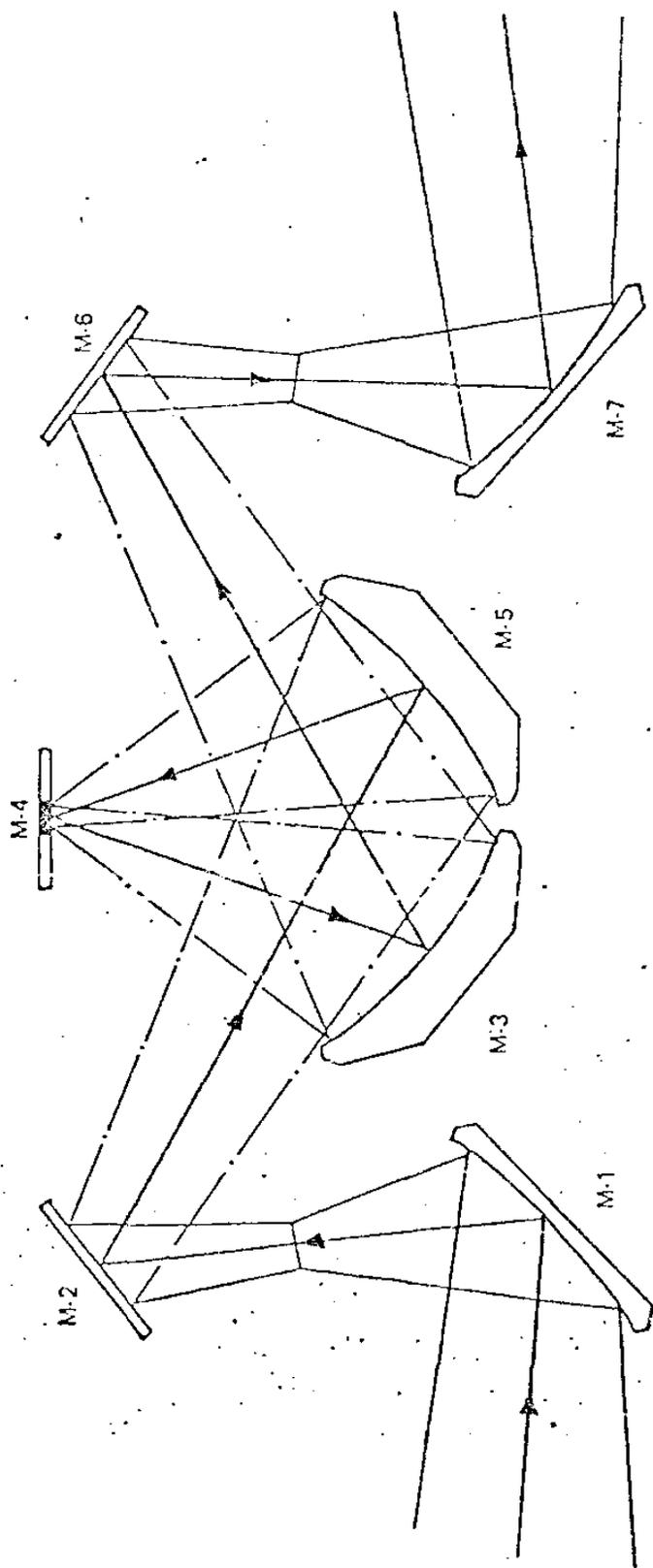


Fig. IV.2 - Unidade de Refletância Micro-Especular modelo 186-0324. (PE-180)

- TABELA IV.1 -

## Resultados de Infravermelho

$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha/\omega^2$ ( $10^{-3} \text{ cm}$ )	R (%)	T (%)
35	1,22	12,6	62,1
40	1,64	12,8	58,0
45	1,88	12,5	51,5
50	1,97	12,1	46,9
55	1,98	12,2	40,4
60	1,97	11,0	37,2
70	1,86	10,6	28,3
80	1,81	10,7	20,4
90	1,84	9,6	13,7
100	1,80	10,0	9,2
110	1,68	9,6	6,2
120	1,50	9,7	5,6

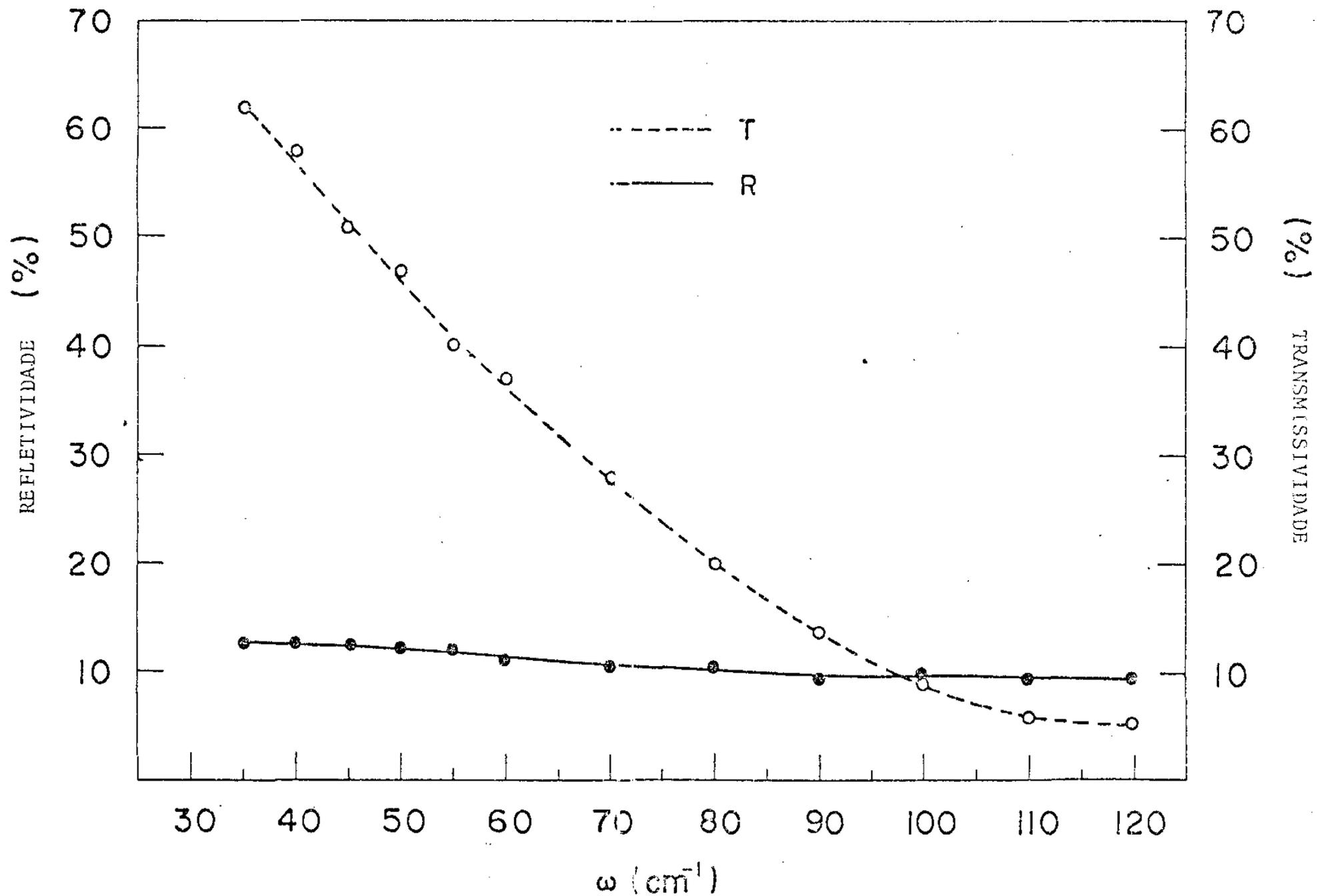


FIGURA IV.3 - Refletividade e Transmissividade da amostra de quartzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ).  
 R → amostra com 1/4" (6,25mm); T → amostra com 1,2mm de espessura.

