

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
Departamento de eletrônica quântica
UNICAMP-IFGW-DEQ

*Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio
para amplificação de grande largura de banda*

Autor:

Enver Fernández Chillece

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Tese submetida ao instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa – DEQ / IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Tomaz Catunda – IF / USP / SÃO CARLOS

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka – IF / USP / SP

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – DEQ / IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi – DFA / IFGW / UNICAMP

Campinas, 21 de Outubro de 2005.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

F391f	Fernández Chillce, Enver Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda / Enver Fernández Chillce. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005. Orientador: Luiz Carlos Barbosa. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Fibras ópticas. 2. Vidros de tungstênio-telurito. 3. Íons das terras raras. 4. Amplificadores óticos. 5. Energia – Transferência. I. Barbosa, Luiz Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título. (vsv/ifgw)
-------	---

- **Título em inglês:** Tungsten-Tellurite optical fiber for broadband amplification
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Optical fibers
 - 2. Tungsten-tellurite glasses
 - 3. Rare earth ions
 - 4. Optical amplifiers
 - 5. Energy transfer
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Luiz Carlos Barbosa
 - Prof. Tomaz Catunda
 - Prof. Walter Maigon Pontuschka
 - Prof. Antonio Manoel Mansanares
 - Prof. Newton Cesário Frateschi
- **Data da defesa:** 21.10.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ENVER FERNÁNDEZ CHILLCE** – RA **006640**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21/10/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Orientador do Candidato)
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Tomaz Catunda – IF/USP/SÃO CARLOS

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka – IF/USP/SP

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi – DFA/IFGW/UNICAMP

Dedicatória

Aos meus pais,
Delfin Fernández Quispe e Desideria Chilloce Fonseca,
À minha Prima,
Constantina Díaz Fernández,
À minha companheira e filha,
Aymé Huarhua Tello e Natalia Fernández Huarhua.

Agradecimentos

Ao **Professor Dr. Luiz Carlos Barbosa**, pelas orientações e ensinamentos durante a realização do presente trabalho de Doutorado.

Ao professor **Dr. Aníbal Valera Palácios**, por incentivar-me a fazer o doutorado neste instituto, assim como pelos ensinamentos e meios necessários que possibilitaram minha aceitação neste instituto.

Ao professor **Dr. Ernesto López Carranza**, por incentivar-me a fazer o doutorado neste instituto, assim como pelos ensinamentos e meios necessários que possibilitaram minha aceitação neste instituto.

À **Dra. Carmen R. Eyzaguirre G.**, por incentivar-me a fazer o doutorado neste instituto.

Aos professores **Juan Vega Lino**, **Manfred Horn M.**, e todos os docentes da UNI/Lima/Peru, por apoiar-me a fazer o doutorado neste instituto.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)**, pelo apoio financeiro durante 4 anos, que possibilitaram a realização da pesquisa.

Ao **Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW)** por permitir a plena realização do trabalho.

Aos membros da Pós do IFGW, assim como à Maria Ignez S. R. Mokarzel e ao Armando Mariuzzo Jr., pela sua compreensão e direcionamento na documentação para minha permanência neste instituto.

Ao Dr. Cristiano Cordeiro, pela sua contribuição na elaboração das fibras fotônicas de vidros teluritos.

À secretária Simone S. Telles pela sua compreensão e ajuda na impressão da Tese.

Aos meus amigos, Pedro Rosa, Rogério Almeida, Antonio Maia, Julio C. Guedes, Antonio Costa, José Aparecido, João Batista, Roberto Borges, Orival F., Júlio Garcia Carvalho, Walter Arellano, Guido Castillo O., Armando Trejo F., Roddy Ramos G. e esposa, Dámaso Laura Cc., Clemente Luyo C., Julio Morales, Angélica Damián, Rosário López C., Carlos Paucarchuco, Ricardo Campos Montes e muitos outros que não foram citados, pelo apoio moral e ensinamentos.

Resumo

Sistemas de transmissão de informação de grande capacidade, isto é, em termos de velocidade e transmissão de informação por longas distâncias, na área das comunicações ópticas demanda a fabricação de amplificadores de grande largura de banda. Logo, há necessidade de fabricar dispositivos com estas características.

Dispositivos amplificadores baseados em vidros teluritos se enquadram dentro deste grupo de amplificadores de grande largura de banda e estes poderiam resolver este tipo de demanda.

Nas últimas décadas muitas pesquisas voltaram-se ao desenvolvimento de amplificadores baseados em vidros teluritos e a caracterização deste tipo de materiais é importante hoje em dia.

Neste trabalho apresenta-se primeiramente a caracterização estrutural, térmica, mecânica e óptica dos vidros teluritos devido à influência de composição dos constituintes TeO_2 , Na_2O , WO_3 , Nb_2O_5 .

Logo a partir de vidros com composições adequadas, conseguiu-se fabricar tubos e barras com a finalidade de construir as pré-formas das fibras dos vidros teluritos. Apresentam-se métodos inéditos de sucção e centrifugação para a fabricação de barras e tubos de vidros teluritos.

São demonstrados pela primeira vez os processos de fabricação das fibras ópticas convencionais (casca-núcleo) e fotônicas (micro-estruturas) dopadas com íons de Er^{3+} e co-dopadas com íons de Tm^{3+} .

Reportamos medidas de largura de banda de emissão, obtidas a partir dos espectros de emissão espontânea amplificada (ASE).

Conseguimos mostrar uma largura de banda de emissão de 187nm usando uma fibra óptica dopada com 7500ppm de Er_2O_3 e co-dopada com 5000ppm de Tm_2O_3 , a qual representa um dos maiores valores já reportadas até o momento.

Foram realizadas medidas experimentais de tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} , usando lasers de bombeio de 790 (400mW) e 980nm (120mW), para fibras dopadas com íons de Er^{3+} e co-dopadas com diversas concentrações dos íons de Tm^{3+} .

Medidas da eficiência quântica de probabilidade de transição radiativa são demonstradas a partir de medidas do tempo de vida experimental e tempo de vida calculado, este último usando a teoria de Judd-Ofelt.

O estudo do processo de transferência de energia (TE_1) entre os níveis de $^4\text{I}_{13/2}$ e $^3\text{F}_4$ é realizado com a finalidade de analisar a eficiência quântica de amplificação em 1550nm.

Abstract

In optical communications, high capacity information transmission systems demand broadband optical amplifiers. Therefore, it has become increasingly necessary to manufacture devices with such characteristics.

Optical amplifier devices based on Tellurite glasses are ideal for manufacturing broadband optical amplifiers.

In the last few decades, most researchers have focused on developing amplifiers based on Tellurite glass. As a consequence, Tellurite glass characterization is essential nowadays.

In this work, we will report the structural, thermal, mechanical and optical characterization of tellurite glass as a function of TeO_2 , Na_2O , WO_3 , Nb_2O_5 composition.

From an optimum composition Tellurite glass, it was possible to fabricate tubes and rods for optical fiber pre-forms.

Moreover, the novel methods of suction and centrifugation used to fabricate Tellurite glass tubes and rods are shown.

For the first time we are reporting the fabrication of conventional core-clad and photonic Tellurite optical fibers with an Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped core.

Also, we will report bandwidth measurements from amplified spontaneous emission (ASE) spectra.

We have shown a 187nm (the highest broadband value reported) using a 7500ppm Er_2O_3 - 5000ppm Tm_2O_3 co-doped tellurite optical fiber.

In addition, measurements of $^4\text{I}_{13/2}$ level lifetimes for Er^{3+} - doped tellurite optical fibers and Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped tellurite optical fibers were taken using 790nm (420mW) and 980nm (120mW) pump lasers.

We report the quantum efficiency measurements of radiative transition probability obtained from calculated and measured lifetimes. The calculated lifetime was obtained using the Judd-Ofelt theory.

Finally, the study of energy transfer (ET) processes between $^4\text{I}_{13/2}$ and $^3\text{F}_4$ levels was carried out in order to observe the amplification quantum efficiency around 1550nm band.