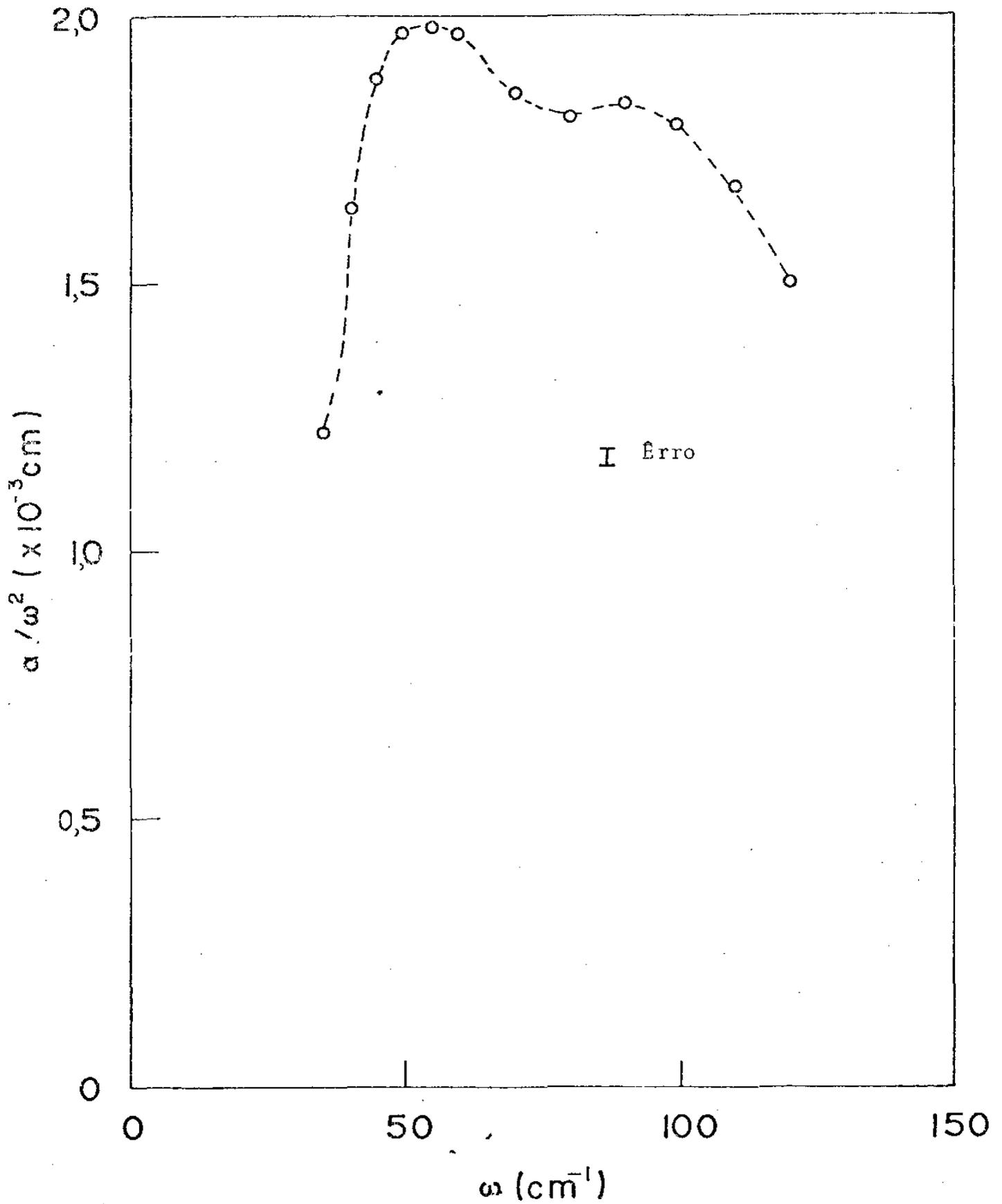


Fig. IV.4 - Variação da absorptividade  $\alpha$  com a frequência, para a sílica pura.

## CAPITULO V

DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

## A. INTRODUÇÃO.

Neste capítulo, faremos inicialmente a apresentação detalhada da estrutura da sílica e seus modos normais de vibração, como se conhece hoje em dia. Serão discutidos os principais trabalhos experimentais e teóricos, bem como a origem dos modos vibracionais. Em seguida, com base nesta apresentação inicial, procederemos a uma discussão geral dos resultados deste trabalho, complementando as análises imediatas já feitas anteriormente nos capítulos III e IV, resultando daí a proposta de modelos alternativos para algumas observações que fizemos de fenômenos ainda não totalmente esclarecidos.

## B. ESTRUTURA DA SILICA E MODOS VIBRACIONAIS.

Já vimos que a sílica,  $\text{SiO}_2$ , se vitrifica formando tetrahedros tipo  $\text{XY}_4$  ( $\text{SiO}_4$ ) com o átomo de Si no centro e os 4 de oxigênio nos vértices, ligados entre si de modo a preservar a fórmula química (fig. V.1). Mozzi & Warren (3)(M&W) fizeram um detalhado estudo por meio de difração de raios-X, e encontraram como valor para a distância Si-O,  $1,62\text{Å}$ , e para a distância O-O,  $2,65\text{Å}$ ; a razão entre estas distâncias  $2,65/1,62 = \sqrt{8/3}$  é justamente o valor necessário para a formação tetrahédrica, isto é, que dá um ângulo de  $109,5^\circ$  entre cada ligação Si-O; também foram capazes de calcular a partir de seus dados experimentais, que o ângulo ( $\theta$ ) da ligação Si-O-Si entre dois tetrahedros consecutivos, varia entre  $120^\circ$  e  $180^\circ$  tendo como valor mais frêquente  $\theta=144^\circ$ ; esta variação de  $\theta$

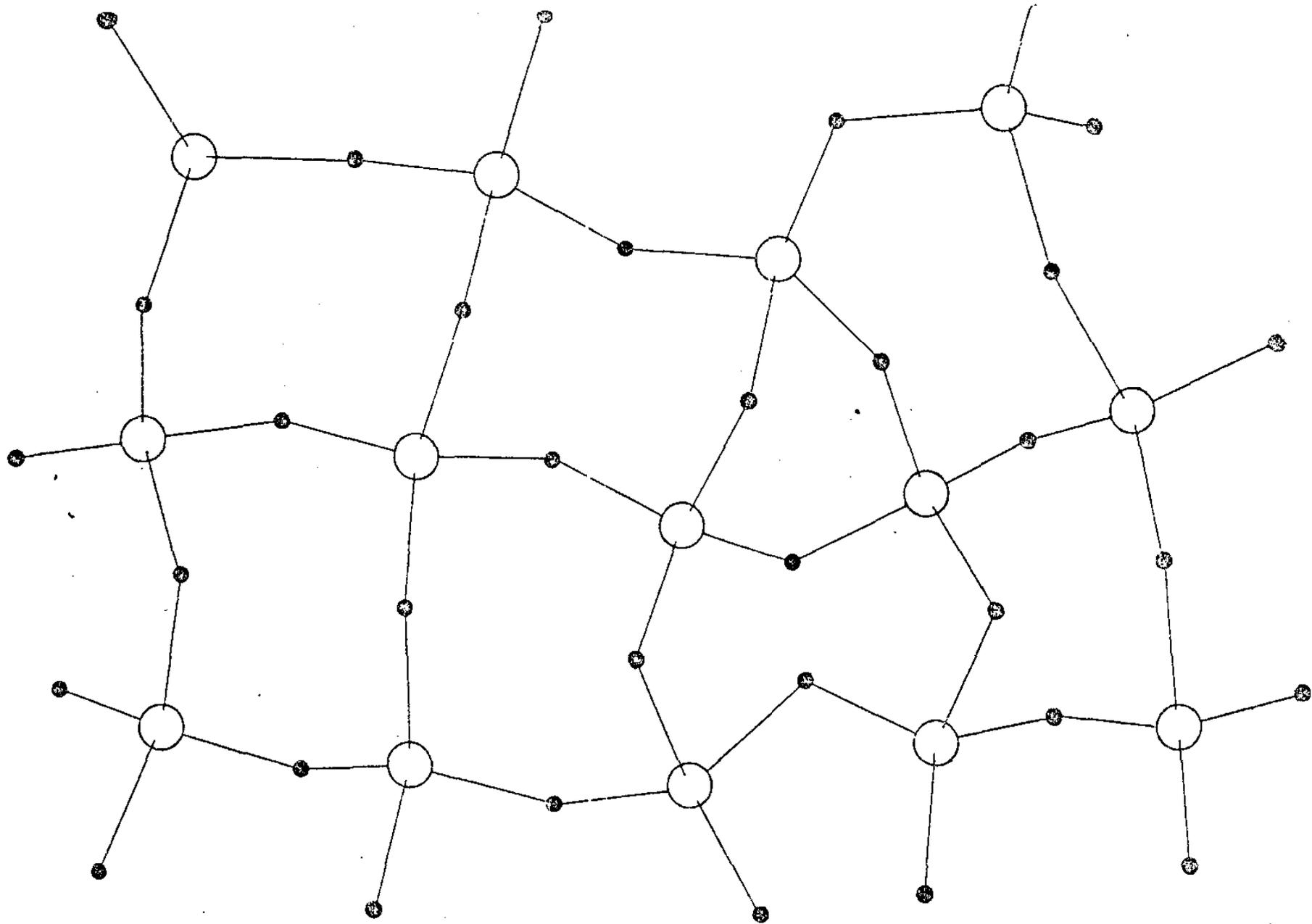


FIGURA V.1 - Estrutura da Silica: tetrahedros  $\text{SiO}_4$ . Os tetrahedros ligam-se só pelos vértices, e em cada vértice concorrem no máximo 2 tetrahedros.

garante o caráter amorfo do vidro. Alguns anos antes deste trabalho definitivo de M&W, Evans & King {45} e Bell & Dean {46} haviam construído, independentemente, modelos macroscópicos da estrutura da sílica, usando barrinhas de metal e pequenas molas (E&K) ou bolinhas de plástico (B&D) para juntá-las. O modelo de E&K usa aproximadamente 2000 "átomos" e o de B&D apenas 600, mas ambos dão resultados compatíveis com a experiência para a orientação angular relativa dos tetraedros, e excelente concordância com os valores experimentais da distribuição radial das ligações Si-O, O-O e Si-Si. Com êsses resultados positivos, os modelos contribuíram enormemente para uma melhor compreensão da estrutura espacial da sílica.

Bell, Bird & Dean {47}, baseados nos seus modelos macroscópicos (B&D haviam construído dois tipos de modelos, um com extremidades livres e outro com extremidades fixas -- vide referência {46} ), computaram histogramas para a distribuição da densidade de estados vibracionais para a sílica; estes histogramas, além de concordarem com boa aproximação com os resultados experimentais, permitiram uma identificação tentativa dos modos normais de vibração da molécula  $\text{SiO}_4$ , a partir dos auto-vetores e auto-frequências da matriz dinâmica que usaram nos cálculos. Bell & Dean {49}, apresentaram um terceiro trabalho, teórico, em 1970, onde foram capazes, ainda que limitados pelos modelos usados, de identificar a natureza das linhas Raman e I.V. com os modos vibracionais da  $\text{SiO}_4$ , de maneira mais completa e segura do que anteriormente {47}; o mais interessante é que concluem que o máximo de baixa frequência é devido a um movimento de translação total da rede, ao qual todos os modos contribuem na mesma proporção, resultando assim num modo acústico.

Os modos normais de vibração de uma molécula tetrahédrica  $\text{XY}_4$ , estão dados por Herzberg {48} e acham-se reproduzidos na figura V.2;  $\nu_1$  representa a vibração de esticamento das liga-

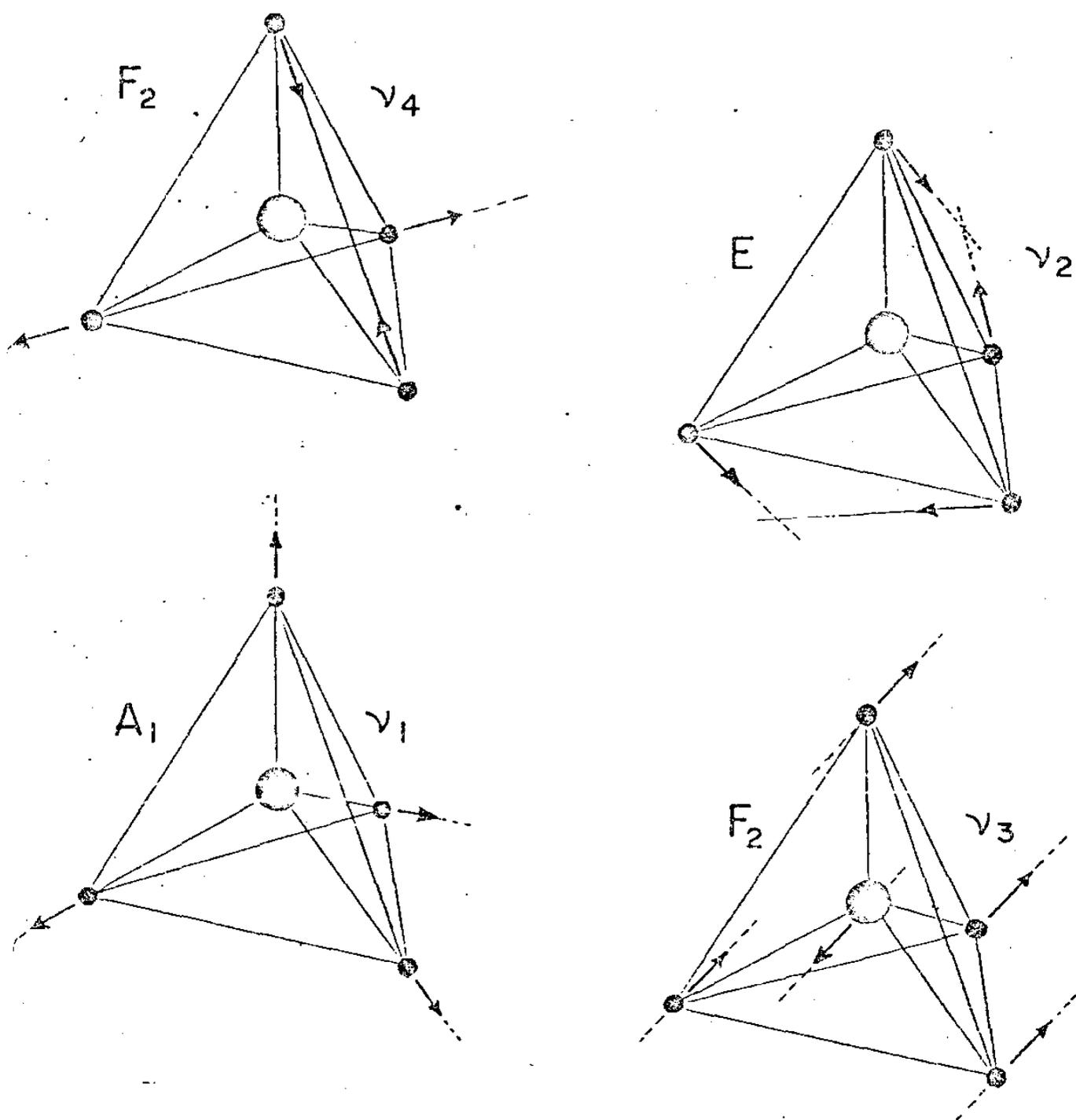
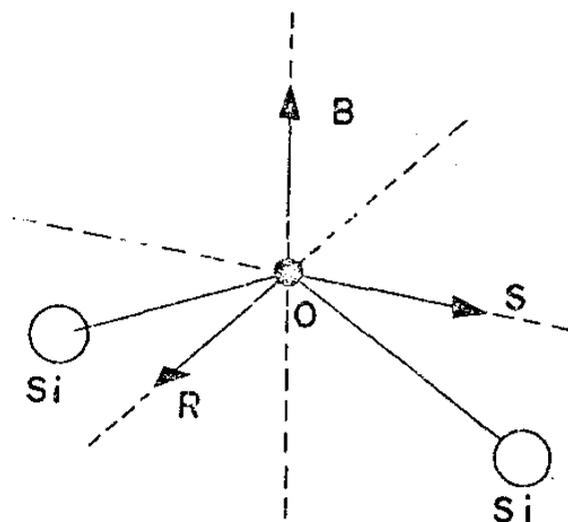