Sumário

1	Introdução	2
2	Teoria	
2.1	Fibras ópticas	8
2.2	Íons de terras raras	22
2.3	Vidros Teluritos	27
2.4	Amplificadores ópticos à fibra	37
2.5	Campo cristalino	43
2.6	Probabilidade de transição dipolar elétrica, magnética e os espectros de absorção óptica	48
2.7	Probabilidade de transição radiativa (W_R)	53
2.8	Probabilidade de transição não radiativa (W_{NR})	58
3	Experimental	
3.1	Preparação de amostras vítreas	64
3.2	Fabricação de fibras ópticas convencionais casca-núcleo	69
3.3	Fabricação de fibras fotônicas ou micro-estruturadas	74
3.4	Puxamento de fibras ópticas de vidros teluritos numa torre Heathway	79
3.5	Análise DTA e TMA	84
3.6	Micro-cristais em vidros teluritos	84
3.7	Índice de refração linear	85
3.8	Espectroscopia Raman	86
3.9	Medidas de Densidade	87
3.10	Espectros de transmitância e absorbância	88
3.11	Espectros de luminescência e emissão espontânea (ASE)	89
3.12	Medidas do tempo de vida	93
4	Resultados e Discussões	
4.1	Termogramas da análise térmica diferencial (DTA)	96

4.2	Estruturas cristalinas	109
4.3	Índice de refração linear (n) e densidade (ρ)	113
4.4	Espectroscopia Raman	118
4.5	Espectros de transmitância e absorbância	122
4.6	Amostras vítreas de boa qualidade	131
4.7	Fabricação de tubos dos vidros teluritos	133
4.8	Fibras ópticas convencionas dos vidros teluritos	134
4.9	Fibras ópticas micro-estruturadas de vidro telurito	140
4.10	Amostras vítreas 70TeO ₂ -19WO ₃ -7Na ₂ O-4Nb ₂ O ₅ (mol%) dopadas com íons de Er ³⁺	141
4.11	Amostras vítreas 70TeO ₂ -19WO ₃ -7Na ₂ O-4Nb ₂ O ₅ (mol%) dopadas com íons de Er ³⁺ e Tm ³⁺	147
4.12	Estudo da emissão espontânea em fibras ópticas de vidros 70TeO ₂ -19WO ₃ -7Na ₂ O-4Nb ₂ O ₅ (mol%) dopadas íons de Er ³⁺ e Tm ³⁺	156
4.13	Largura de banda nos espectros de intensidade ASE	162
4.14	Tempo de vida do nível ⁴ I _{13/2} e transferência de energia entres os níveis ⁴ I _{13/2} e ³ F ₄	163
4.15	Distância de separação entre os íons de Er ³⁺ e Tm ³⁺ numa matriz vítrea de telurito	168
4.16	Espectros ASE em 1550nm, usando uma fibra fotônica dopada com íons de Er ³⁺ e Tm ³⁺	173
5	Conclusões	
5.1	Propriedades físicas dos vidros teluritos TeO ₂ -WO ₃ -Na ₂ O-Nb ₂ O ₅	176
5.2	Fabricação de tubos pelo método de sucção e centrifugação	177
5.3	Fabricação de fibras ópticas convencionais e fotônicas dos vidros teluritos	178
5.4	Largura de banda dos espectros de emissão espontânea	178
5.5	Eficiência quântica e processos de transferência de energia entre os níveis ⁴ I _{13/2} e ³ F ₄	179
6	Referências bibliográficas	182

Capítulo I

1 *Introdução*

História da telecomunicação

Desde tempos remotos, em que se formou a sociedade humana numa determinada região do planeta terra, a comunicação entre as pessoas passou a formar parte do cotidiano como uma maneira de se entender ou transmitir alguma mensagem. O aumento da população fez com que as sociedades se formassem em diferentes regiões e a comunicação entre as pessoas passou a tornar-se mais difícil, quanto pela distância e tempo tanto assim como pela quantidade de informação. Atualmente os problemas de comunicação não foram resolvidos totalmente, devido ao aumento da necessidade das pessoas de se comunicar (no tempo e na quantidade de transmissão de informação). Para suprir essas necessidades, meios de comunicação eficazes são requeridos.

Na América do Sul, a civilização Inca (antes de 1532) teve um sistema de transmissão de informação, baseado única e exclusivamente no indivíduo como meio de transporte, para tomar controle da suas colônias ou impor outras civilizações no domínio (chegando pelo Norte até Equador e pelo Sul até Chile e Argentina). O centro do poder político, religioso e astronômico ficava em Cuzco, logo os Chasquis (os que “recebem”, no idioma Quéchuá) recebiam e levavam os Quipus (nodos). Os Quipus eram códigos secretos de informação feitos de linhas de lã, que eram levados pelos Chasquis para as colônias que ficavam às vezes a longas distâncias (muitos dias de caminho a pé). No caso de longas distâncias, existiam no meio da travessia Tambos (lugar de abastecimento) onde os chasquis descansavam ou revezavam a informação. Nos dias de hoje os “Chasquis” seriam os meios de comunicação, “Quipus” os códigos de informação e “Tambos” os amplificadores.

No século retrasado um novo sistema de transmissão de informação (telefone), usando sinais elétricos e fios de cobre como meio de transmissão, o mais moderno para essa época e que atualmente ainda se usa, foi inventado por A.G. Bell em 1877 [1].

Entre 1962 e 1969 aparecem os primeiros microcomputadores como um sistema de controle e comando de mísseis e bombardeiros ante um ataque nuclear [2]. O primeiro programa de e-mail é

criado em 1972, por Ray Tomlinson, para enviar uma mensagem codificada entre um microcomputador e outro [3]. Logo era necessário o envio de mensagens codificadas com grande capacidade de informação por longas distâncias, motivo pelo qual a fibra óptica foi sugerida como um meio de comunicação capaz de guiar luz de maneira similar que fios de cobre guiando elétrons [4]. A quantidade de códigos de informação enviados num intervalo de tempo por uma longa distância determina a capacidade de transmissão de informação de um meio transmissor.

O aumento da capacidade de transmissão de informação (**BL**) [(bit/s)-km] é possível aumentando a velocidade de informação (bit/s) por maior número de canais ou transmissão de informação por longas distâncias. Os meios de transmissão, tais como fibras ópticas, têm a maior velocidade de informação que outros meios materiais.

O aumento do número de canais é possível com o aumento da largura de banda de transmissão. Uma maior largura de banda permite transmitir sinais de diferentes comprimentos de onda simultaneamente numa única fibra. Logo, sistemas de multiplexação de divisão de comprimento de onda (WDM) foram criados com a finalidade de transmitir informação mais eficientemente.

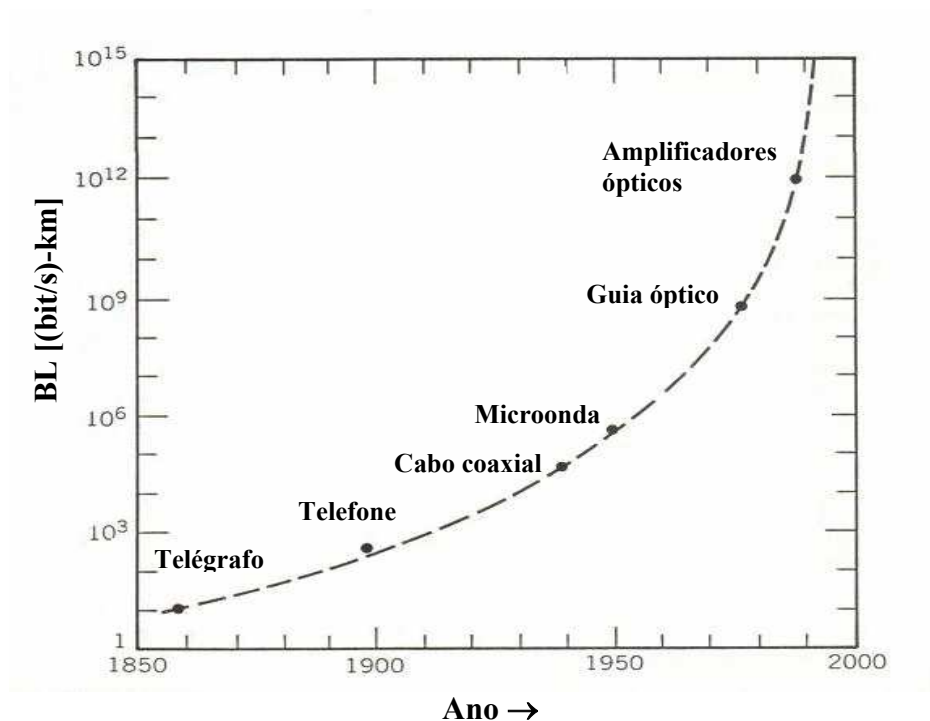


Fig. 1 Incremento da capacidade de transmissão “(bit/s)-km” durante o período de 1850-2000, para cada um dos meios transmissores de informação [5].