FIGURA V.2 - Modos Normais da molécula  $\text{SiO}_4$ .  
 $A_1$ ,  $E$ ,  $F_2$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  no  
 texto. Ref. [48].

ções ("breathing mode"),  $\nu_2$  é duplamente degenerado e  $\nu_4$  triplamente degenerado, ambos representam a vibração de balanço ("bond-rocking") da ligação X-Y, e  $\nu_3$  é também um modo triplamente degenerado que representa o dobramento ("bond-bending") da ligação X-Y, resultando num movimento como se o Si estivesse numa gaiola que se move ("rigid cage mode"). Seguindo a notação usual{48}, os modos de vibração  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  de  $XY_4$  têm, respectivamente, simetria tipo  $A_1$ , E,  $F_2$  e  $F_2$  (que correspondem a modos não-degenerado, duplamente degenerado e triplamente degenerado), todas do grupo pontual cúbico (irredutível)  $T_d$ . Usaremos a mesma notação que B & D{49} — movimento de balanço da ligação Si-O-Si será R, de dobramento será B, e de esticamento S — com as coordenadas RBS dadas

pela figura V.3, ao lado (eixo S paralelo à direção Si-Si; eixo B perpendicular a S, portanto bissetriz do ângulo Si-O-Si; eixo R normal ao plano SB); note-se que estamos usando a ligação Si-O-Si, e não tetraedro  $SiO_4$ , para a associação dos modos da sílica com  $XY_4$ . Aliás, Sen & Thorpe {9} num recente trabalho em teoria de sólidos amorfos, argumentam



. Fig.V.3 .

que para certos tipos de vidro a descrição das vibrações é mais conveniente a partir dos modos normais da molécula  $XY_4$ , e para outros, como é o caso da  $SiO_2$  e da  $GeO_2$ , é mais conveniente descrever as vibrações da ligação X-Y-X (i.é., Si-O-Si) como está na figura V.3. Estes autores denominam a descrição  $XY_4$  de modos moleculares, e a descrição X-Y-X de modos de bandas (ver cap. II, seq, II.1), usando como critério o ângulo X-Y-X que pode variar entre aproximadamente  $90^\circ$  e  $180^\circ$ .

Desta maneira, B & D associam a linha principal em  $440\text{cm}^{-1}$  a R, a de 600 a B+S, a de 800 (erradamente) a B+C (C movimento do Si), e a de  $\approx 1100\text{cm}^{-1}$  a S. Mais adiante, e quando abordarmos os resultados do presente trabalho, veremos porque a interpretação de  $800\text{cm}^{-1}$  como B+C é errada. No modelo de B & D não aparecem, separadamente, as linhas  $440-490\text{cm}^{-1}$  e  $1065-1200\text{cm}^{-1}$ : que constam no espectro Raman da sílica, nem tampouco aparece a atividade Raman e I.V. de baixa frequência, devido provavelmente à limitação do modelo, que usa um número pequeno de átomos, se comparado à rede real. Mas o modelo como um todo é válido e é um dos melhores trabalhos em teoria vibracional de vidros que já se fez.

A origem dos modos vibracionais de sílica foi recentemente estudada por Galeener & Lucovsky [7] (G&L), num trabalho de espectroscopia Raman e I.V.; estes autores relacionam, em base empírica, as vibrações da  $\text{SiF}_4$  [50]; a linha de  $440\text{cm}^{-1}$  associam o modo "breathing"  $\nu_1$ , e à  $1065\text{cm}^{-1}$  o modo  $\nu_3$  ("rigid cage"); o modo  $\nu_2$ , que para  $\text{SiF}_4$  está associado a uma vibração em  $270\text{cm}^{-1}$ , para a  $\text{SiO}_4$  não está bem definida e é atribuída ao extenso "lombo" abaixo de  $400\text{cm}^{-1}$ .

Com base em trabalhos que apresentam os espectros de polarização Raman [7,13,14] e a atividade I.V. [7] da sílica, observa-se que a vibração em  $800\text{cm}^{-1}$  não pode ser simplesmente associada ao modo  $A_1$ , pois este modo apresenta simetria total [48] o que deixa a atividade Raman altamente polarizada (polarizabilidade totalmente simétrica) e nenhuma atividade I.V., e não é isto que se observa; no espectro polarizado, a vibração de  $800\text{cm}^{-1}$  apresenta um comportamento quase-despolarizado (seg. II.1), e apresenta moderada atividade I.V. Isto significa (como já sabemos) que o modo  $\nu_1$  não é puro no vidro, mas é influenciado pela ligação com tetraedros vizinhos, resultando numa quebra da simetria perfeita. Os modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , embora tenham o mesmo tipo de simetria ( $F_2$ ), apresentam com-

portamento dinâmico marcadamente diferente pois estão associados a diferentes faixas de frequência; o modo  $\nu_3$  apresenta o esperado comportamento despolarizado e inativo em IV{7}, e isto se deve ao fato de que as vibrações de alta frequência ( $>900\text{cm}^{-1}$ ) são altamente localizadas, fazendo com que os modos a elas associados mantenham, mesmo dentro da rede, suas características de simetria; já o mesmo não ocorre para o modo  $\nu_4$ , de média frequência (em torno de  $400\text{cm}^{-1}$ ), que sofre forte influência dos vizinhos, e vem a apresentar atividade Raman totalmente polarizada, e também (inesperadamente) pronunciada atividade I.V.{7}.

Os modos normais de vibração, que são 4 (ou 9, se considerarmos as degenerescências {48}), não explicam os 7 máximos fundamentais do espectro Raman:  $\approx 60\text{cm}^{-1}$ ,  $440\text{cm}^{-1}$ ,  $490\text{cm}^{-1}$ ,  $600\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$ ,  $1065\text{cm}^{-1}$  e  $1200\text{cm}^{-1}$ .

Os modos  $440-490\text{cm}^{-1}$  e  $1065-1200\text{cm}^{-1}$  são explicados por G & L como pares TO-LO (transverso ótico - longitudinal ótico), em analogia aos pares TO-LO em frequências próximas destes valores que aparecem no trabalho de Scott & Porto {19} (para a forma cristalina da silica, quartzo- $\alpha$ ) cuja separação é observável devido à existência de um campo coulombiano de longo alcance. (G & L propõem também que a larga linha em  $800\text{cm}^{-1}$  é composta por um par TO-LO em  $800-820\text{cm}^{-1}$ ). A idéia de campo coulombiano (de longo alcance) associado a modos longitudinais (LO) e separando-os dos modos transversos (TO) não é nova {51} e está associada à ordenação da estrutura; no vidro isto significa uma ordenação na estrutura muito maior do que a ordem tetrahédrica, e extendendo-se muito além de 200 tetrahedros, que é o tamanho do modelo B & D em que não aparecem êsses detalhes. Tal correlação estrutural teria grande influência nos modos de baixa frequência, que estão geralmente associados a movimentos coletivos da rede.

Mas, por outro lado, há alguns pesquisadores {6,52,53} que atribuem a linha Raman em  $490\text{cm}^{-1}$ , e também a de  $600\text{cm}^{-1}$ , como devidas a defeitos estruturais, tais como ligações quebradas ou omissão de oxigênios (o que resultaria numa vibração tipo B+S como proposto por B & D.

Em resumo, temos o seguinte quadro:

frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	60	350(?)	440	490	600	800	1065	1200
modo vibracional	?	$\nu_2$	$\nu_4(\text{TO})$	$\nu_4(\text{LO})$	—	$\nu_1$ (TO+LO)	$\nu_3(\text{TO})$	$\nu_3(\text{LO})$
outra natureza	?	—	—	defeito	defeito	—	—	—

vemos então que só há controvérsia em  $490\text{cm}^{-1}$ , já que G & L {7} também atribuem  $600\text{cm}^{-1}$  a defeitos; abordaremos esta controvérsia novamente quando discutirmos os resultados do presente trabalho.

Chegamos então ao grande mistério dos vidros: o largo máximo de intensidade Raman (e I.V.) em baixa frequência. Este máximo ocorre em quase todos os vidros ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc.) {12}, e aproximadamente no mesmo lugar — entre  $30\text{cm}^{-1}$  e  $60\text{cm}^{-1}$ .

Há fortes evidências experimentais de que esse máximo seja devido a modos vibracionais de baixa frequência. Flubacher et al. {15} assumem a existência de 3 modos óticos de baixa frequência ( $9,22$  e  $40\text{cm}^{-1}$ ) para calcular a contribuição de vibrações ao observado excesso de calor específico da sílica a baixas temperaturas {16}, e concluem que a presença destes modos é suficiente para explicar a anomalia do calor específico, também medido por eles; Leadbetter {54}, trabalhando com espalhamento inelástico de neutrons, atribui suas observações em baixa frequência a modos vibracionais, mas acústicos, nas mesmas frequências que Flubacher et al. {15}, e aproximadamente na mesma proporção — Flubacher:  $40\text{cm}^{-1} \rightarrow 1,4\%$  do total

de modos,  $22\text{cm}^{-1} \rightarrow 0,2\%$  ,  $19\text{cm}^{-1} \rightarrow 0,008\%$  ; Leadbetter:  $40\text{cm}^{-1} \rightarrow 1,5\%$  ,  $20\text{cm}^{-1} \rightarrow 0,1\%$  ,  $<20\text{cm}^{-1} \rightarrow 0,01\%$  . Hadni et al. {55}, trabalhando em absorção em baixa frequência para vidros, como devido a um processo de um fonon -- isto é, um processo de espalhamento em primeira ordem devido a uma vibração óticamente ativa nesta região.

Wong & Walley {39}, num estudo de absorção I.V. longínquo, apresentam seus resultados na forma  $\alpha/\omega^2$  (vide eq.(2.1)), que está diretamente relacionada com a densidade de estados vibracionais, e obtêm um perfil semelhante ao do espectro Raman em baixas frequências, com um máximo em  $38\text{cm}^{-1}$  ; apesar de assinalarem que a proximidade com os valores obtidos por outros autores {15,54} é coincidência, apontam este máximo como devido a um modo vibracional acústico transversal, e a um pequeno calombo em  $80\text{cm}^{-1}$  como um modo acústico longitudinal associado ao modo transversal. Stolen et al. {56} observam, num trabalho de espalhamento Raman e absorção I.V. longínquo em sílica compactada por neutrons, que a atividade Raman e I.V. variam da mesma forma com a compactação, o que vem a ser uma indicação da eventual existência de modos vibracionais de baixa frequência que podem espalhar e absorver luz.

Winterling {57} propõe, num cuidadoso trabalho de espalhamento Raman em baixas frequências, que para a região de muito baixa frequência do espectro Raman ( $\Delta\omega < 30\text{cm}^{-1}$ ) há um excesso de espalhamento de luz que pode ser devido a dois processos. Um, indireto, é o de forte amortecimento dos fonons de alta frequência por meio de uma relaxação estrutural, dando então uma decisiva contribuição em baixa frequência, permitida pela inexistência de regras de seleção em vidros. O outro, direto, vem de que o acoplamento ótico da radiação com defeitos estruturais induz transições de tunelamento entre posições equivalentes, e se o defeito é anisotrópico a transição altera o tensor de polarizabilidade, dando então atividade Raman (em baixa frequência).

Stolen [10] e Galeener [14], em trabalhos independentes adotam o ponto de vista de que o máximo em baixa frequência ( $\Delta\omega \approx 60\text{cm}^{-1}$ ) é devido ao grande número de ocupação das vibrações de baixa frequência (à temperatura ambiente, em  $50\text{cm}^{-1}$ ,  $n+1 = 1,6$ ; acima de  $300\text{cm}^{-1}$ ,  $n+1 = 1$ ), mas não excluem totalmente a possibilidade de ser devido a um máximo na densidade de estados vibracionais. Hass [13] adota um ponto de vista semelhante, em seu trabalho de espalhamento Raman da sílica a diferentes temperaturas, e argumenta que seus resultados de baixa temperatura indicam que muito da intensidade do espalhamento em baixa frequência é devida a um destaque pela temperatura (ambiente), e não necessariamente representativo de um real espectro de vibração; entretanto seus dados estão limitados a  $\Delta\omega > 15\text{cm}^{-1}$ , enquanto que os de Winterling, [57], vão até  $\Delta\omega \approx 4\text{cm}^{-1}$ , para várias temperaturas (295, 150, 80 e  $40^\circ\text{K}$ )

Vemos então claramente, que há forte evidência experimental da existência de modos vibracionais em baixa frequência no vidro, e nenhuma evidência em contrário. O que resta decidir então é se afinal o espalhamento nesta região é devido a fonons óticos ou acústicos ou ambos.

### C. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DESTES TRABALHOS.

Queremos mencionar, de início, que nossos espectros estão em acordo com espectros da sílica e da sílica dopada, como obtidos por outros autores [13,52,57].

A dependência com a temperatura do espectro Raman das fibras, no espalhamento frontal, concorda com a observada por outros autores [13,40] e indica que a atividade em baixa frequência é devida a processo de um fonon [55] (isto é, de primeira ordem), já que a dependência com a temperatura de processos de ordem mais alta

é muito mais acentuada {57}. Isto é uma indicação da existência de modos vibracionais em baixa frequência. Observa-se que, os modos de baixa frequência são mais sensíveis a variações de temperatura, uma vez que envolvem movimentos da rede como um todo, do que os modos de média e alta frequência, que são modos mais localizados.

Embora certos autores {54,57,49} atribuam a atividade Raman em baixa frequência a modos acústicos, nossa tendência é pensar que sejam modos óticos -- pelo menos acima de  $30\text{cm}^{-1}$ . Isto porque, nos experimentos que realizamos com fibras sob tensão, não observamos nenhuma diferença, dentro da precisão experimental, entre o espectro da fibra sob tensão e sem tensão, como pode ser visto na fig.III.11. E, está claro que modos acústicos, devido à sua natureza de vibração coletiva da rede, seriam muito sensíveis a tensão mecânica -- ainda mais a tensões extremas que usamos (vide cap. III, seq.III.2.b) Isto também elimina a hipótese de tunelamento de Winterling {57}.