A transmissão de informação por longas distâncias (acima de 100 km) é possível usando amplificadores ópticos. A evolução dos meios transmissores de informação mostra-se na figura 1.

Cenário atual das telecomunicações

O setor das telecomunicações, em particular, teve um rápido crescimento econômico na década de 1990, devido ao liberalismo econômico (livre competição de mercado) adotado pela maioria dos países capitalistas e pela inovação tecnológica.

Este avanço econômico teve um colapso registrado no ano de 2002, que se considera a maior queda histórica na era das telecomunicações, devido a diversos fatores, tais como recessão macroeconômica, desvio das ações e falta de investimento bancário.

Após o colapso, o novo crescimento do setor das telecomunicações é influenciado pelo incremento de número, sem precedentes, de pessoas com necessidades de conexão via internet. Este novo mercado atrai investidores e muitos usuários optarão num futuro próximo pelo serviço de internet via “fibra até a casa”, pela transferência de informação mais rápida e de maior capacidade.

A necessidade dos usuários, com acesso à internet de alta velocidade, requer o desenvolvimento de uma tecnologia de fibra óptica de banda larga para abastecer os serviços que todo usuário requer.

Objetivo da Tese

Devido ao fato que os amplificadores ópticos de grande largura de banda permitem aumentar a capacidade de transmissão de informação, usando sistemas WDM, há necessidade de fazer pesquisas na área dos amplificadores ópticos.

Existem diversas formas de conseguir amplificadores de grande largura de banda e uma das formas é usando materiais dopados com íons de terras raras.

Em 1997 A. Mori, mostrou que uma fibra de vidro telurito dopado com íons de Er^{3+} tem um potencial na área de amplificadores ópticos, pois este amplificador mostra uma grande largura de banda de amplificação na janela das comunicações ópticas (em 1550nm) [6].

Nestes últimos anos muitos trabalhos baseados em amplificadores de vidros teluritos foram publicados e como sempre o propósito é conseguir um amplificador de grande largura de banda. Espectros de emissão espontânea amplificada com grande largura de banda, ao redor de 90nm, foram reportados por H. Jeong em 2003, usando fibras de sílica co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} [7].

Similarmente em vidros teluritos, dopados com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , foram reportados espectros de luminescência com larguras de banda ao redor de 160nm [8].

Os vidros teluritos de tungstênio dopados com íons de Er^{3+} representam uma possibilidade para este tipo de aplicações [9].

Logo, fibras ópticas de vidros teluritos dopadas com íons de terras raras oferecem uma alternativa viável para a amplificação de grande largura de banda.

O objetivo deste trabalho, na procura de obter um amplificador óptico de grande largura de banda, pode ser resumido em três principais grupos:

- Fabricar fibras ópticas de vidros teluritos dopadas com íons de Er^{3+} e co-dopadas com íons de Tm^{3+} .
- A partir dos espectros de emissão espontânea amplificada (ASE) em fibras de vidros teluritos co-dopadas, obter a maior largura de banda de emissão.
- Estudar os processos de transferência de energia entre os níveis excitados $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}) e $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) em vidros teluritos, que limitam a eficiência de um amplificador na banda de 1550nm.

Capítulo II

2 Teoria

2.1 Fibras ópticas

2.1-1 Introdução

Para guiar luz num guia de onda, inicialmente foram fabricados guias metálicos e não-metálicos, mas como eles têm enormes perdas, não seriam ideais para telecomunicações. Tyndall fez a descoberta que através de fibras ópticas, a luz poderia ser transmitida pelo fenômeno de reflexão total interna [10].

Fibras ópticas podem prover canais mais confiáveis e versáteis que a atmosfera, segundo Kao e Hockman (1966), e poderiam ser usados em sistemas de comunicação [4,10]. Uma forma de transmitir informação à grande distância, em sistemas de comunicações, é usando um portador e um meio, e que neste caso poderia ser uma onda eletromagnética (OEM) e uma fibra óptica. Sistemas de comunicações ópticas usam portadores de ondas eletromagnéticas de altas frequências que variam entre poucos MHz e 100THz [5].

Sistemas de comunicações baseados em fibras ópticas são sistemas de guias de onda de alta frequência ($\geq 1\text{GHz}$), que usam fibras ópticas para transmissão de informação.

Fisicamente uma fibra óptica é um meio material de simetria cilíndrica que consiste basicamente de um núcleo rodeado por uma casca que guia maior intensidade de OEM através do núcleo e uma mínima intensidade de OEM através da casca. Este fato é devido ao índice de refração do núcleo ser maior que da casca e as condições de guiamento são estabelecidas pela diferença de índice de refração entre o núcleo e a casca, assim como pela geometria do material. As características das fibras de índice de degrau obedecem a padrões comerciais e para a fabricação comercial das fibras, certos parâmetros, tais como os comprimentos de onda de dispersão nula (1310nm) e de corte (1260nm), foram padronizados pela União Internacional de Telecomunicações (ITU) [11].

2.1-2 Equação de propagação de uma onda eletromagnética num meio material.

Para entender o processo de guiamento através de uma fibra óptica é necessário estabelecer a equação de propagação de uma onda num meio material, a partir das equações de Maxwell que ligam os campos elétrico e magnético. Se assumirmos que a OEM se propaga num meio material homogêneo e isotrópico, as equações de Maxwell podem ser escritas na forma usual:

$$\begin{aligned}\bar{\nabla} \cdot \bar{D} &= 4\pi\rho_{livre}; \quad \bar{\nabla} \cdot \bar{B} = 0; \quad \bar{\nabla} \times \bar{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} \\ \bar{\nabla} \times \bar{H} &= \frac{4\pi}{c} \bar{J}_{ex} + \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{D}}{\partial t}\end{aligned}\quad (1)$$

Em ausência de cargas livres ($\rho_{livre} = 0$) e correntes postas pelo experimentador ($\bar{J}_{ex} = \bar{0}$), as equações anteriormente mostradas se reduzem a:

$$\begin{aligned}\bar{\nabla} \cdot \bar{D} &= 0; \quad \bar{\nabla} \cdot \bar{B} = 0; \quad \bar{\nabla} \times \bar{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} \\ \bar{\nabla} \times \bar{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{D}}{\partial t}\end{aligned}\quad (2)$$

Considerando uma OEM que se propaga num meio linear (permissividade elétrica (ϵ) e susceptibilidade magnética (μ) do material se consideram quantidades constantes no espaço e no tempo), os campos de indução elétrica e magnética podem expressar-se mediante $\bar{D} = \epsilon \bar{E}$; $\bar{B} = \mu \bar{H}$. A partir da equação (2) deduz-se se a equação da OEM para os campos E, e H, tal como se mostra na equação (3).

$$\nabla^2 \begin{Bmatrix} \bar{E} \\ \bar{H} \end{Bmatrix} - \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \begin{Bmatrix} \bar{E} \\ \bar{H} \end{Bmatrix} = \bar{0}\quad (3)$$

Onde $n = \sqrt{\mu\epsilon}$ é o índice de refração do meio material.

2.1-3 OEM que se propaga em um guia de simetria cilíndrica

Para uma OEM que se propaga num guia de simetria cilíndrica, a solução da equação diferencial (3) é uma onda plana que se propaga na direção z (perpendicular à secção transversal), cuja amplitude é modulada de acordo com as soluções na direção radial e angular. Para simplificar a solução da equação (3), consideraremos a equação de onda somente para o caso do campo elétrico e logo esta equação pode expressar-se, em coordenadas cilíndricas, como:

$$\nabla_{,t}^2 \bar{E} + \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial z^2} - \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{E} = \bar{0}\quad (4)$$

Onde, $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

A solução da equação (4) pode ser obtida usando o método de separação de variáveis de forma que a solução pode ser escrita como: $\bar{E}(r, \phi, z, t) = \bar{E}(r, \phi)\Phi(z)\Psi(t)$. Substituindo esta solução na equação (4) obtém-se uma solução que tem a forma de uma onda plana (de momento k e frequência ω) que se propaga na direção z , tal como se observa na figura 2 e este tipo de soluções é de interesse para a propagação de uma OEM através da fibra óptica.

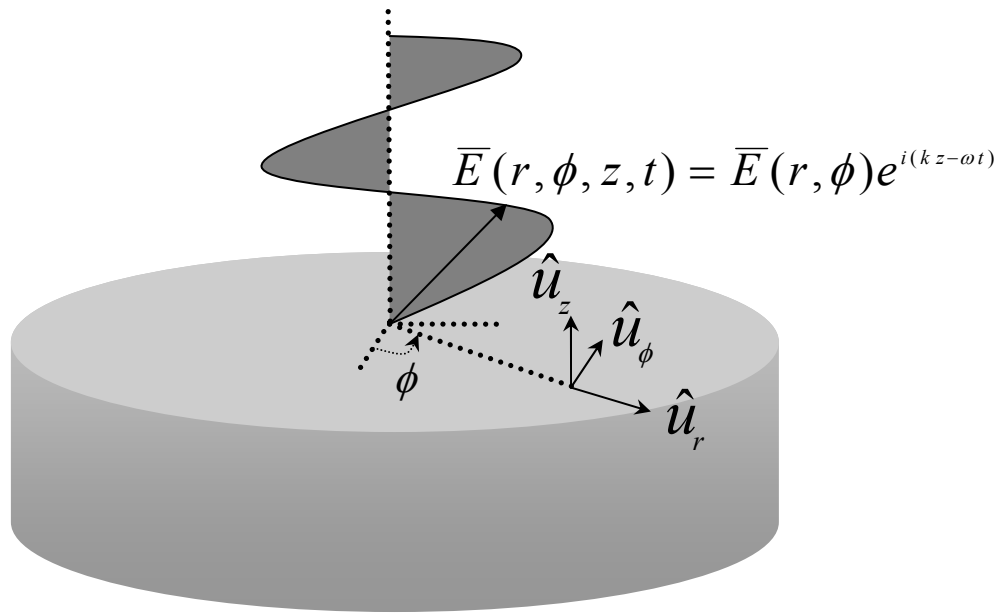


Fig. 2 Propagação de uma onda na direção z de um guia de onda cilíndrico.

2.1-4 Fibras ópticas de índice de refração degrau

Seja o índice de refração do núcleo de uma fibra (n_N) e da casca (n_C), tal que n_N é ligeiramente maior que n_C (condição para o guiamento fraco em sistemas de comunicações ópticas). Logo, se um raio de luz (de momento $\hat{k}_0$) incide num extremo da fibra formando um ângulo (θ), este raio será guiado pelo núcleo da fibra por reflexão total interna se o ângulo de incidência for menor que o ângulo crítico (θ_C), no caso contrário este raio não será guiado pelo núcleo da fibra. Na figura 3 se mostra em forma mais detalhada o processo de guiamento de um raio de luz, pelo núcleo

de uma fibra óptica. O ângulo crítico está relacionado com a abertura numérica (NA) que é uma função dos índices de refração do núcleo e da casca de fibra óptica, tal como:

$$\text{Sen}(\theta_c) = NA = \sqrt{n_N^2 - n_C^2}.$$

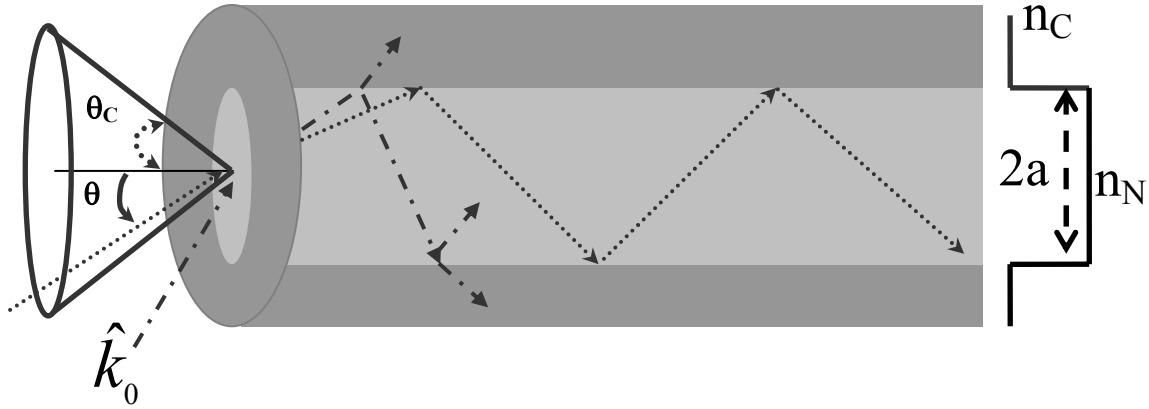


Fig. 3 Processo de guiamento de um raio de luz pelo núcleo de uma fibra óptica com perfil de índice de refração degrau ($n_N > n_C$).

Para ângulos inferiores ao ângulo crítico, diferentes modos podem ser guiados pelo núcleo da fibra óptica e para conhecer esses diversos modos guiados é necessário resolver a equação de onda. Para este tipo de geometria, podemos partir diretamente da equação (4) e de uma maneira simplificada podemos resolver para a componente do campo elétrico na direção z, a qual resulta ser uma equação diferencial escalar de segunda ordem, tal como se observa na equação (6).

$$\nabla^2 E_z + \left(\frac{n\omega}{c} \right)^2 E_z = 0 \quad (6)$$

Onde o campo elétrico na direção z, pode expressar-se como:

$E_z = \Psi_z(r, \phi)e^{ikz} = U(r)\Phi(\phi)e^{ikz}$. Substituindo esta ultima expressão na equação (6), obtemos uma equação diferencial que depende da direção radial e angular, tal como na equação (7).

$$\frac{r^2}{U(r)} \left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) + r^2 \left(\left(\frac{n\omega}{c} \right)^2 - k^2 \right) + \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = 0 \quad (7)$$

Para resolver esta equação diferencial acoplada é necessário expressar cada termo, que depende de uma variável de diferenciação, em função de uma constante. Suponhamos que a parte radial da equação (7) é igual a uma constante l^2 e o resto igual a $-l^2$, logo, obtemos duas equações diferenciais que têm soluções conhecidas, como se mostra na tabela 1.

Tabela 1 Equações diferenciais de segunda ordem e as respectivas soluções.

Equação diferencial	Solução
$\frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} + l^2 \Phi(\phi) = 0$	$\Phi(\phi) = B_0 e^{il\phi} + B_1 e^{-il\phi}$
$\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} + \left(\left(\frac{n\omega}{c} \right)^2 - k^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) U(r) = 0$	Se $\rho > 0$; $U(r) = J_l(\rho r)$ Se $\alpha < 0$; $U(r) = K_l(\alpha r)$

Aqui, J é função de Bessel de primeira classe e K é a função de Bessel modificada de segunda

classe. A partir de $\left(\frac{n_N \omega}{c} \right)^2 - k^2 = \rho^2 > 0$ e $k^2 - \left(\frac{n_C \omega}{c} \right)^2 = \alpha^2 > 0$, obtemos outro

resultado que relaciona os parâmetros ρ e α com a abertura numérica, tal como:

$$\rho^2 + \alpha^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 (n_N^2 - n_C^2) = k_0^2 (n_N^2 - n_C^2)$$

Logo, as condições físicas do problema permitem expressar soluções para o núcleo em termos das funções de Bessel J ($J_l(0) = \text{finito}$) e para a casca, em termos das funções modificadas K ($K_l(0) = \text{infinito}$), tal como se mostra na figura 4.