Aparece também uma nova vibração de baixa frequência, nitidamente no retro-espalhamento (fig. III.10) e perceptivelmente na figura III.4, próxima a  $100\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\omega=108\text{cm}^{-1}$ ), que não foi observada antes deste trabalho. Associamos esta linha a um modo ótico remanescente da linha em  $128\text{cm}^{-1}$  (simetria E,  $T_0+L_0$ ) quartzo- $\alpha$ {19}, com base no trabalho de Bate's et al. {6}, onde, para uma certa densidade crítica de bombardeamento de neutrons (aprox.  $5 \times 10^{19}\text{n/cm}$ ), observa-se uma transição de fase quartzo- $\alpha \rightarrow$ silica.

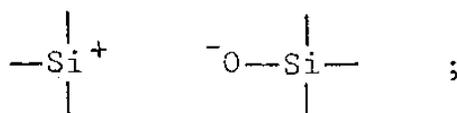
Pensamos assim que as linhas observadas em  $60\text{cm}^{-1}$  e  $108\text{cm}^{-1}$  sejam um par  $T_0-L_0$  de um modo ótico em baixa frequência. Consolidando esta idéia, temos na atividade I.V. (fig. IV.4) dois máximos associados à densidade de estados, em frequências bem próximas das observadas em Raman, a saber,  $55\text{cm}^{-1}$  e  $90\text{cm}^{-1}$ . Acreditamos que a separação dos modos esteja associada a um campo coulombiano de longo alcance, como proposto por Galeener & Lucovsky {7,8}.

Levando adiante a idéia de transição de fase do quartzo- , teríamos a observada atividade em  $365\text{cm}^{-1}$  (fig. III.10, e perceptivelmente fig. III.3, III.8 (T=77 K), III.15.b) possivelmente como remanescente da (moderada) atividade Raman em  $395\text{cm}^{-1}$  da forma cristalina [19], e talvez associada ao modo normal  $\nu_2$  , figura V.2 (como já foi proposto [7]).

A linha principal em  $440\text{cm}^{-1}$  é bem comportada e associamo-la ao modo normal  $\nu_4$  (modo R), de balanço ("rocking") da ligação Si-O-Si , como fazem a maioria dos autores [7, 52, 10, 47, 49].

Os resultados da dopagem de germania ( $\text{GeO}_2$ ), levam a concluir que o Ge entra em alguns pontos no lugar estrutural do Si , e a maior massa resulta numa diminuição da frequência da vibração harmônica, como pode ser visto na Tabela III.4 ; logicamente, os modos que envolvem explicitamente movimento do Si serão mais sensíveis a esta substituição.

Apesar de adotarmos o ponto de vista da existência do campo coulombiano, não concordamos com a proposta de que o máximo em  $490\text{cm}^{-1}$  , na sílica pura, seja um modo LO associado em  $440\text{cm}^{-1}$  [7]. Há forte evidência experimental de bombardeamento de neutrons [6, 56] e conteúdo de água [53] na sílica, que indicam que a linha de  $490\text{cm}^{-1}$  está associada a defeitos. Seriam defeitos na ligação Si-O-Si que criariam um par



o bombardeamento de neutrons tenderia a aumentar o número de defeitos, e a água (OH) tenderia a entrar nos locais de defeitos, isto é, as linhas de  $490$  e  $600\text{cm}^{-1}$  aumentariam de intensidade com o bombardeamento, e diminuiriam de intensidade com o aumento do conteúdo de água — e estes são exatamente os fenômenos observados [6, 56, 53].

Adotamos o ponto de vista que a molécula de  $\text{GeO}_2$  entra na sílica também nestes defeitos [52], como na figura abaixo.

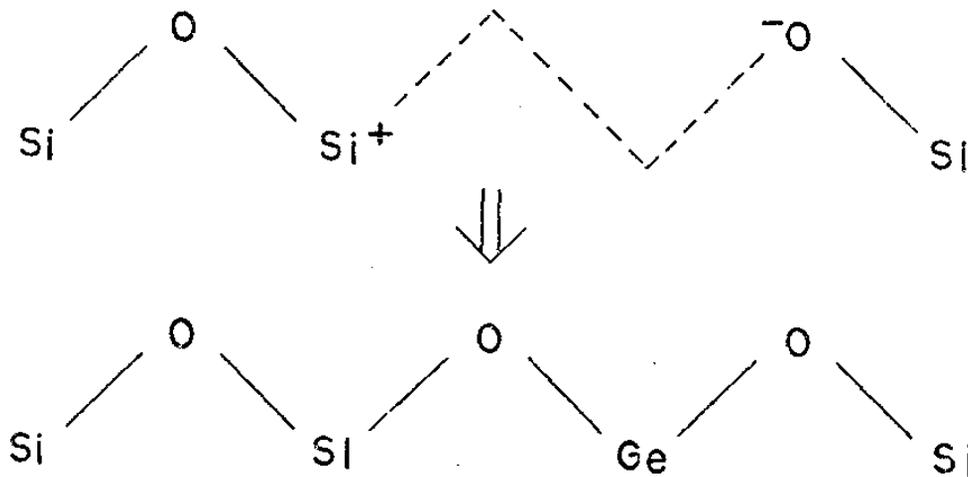


Fig.V.3 - Defeitos na cadeia Si-O-Si.

A entrada do  $\text{Ge}-\text{O}$  na rede teria como efeitos diminuir a intensidade da vibração, pois diminui o número de defeitos, e também diminuir a frequência da vibração devido ao  $\text{Ge}$  ter maior massa atômica que o  $\text{Si}$ ; e são exatamente estes efeitos que se observam nas figuras III.3 e III.4, e na Tabela III.4.

Para a linha de  $600\text{cm}^{-1}$ , que é também devida a defeitos como a de  $490\text{cm}^{-1}$ , observa-se o mesmo comportamento descrito acima isto é, diminuição de intensidade e frequência com o aumento de dopagem de  $\text{Ge}$ .

A entrada de  $\text{Ge}$  como causando uma maior ordenação da estrutura da sílica, pode ser vista também no estreitamento (já apontado, cap. III, seq. III.10) da banda principal em torno de  $440\text{cm}^{-1}$  e da banda de baixa frequência em torno de  $60\text{cm}^{-1}$  (fig. III.3 e III.4). Tal afirmação [52] justifica-se pelo fato amplamente conhecido de que as linhas Raman em estruturas ordenadas, cristais, são muito mais estreitas e pronunciadas do que as de estruturas desordenadas vidros e líquidos. Observa-se também que, com o aumento da concentração de germania, aparece gradualmente uma nova linha, que não

está na sílica pura, em  $685\text{cm}^{-1}$  ( e não está na germania tampouco {52}); retomando a idéia de transição de fase do quartzo- $\alpha$ , podemos associá-la ao modo degenerado TO-LO em  $697\text{cm}^{-1}$  {19}, e aparecendo em nossa amostra devido à ação ordenadora da germania.

É importante salientar que a proposta ordenação causada na sílica pela dopagem com  $\text{GeO}_2$ , é bastante limitada, devido à rápida saturação (em torno de 20% de  $\text{GeO}_2$ ) de mistura feita para CVD. Este fato experimental vem então confirmar a hipótese do Ge-O entrar nos locais de defeito estrutural da sílica, e vem também assegurar que permanece suficiente desordem na estrutura para manter a quebra das regras de seleção  $\Delta\vec{k}=0$ .