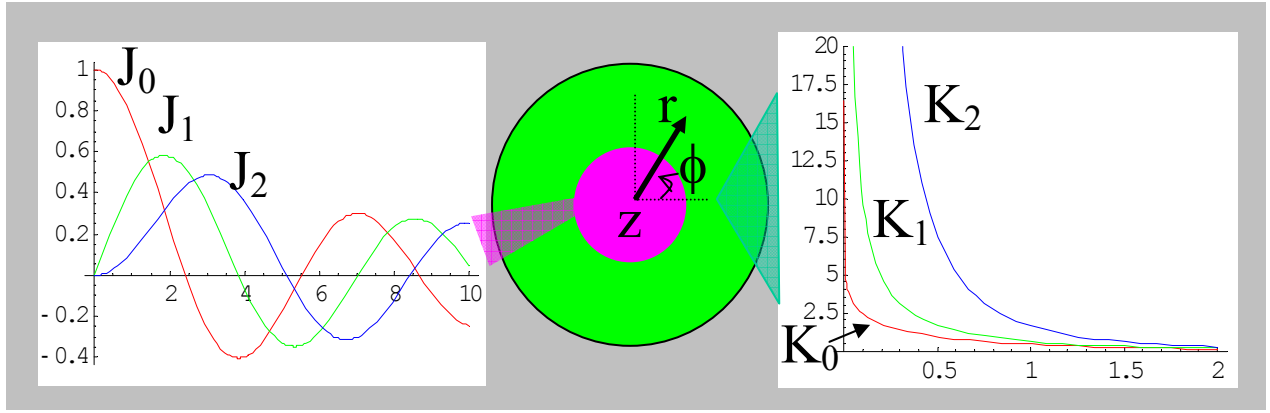


Fig. 4 Funções de Bessel (J, K) que são soluções da equação de onda que se propaga pelo núcleo e casca de uma fibra.

2.1-5 Equação característica ou relação de dispersão

Na interface, entre a casca e o núcleo, a continuidade dos campos elétrico e magnético tangenciais à superfície, permite obter a relação de dispersão, a qual determina os modos guiados pelo núcleo da fibra. Para fibras onde o índice de refração do núcleo é ligeiramente maior que da casca (fibras ópticas de guiamento fraco) a relação de dispersão resulta [12]:

$$\frac{uJ_{q\pm 1}(u)}{J_q(u)} = \pm \frac{wK_{q\pm 1}(w)}{K_q(w)} \quad (8)$$

Onde foram considerados $u = a\rho$ e $w = a\alpha$. A partir da relação obtida anteriormente para ρ e α , obtém-se finalmente uma relação para a frequência normalizada (V).

$$u^2 + w^2 = V^2$$

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA \quad (9)$$

Algumas das soluções da equação (8) podem ser obtidas graficamente, como se observa na figura 5, para o caso em que o parâmetro da fibra é $V = 6,45$. As interseções das curvas representam as soluções e estas se indicam com as flechas. As interseções que se encontram na parte positiva do eixo das ordenadas, representam as soluções do tipo EH e HE, mas as soluções do tipo TE e TM são representadas pelas interseções que se encontram na parte negativa.

Na medida em que o valor do parâmetro V se aproxima a 2,405; somente uma solução é encontrada. Este caso corresponde a um modo (modo degenerado HE_{11} ou LP_{01}) que está sendo guiado pelo núcleo da fibra e neste caso chama-se de uma fibra óptica mono-modo.

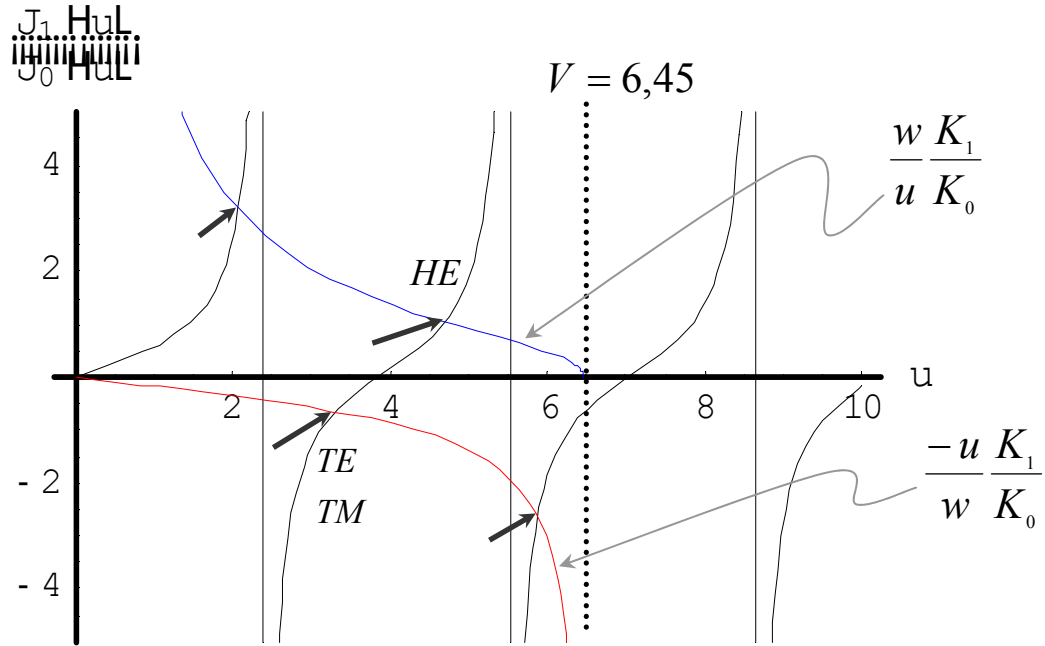


Fig. 5 As flechas indicam as soluções da equação característica e que correspondem a alguns dos modos guiados.

2.1-6 Número total de modos (N_m)

Para determinar o número total de modos, primeiramente é indispensável determinar a condição da frequência de corte (modo cutoff), isto é para $V = u$ (sabe-se que $V \geq u$), a qual limita a existência dos diversos modos guiados. Nesta condição e a equação (8), resulta:

$$\frac{u J_{q\pm 1}(u)}{J_q(u)} = 0, \text{ devido que } w = 0, \text{ logo considerando o sinal (-), a equação anterior resulta}$$

$J_{q-1}(u) = 0$, a qual representa a equação para a condição da frequência de corte, para os modos guiados. Para uma fibra com parâmetro $V = 6,45$ o valor de “q” resulta ser igual 4. Este valor foi calculado a partir das soluções das funções de Bessel cujas raízes são menores ou iguais a 6,45 como se mostra na figura 6.

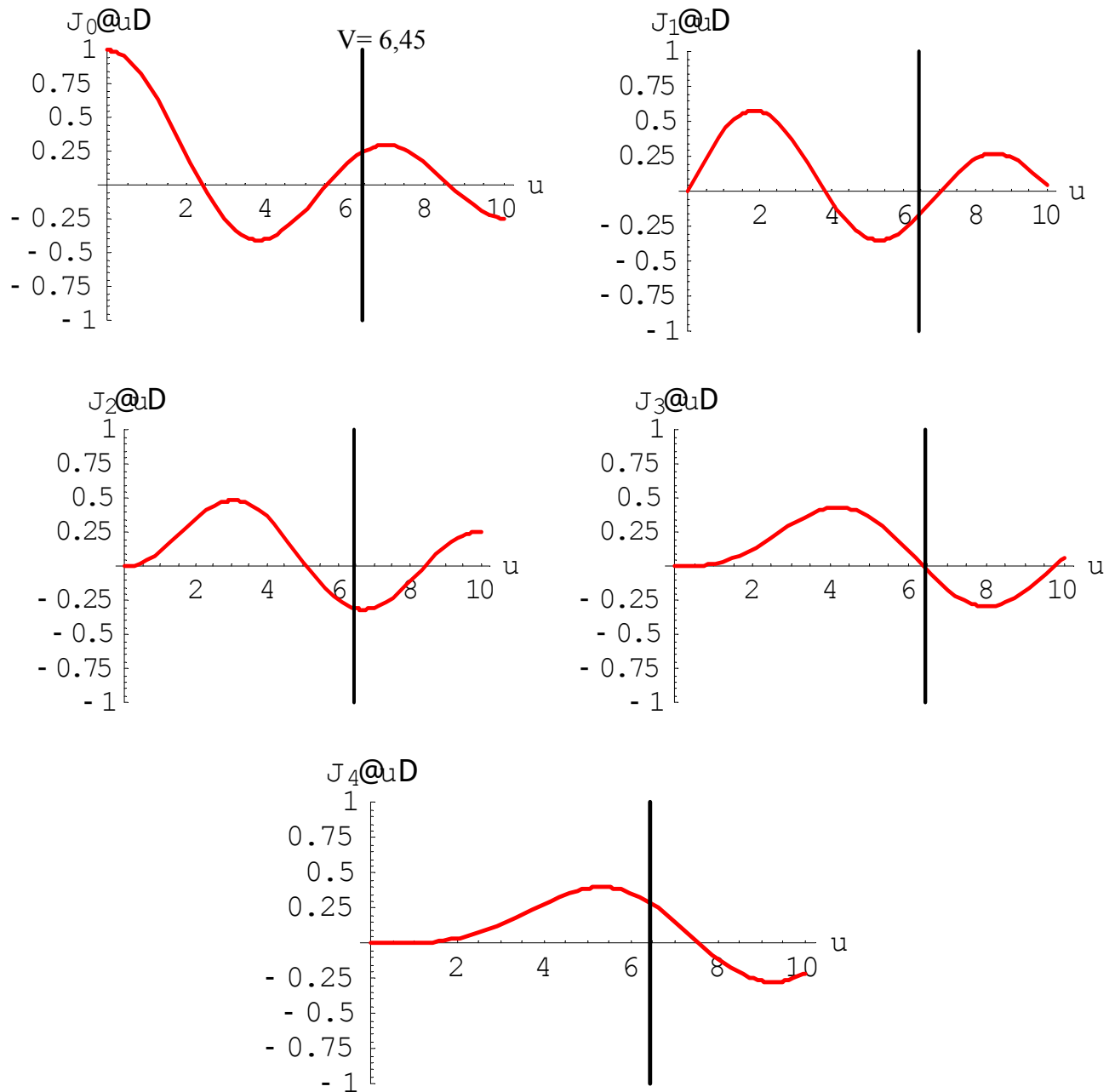


Fig. 6 Função de Bessel do modo de frequência de corte, para uma fibra óptica com parâmetro $V=6,45$.

Da figura anterior observa-se que o modo da frequência de corte corresponde à função de Bessel cuja raiz é aproximadamente $V = 6,45$ (sendo u sempre menor que V), isto é para $J_3(u)$, todos os modos são limitados pela equação (8), assim como por $J_{q-1}(u) = J_3(u)$.

O número total de modos, $N_m = 22$, é calculado graficamente e os resultados são mostrados na figura 7.

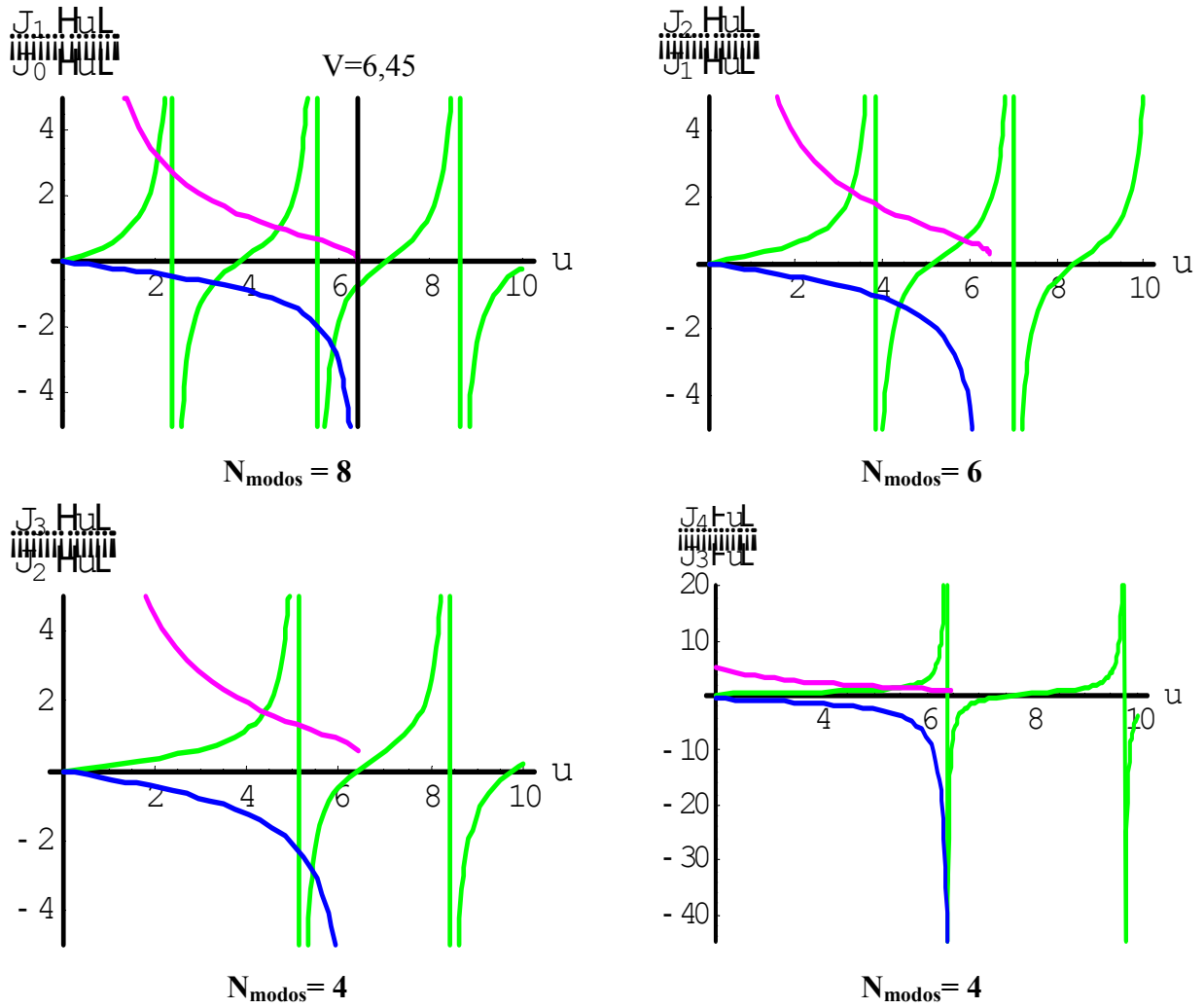


Fig. 7 Fibra óptica com parâmetro $V = 6,45$ e número total de modos calculados graficamente

Para uma fibra óptica com parâmetro V muito grande, podemos calcular aproximadamente o número total de modos, segundo a equação (10).

$$N_m = \frac{4V^2}{\pi^2} + 2 \quad (10)$$

Resultados comparativos, para o número de modos, entre o método gráfico e a equação (10) mostram-se na figura 8.