O modo vibracional em  $800\text{cm}^{-1}$  já foi associado {10, 47, 49} ao movimento B+C (cátion Si ou Ge); entretanto, este procedimento é criticável, na medida em que as posições de cátion são ocupadas por átomos de massas bastante diferentes (Si ou Ge), de modo que a ocupação do sítio por um ou outro daria vibrações com diferentes frequências, e tal não é observado -- como se vê na Tabela III.4 e espectros Raman. Pode sim estar associado a uma versão modificada do modo normal  $\nu_1$  ("breathing mode" da molécula  $\text{SiO}_4$ ) de modo a levar em conta a presença de tetraedros vizinhos; e/ou a bandas de movimento de esticamento de oxigênios "livres", em locais de ligação quebrada: a entrada de Ge-O nestes sítios causaria uma diminuição na intensidade de espalhamento devido a essas bandas -- isto é o que efetivamente se observa. Pensando assim, teremos que o proposto campo coulombiano influirá decisivamente neste modo, resultando numa separação de um par TO-LO aí existente (observe-se atentamente a fig. III.3), como já foi sugerido {7,14}.

Finalmente, na região de altas frequências ( $\Delta\omega > 900\text{cm}^{-1}$ ) temos modos de vibração dando atividade Raman em  $1062\text{cm}^{-1}$  e  $1200\text{cm}^{-1}$ ,

para a sílica pura. A dopagem de Ge reduz sensivelmente a frequência destas linhas, como pode ser observado na Tabela III.4 : fica também fortemente reduzida a intensidade de espalhamento (Tabela III.3, figs. III.3 e III.4). Estas características nos levam a associar as vibrações de alta frequência ao modo  $\nu_3$  (fig. V.2), do movimento tipo gaiola, em que movimentam-se os oxigênios num sentido e o Si(ou Ge) no sentido oposto, mas todos na mesma direção. Este modo vem a ser bastante localizado, o que contribui também para associá-lo a vibrações de alta frequência, que são localizadas.

Walfafen & Stone {52} assinalam a presença de uma nova vibração em  $\approx 1000\text{cm}^{-1}$ , que surgiria pelo mesmo efeito que a de  $680\text{cm}^{-1}$ ; entretanto, para nós não está claro se é realmente algo novo ou simplesmente um remanescente da enfraquecida banda de  $1050\text{cm}^{-1}$ .

A concentração de dopante (aqui Ge) no núcleo das fibras, poderá ser determinada indiretamente a partir das mudanças observadas no espectro Raman da sílica. Mas para isso, é necessário que se disponha de amostras com dopagem previamente conhecida, de maneira que, em se comparando os espectros das amostras e fibras, se possa obter a informação acerca da concentração relativa do dopante no núcleo. Ainda não temos nossas amostras padronizadas, mas a partir dos dados da referência {52} podemos estimar, com base na intensidade relativa da linha que surge em  $\approx 690\text{cm}^{-1}$  e nas modificações das linhas de  $490\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$  e  $1050\text{cm}^{-1}$ , que um fluxo de Si/Ge + 300/300(ml/min) dá uma concentração final de Ge no núcleo da fibra de menos de 13% ( $\approx 12,5\%$ ), e um fluxo de Si/Ge + 160/300 dá uma concentração menor que 12% ( $\approx 11\%$ ).

Há efeitos gerais que podem ser notados, além das observações específicas que fizemos em cada banda. Toda a região que se estende de  $500$  a  $900\text{cm}^{-1}$ , está levantada com relação à cor-

respondente em sílica pura. Observa-se que o aumento da concentração de germania tende a diminuir a atividade Raman das vibrações de alta frequência, e a aumentar a atividade das de baixa frequência. Isto pode estar relacionado com o acoplamento ótico das vibrações com a radiação excitadora, e com base no modelo de inclusão de  $\text{GeO}_2$  ordenando a sílica, podemos dizer que para a estrutura mais ordenada o acoplamento ótico é mais efetivo em baixas frequências. O campo coulombiano de longo alcance, que parece realmente existir, vem a reforçar esta hipótese.

CAPITULO VI

CONCLUSÃO

A. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS.

Com base nos estudos que fizemos e nos trabalhos publicados por outros autores, propomos que a atividade Raman e I.V. em baixas frequências, nos vidros estudados ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ), é realmente devida a modos vibracionais do meio. Os resultados de tensão mecânica nos levam a concluir que sejam vibrações óticas, e não acústicas — pelo menos na faixa de  $\Delta\omega > 30\text{cm}^{-1}$ . Os resultados de temperatura corroboram a hipótese de processo (de absorção e espalhamento) de primeira ordem, em toda a região de frequências estudadas.

Podemos concluir também, baseados em nossos resultados, que os modos vibracionais em  $\approx 480\text{cm}^{-1}$  e  $600\text{cm}^{-1}$  são devidos a defeitos estruturais característicos da sílica, e que quando a sílica é dopada com  $\text{GeO}_2$ , grupos Ge-O entram nos locais de defeito, que são principalmente ligações quebradas ou incompletas, diminuindo assim o número de defeitos e conseqüentemente as vibrações devidas a êsses defeitos. Observamos também que devido ao processo de fabricação das fibras (CVD) o Ge vem a substituir em alguns locais da rede, a posição do átomo de Si na formação tetrahédrica. O efeito global da dopagem de germania parece ser o de uma ordenação da estrutura do vidro, diminuindo a intensidade das linhas devidas a defeitos e estreitando as bandas de vibração.

Pensamos enfim, que seja razoável a existência de um campo coulombiano de longo alcance no vidro, resultando de uma ordenação em domínios de coerência estrutural muito maior do que a tetrahédrica, envolvendo em média mais de 200 tetrahedros, e dando

um acoplamento ótico mais efetivo (do que se teria numa estrutura totalmente desordenada, como líquidos) com a radiação incidente, principalmente em baixas frequências ( $\Delta\omega < 100\text{cm}^{-1}$ ). Este campo seria efetivo também na separação de modos transversos e longitudinais óticos. Temos algumas indicações de que êste possa ser realmente o caso.

#### B. COMENTÁRIOS FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Acreditamos que o presente trabalho tenha atingido plenamente seus objetivos, na medida em que progredimos muito em nossos conhecimentos acêrca da estrutura microscópica das fibras óticas (de vidro) e mesmo do efeito Raman em materiais amorfos. Conseguimos dominar a técnica de espectroscopia Raman espontâneo em fibras, inclusive fazendo inovações, tais como medidas sob tensão e a baixas temperaturas. Obtivemos bons espectros (podemos afirmar isto por comparação com resultados de outros autores) que nos permitiram estudar detalhes de estrutura da sílica pura e dopada, por meio de seus modos vibracionais.

Temos alguns estudos em mente para complementação imediata deste trabalho, a saber, o estudo de retro-espalhamento com fibras longas ( $L > 50\text{m}$ ) para se ter uma melhor relação S/R e maior conteúdo de informação; o estudo de fibras a temperaturas elevadas, que envolve métodos diferentes e complementa os resultados de baixas temperaturas; e o estudo de novas fibras que estão sendo produzidas com diferentes dopagens de Ge.

Além desses, planejamos fazer num futuro próximo, assim que as condições de equipamentos em nosso laboratório permitam,

pesquisas sobre efeitos não lineares em fibras, como a espectroscopia de ganho Raman — em que um sinal de referência é amplificado pelo sinal Raman — e efeito Raman estimulado — que ocorre quando altíssimas densidades de potência são conseguidas no material, e o sinal Raman é produzido de maneira coerente, atingindo intensidades comparáveis à da radiação excitadora. Nos nossos planos estão também pesquisas envolvendo o efeito Brillouin. O aparato experimental para o estudo do espalhamento Brillouin é bem mais sofisticado que o de Raman, pois esse efeito é devido ao espalhamento inelástico da luz por fonons acústicos de muito baixa frequência, de modo que se fica muito próximo ( $\Delta\omega < 5 \text{ cm}^{-1}$ ) à frequência excitadora (laser), e exige técnicas de alta resolução ( $\delta\omega < 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ).

Uma vez que dominarmos as técnicas de efeitos não-lineares em fibras, como temos dominada a técnica de espalhamento Raman espontâneo, poderemos com facilidade (em princípio) proceder à construção de um oscilador Raman e mesmo um laser Raman de fibra [38].