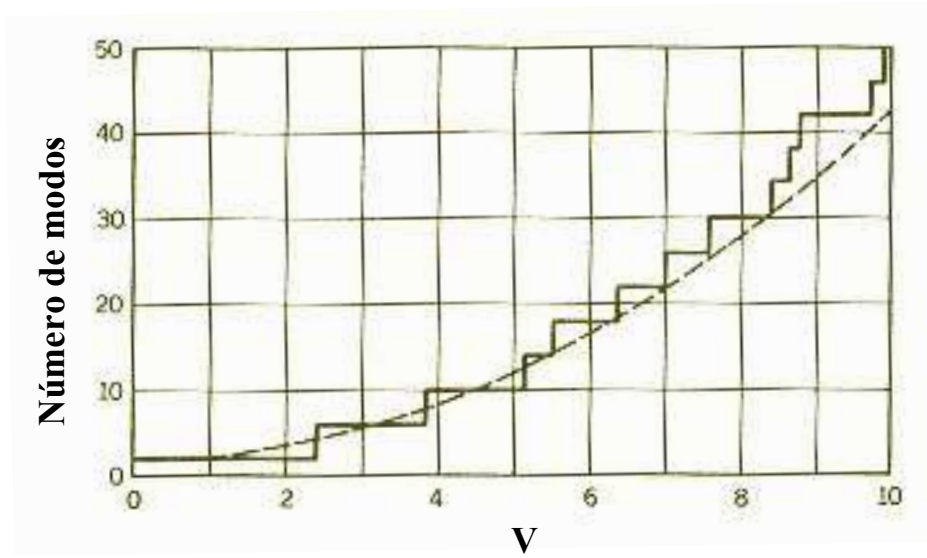


Fig.8 Número total de modos calculado graficamente (linha escalonada) e calculado usando a equação 10 (linha contínua), em função do parâmetro V [13].

Segundo a equação (10) o número total de modos resulta igual a 19 aproximadamente, o qual é próximo de 22 e podemos conferir estes resultados observando a figura 8.

2.1-7 Confinamento modal (v_m)

Devido ao fato que a energia se propaga através de toda a secção transversal da fibra, é necessário definir o parâmetro de confinamento modal, o qual caracteriza parte da potência (taxa de

energia) transmitida através do núcleo. $v_m = \frac{P_N(\text{modo})}{P_T(\text{modo})}$, onde P_N é a potência do modo através

do núcleo e P_T é a potência total ($P_T = P_N + P_C$) do modo transmitida através do núcleo e da casca [14]. Esta quantidade pode expressar-se em função das funções de Bessel, segundo a equação (11), tal como a potência do modo transmitida na casca [12].

$$\frac{P_N}{P_T} = 1 - \frac{u^2}{V^2} \left(1 + \frac{J_q^2(ua)}{J_{q+1}(ua)J_{q-1}(ua)} \right) \quad (11)$$

$$\frac{P_C}{P_T} = 1 - \frac{P_N}{P_T}$$

Resultados do efeito de confinamento da porção de potência de radiação, para os diferentes modos, são mostrados na figura 9.

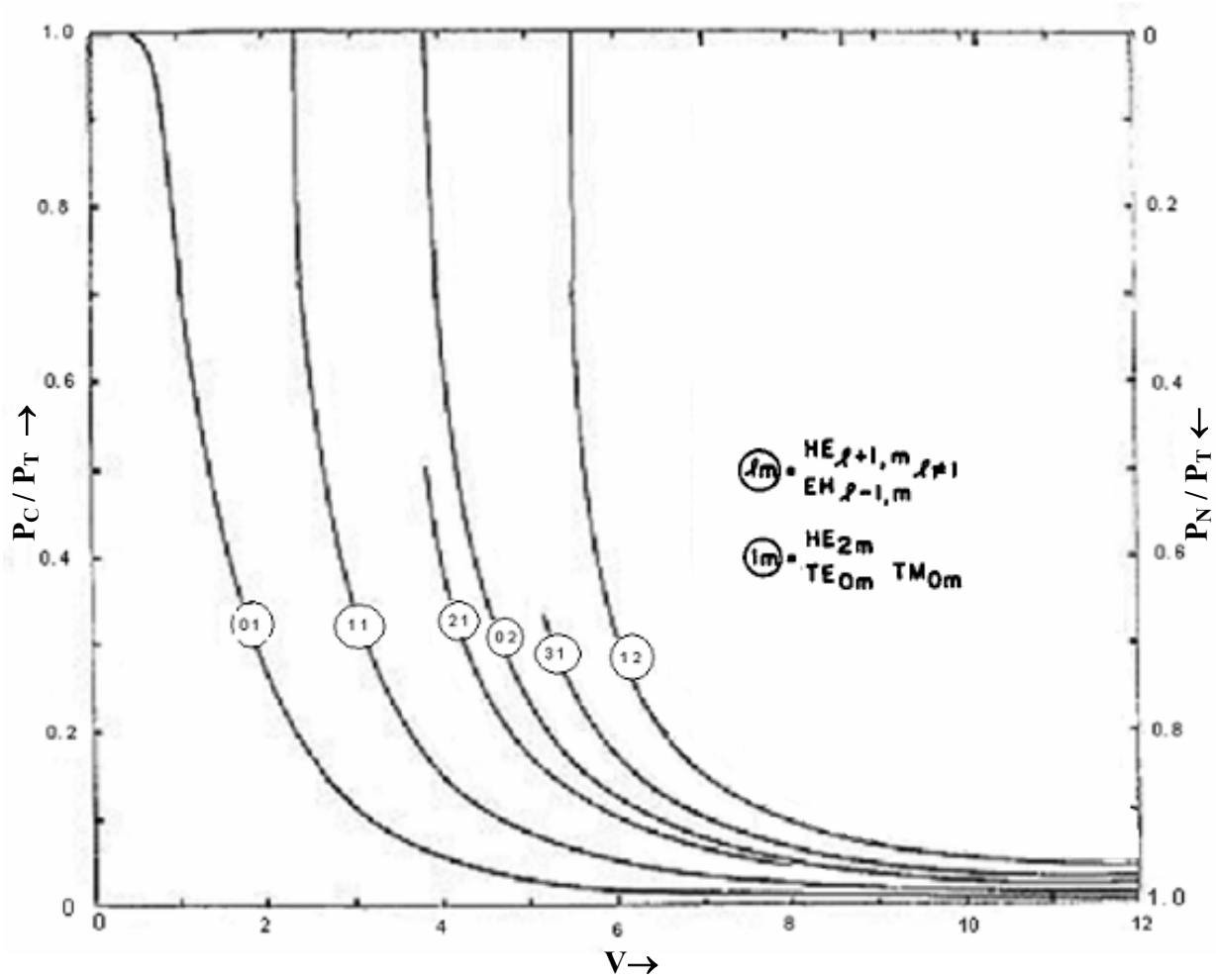


Fig. 9 Fração de potência que se propaga pela casca em função do parâmetro V , para os diversos modos guiados [15].

Para uma fibra multi-modo, a fração de potência transmitida pela casca pode ser aproximada por

[15]: $\frac{P_C}{P_T} \approx \frac{2\sqrt{2}}{3V}$, a qual sugere que para valores tal como $V = 2,0$; 70% da potência é transmitida

pela casca e somente 30% pelo núcleo, mas se $V = 3,0$; 70% da potência é transmitida pelo núcleo e somente 30% pela casca.

2.1-8 Atenuação de sinal numa fibra óptica

A atenuação de sinais que se propagam em fibras ópticas tem diversas naturezas, entre elas atenuações intrínsecas devido ao material, variação do diâmetro ao longo de comprimento (imperfeições do guia de onda), curvatura da fibra, impurezas entre outras.

Desde 1970 estes problemas foram superados e reportados em trabalhos pioneiros que mostraram perdas totais em volta de 20 dB/km, medido em 632,8 nm [16].

Fibras ópticas, fabricadas a base de sílica pura, foram reportadas em 1973 mostrando perdas de radiação em volta de 20 dB/km, medido em 632,8 nm [17]. No mesmo ano reportou-se uma atenuação total de radiação inferior a 3 dB/km num trabalho relacionado com material de sílica, no comprimento de onda de 1,06 μm [18].

Na figura 10 mostra-se o espectro de absorção de uma fibra óptica de sílica em função do comprimento de onda.

As bandas de absorção devido a impurezas são observadas em comprimentos de onda que correspondem às vibrações de ressonância associados com íons (OH^-) da água. As três janelas das comunicações ópticas são mostradas em volta de 0,85 μm (1W); 1,3 μm (2W) e 1,55 μm (3W).

A atenuação devido à dispersão Rayleigh (flutuações microscópicas de densidade, que induzem flutuações do índice de refração), assim como absorção na região infravermelha são mostrados na mesma figura.