Finalmente, queremos salientar que, uma aplicação prática imediata deste trabalho é o método de determinação semi-quantitativa da concentração de dopante no núcleo da fibra, por meio da comparação do espectro Raman do núcleo com o espectro Raman de uma amostra padrão.

No momento ainda temos algumas limitações, que poderão ser contornadas, a saber, precisamos melhorar nosso sistema de aquisição de dados (espectros) de modo a termos resultados de alta precisão, confiabilidade e reprodutibilidade; para isto, seriam necessários microposicionadores de muita precisão (precisão melhor que 1 micron), bem como uma

sofisticada eletrônica de detecção por contagem de ftons. Tampouco dispomos das amostras padronizadas. Mas assim que implementarmos nosso sistema, principalmente no tocante às amostras, o método poderá ser posto em prática, servindo então como complementação aos métodos atualmente em uso para análise de preforma (microsonda iônica e analisador atômico) [62], com a vantagem de ser realizável diretamente no produto final — a própria fibra.

o o o

o

REFERÊNCIAS

- 1- C.V. Raman e K.S. Krishnan - Indian J. Phys. 2, 387 (1928).
- 2- W.H. Zachariasen - J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- 3- R.L. Mozzi e B.E. Warren - J. Appl. Cryst. 2, 164 (1969).
- 4- I. Simon - in "Modern Aspects of the Vitreous State", editado por J.D. Mackenzie - Butterworths, Londres (1960) - vol.I.
- 5- J. Wong e C.A. Angell - "Glass Structure by Spectroscopy" - Marcel Dekker, New York (1976) - cap.VII.
- 6- J.B. Bates, R.W. Hendricks e L.B. Shaffer - J. Chem. Phys. 61, 4163 (1974).
- 7- F.L. Galeener e G. Lucovsky - in "Structure and Excitations of Amorphous Solids", AIP, Williamsburg, Va. (1976) - pg. 223.
- 8- F.L. Galeener e G. Lucovsky - Phys. Rev. Lett. 37, 1474(1976).
- 9- P.N. Sen e M.F. Thorpe - Phys. Rev. B 15, 4030 (1977).
- 10- R.B. Laughlin e I.D. Joannopoulos - Phys. Rev. B 16, 2942(1977).
- 11.- F.L. Galeener e P.N. Sen - Phys. Rev. B 17, 1928 (1978).
- 12- F.L. Galeener, I.C. Mikkelsen, R.H. Geils e W.J. Morby - Appl. Phys. Lett. 32, 34 (1978).
- 13- M. Hass- J. Phys. Chem. Solids 31, 415 (1970).
- 14- F.L. Galeener- comunicação particular.
- 15- P. Flubacher, A.L. Leadbetter, J.A. Morrison e B.P. Stoicheff - J. Phys. Chem. Solids 12, 53 (1959).
- 16- O.L. Anderson - J. Phys. Chem. Solids 12, 41 (1959).
- 17- R.S. Krishnan - in "The Raman Effect", editado por A.Anderson - Marcel Dekker, New York (1971), cap.I.
- 18- G. Baym - "Lectures on Quantum Mechanics" - Benjamin, Reading, MS (1974).
- 19- J.F. Scott e S.P.S. Porto - Phys. Rev. 161, 903 (1967).
- 20- E.Whalley e J.E. Bertie - J. Chem. Phys. 46, 1264 (1967).
- 21- R. Shuker e R. Gammon - Phys. Rev. 156, 190 (1967).

- 22- R. Zwanzig - Phys. Rev. 156, 190 (1967).
- 23- E. Whalley - J. Chem. Soc. Faraday Transac. (2) 68, 662 (1972).
- 24- I.L. Fabelinskii - "Molecular Scattering of Light" - Plenum, New York (1968).
- 25- J.D. Jackson - "Classical Electrodynamics"- John Wiley, New York (1962), pg. 603.
- 26- F.L. Galeener - Proc. Third Int. Conf. on Light Scatt. Solids, Campinas (1975), pg. 641.
- 27- R.K. Jain, C. Lin, R.H. Stolen e A. Ashkin - Appl. Phys. Lett. 31, 89 (1977).
- 28- V. Ramaswamy, W.G. French e R.D. Standley - Appl. Opt. 17, 3014 (1978).
- 29- V. Ramaswamy, I.P. Kaminow, P. Kaiser e W.G. French - Appl. Phys. Lett. 33, 814 (1978).
- 30- R.H. Stolen, V. Ramaswamy, P. Kaiser e W. Pleibel - Appl. Phys. Lett. 33, 699 (1978).
- 31- Proc. Annual Meeting of OSA (1978) - papers W02, W03 e W04, pg. 1407.
- 32- H. Schneider, H. Harms, A. Papp e H. Aulich - Appl. Opt. 17, 3035 (1978).
- 33- D. Gloge - Appl. Opt. 13, 249 (1974).
- 34- D. Gloge e E. Marcatili - Bell Syst. Tech. J. 52, 1563 (1973).
- 35- W.A. Carvalho - tese Mestrado, UNICAMP (1978).
- 36- G.E. Walrafen e J. Stone - Appl. Spectrosc. 26, 585 (1972).
- 37- R.H. Stolen, E.P. Ippen e A.R. Tynes - Appl. Phys. Lett. 20, 62 (1972).
- 38- K.O. Hill, B.S. Kawasaki e D.C. Johnson - Appl. Phys. Lett. 29, 181 (1976).
- 39- P.I. Wong e E. Whalley - Disc. Faraday Soc. 50, 94 (1970).
- 40- R.H. Stolen - Phys. Chem. Glass. 11, 83 (1970).
- 41- W. Bagdade e R.H. Stolen - I. Phys. Chem. Solids 29, 2001 (1968).
- 42- A.S. Barker Jr. - Phys. Rev. 165, 917 (1967).

- 43- Handbook Chem. Phys. - 55<sup>th</sup> ed., Chemical Rubber, Cleveland (1974).
- 44- M.P. Silva - tese Mestrado, UNICAMP, (1978).
- 45- D. Evans e S.V. King - Nature 212, 1353 (1966).
- 46- R.J. Bell e P. Dean - Nature 212, 1354 (1966).
- 47- R.J. Bell e N.F. Bird e P. Dean - J. Phys. C 1, 299 (1968).
- 48- G. Herzberg - "Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" - Van Nostrand, New York (1945).
- 49- R.J. Bell e P. Dean - Disc. Faraday Soc. 50, 55 (1970).
- 50- ref. 15 in ref. 7.
- 51- M. Born e K. Huang - "Dynamical Theory of Crystal Lattices" Oxford Press, London (1954).
- 52- G.E. Walrafen e J. Stone - Appl. Spect. 29, 337 (1975).
- 53- R.H. Stolen e G.E. Walrafen - J. Chem. Phys. 64, 2623 (1976).
- 54- A.J. Leadbetter - J. Chem. Phys. 51, 779 (1969).
- 55- A. Hadni, G. Morlet, X. Gerbaux, D. Chanal, F. Brehat e P. Strimer - C.R. Acad. Sci. Paris 260, 4973 (1965).
- 56- R.H. Stolen, J. L. Krause e C.R. Kurkjian - Disc. Faraday Soc. 50, 103 (1970).
- 57- G. Winterling - Phys. Rev. B 12, 2432 (1975).
- 58- F.R. Barbosa e R. Srivastava - J. Opt. Soc. Am. 68, 1383 (1978).
- 59- E. Bochove - comunicação particular.
- 60- M. Horiguchi e H. Osanai - Electron. Lett. 12, 310 (1976).
- 61- R.G. Smith - Appl. Opt. 11, 2483 (1972).
- 62- J.M.L. Costa - comunicação particular.
- 63- N.S. Kapany - "Fiber Optics" - Academic Press, New York (1967).