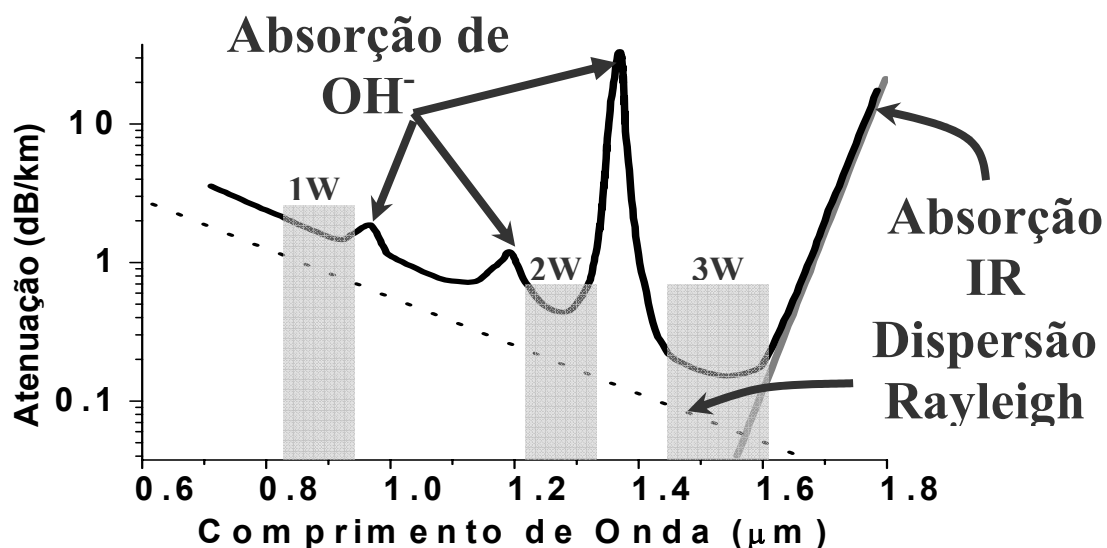


Fig. 10 A atenuação de uma fibra óptica de sílica, mostrando perdas por dispersão Rayleigh e absorção infravermelha [19].

A atenuação como pode se observar é um fator que limita a potência média transmitida pela fibra e outro fator que limita o desempenho de uma fibra óptica, em comunicações ópticas, é a dispersão do material ou modal. A dispersão é a variação do índice de refração em função do comprimento de onda e tem natureza intrínseca que depende do material assim como dos modos guiados (dispersão modal no caso de uma fibra multi-modo).

No caso de uma fibra mono-modo, a dispersão cromática é atribuída como uma fonte intrínseca de variação do índice de refração.

A dispersão do material é relacionada com a frequência de ressonância característica na qual o material absorve a radiação eletromagnética. Neste caso o comportamento do índice de refração é modelado segundo a equação de Sellmeier [20]. Para o caso de uma fibra de sílica o comprimento de onda de dispersão nula do material (onde o valor da dispersão é nulo) varia entre 1,27 e 1,29 μm .

A dispersão modal depende da frequência normalizada, isto é, do parâmetro V , mas o parâmetro V depende do raio do núcleo da fibra, assim como da abertura numérica ou diferença do índice de refração entre o núcleo e a casca.

A dispersão modal tem influência no deslocamento do comprimento de onda de dispersão total nula e para o caso de uma fibra de sílica, o comprimento de onda de dispersão modal nula varia entre 30 e 40nm. Logo o comprimento de onda de dispersão total nula desloca-se, tal que a faixa de comprimento de onda varia entre 1,3 e 1,6 μm e esta região é de interesse para o sistema de comunicações ópticas. A dispersão modal tem influência direta no alargamento do pulso (aproximadamente 10 ns/km) que se propaga pela fibra e se dois pulsos distinguíveis (separados espectralmente), após percorrer uma longa distância são indistinguíveis, o qual limita a capacidade de transmissão de informação.

2.1-9 Capacidade de transmissão de informação

Uma causa principal da diminuição da capacidade de transmissão de informação é o alargamento do pulso devido à dispersão modal. A capacidade de transmissão de informação é quantificada pelo produto da taxa do bit vezes distância. Para entender este processo de diminuição mostra-se na figura 11 o alargamento do pulso em função da distância percorrida pelo pulso.

Observa-se que no tempo t_1 os pulsos estão separados espectralmente (distinguíveis), logo após uma longa distância, no tempo t_4 , estes pulsos são indistinguíveis e neste caso considera-se como se o pulso fosse um só, o qual finalmente determina a diminuição da capacidade de transmissão de informação.

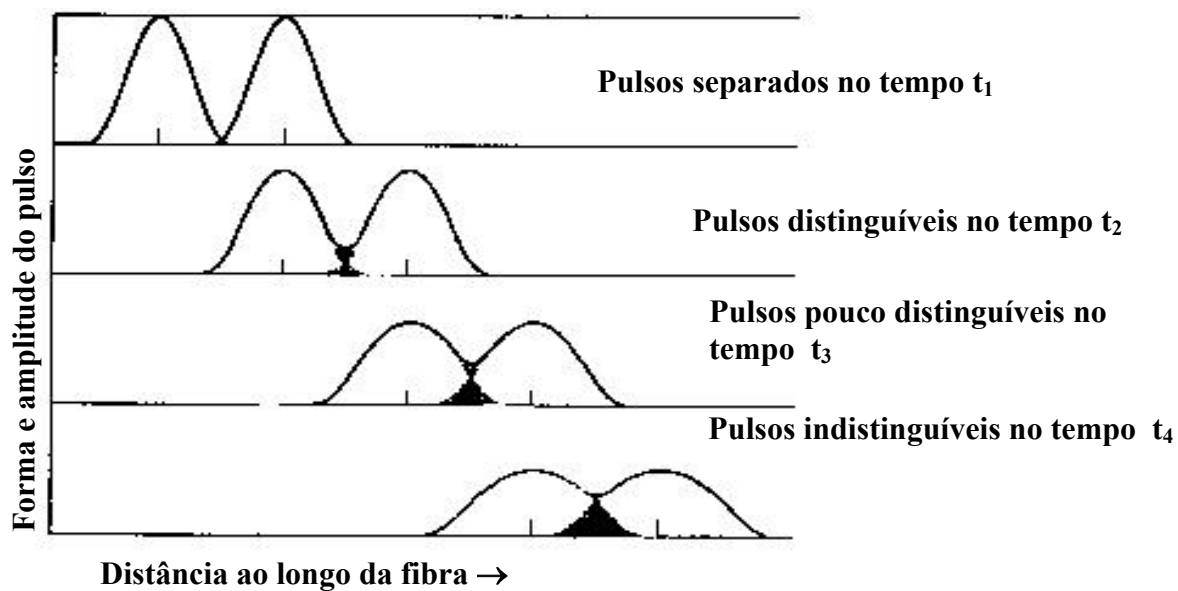


Fig. 11 Alargamento do pulso e perda da capacidade de transmissão de informação [21].

Na tabela 2 mostra-se a capacidade máxima de transmissão de informação de diferentes tipos de fibra, na banda de 1550nm.

Tabela 2 Máxima capacidade de transmissão de informação em fibras ópticas na Terceira Janela das comunicações ópticas[21].

Tipo de Fibra	Capacidade de Transmissão (Gbit/s)-Km
✓ Multi-modo com perfil degrau de índice de refração	0,20
✓ Multi-modo com perfil gradual de índice de refração	2,5
✓ Mono-modo com perfil degrau de índice de refração	>>2,5

2.2 Íons de Terras Raras

2.2-1 Introdução

A importância das terras raras na área da física de estado sólido e o futuro desenvolvimento de alguns dispositivos, baseados nas propriedades ópticas das terras raras, tiveram início na década de 1960, com a fabricação dos primeiros lasers de cristais e vidros dopados com íons de terras raras. Desde que Schawlow e Townes propuseram uma técnica para gerar luz coerente nas regiões visível e infravermelha do espectro eletromagnético em 1958 [22], foram fabricados muitos dispositivos com aplicações em maser óptica. Pela primeira vez por Sorokin [23] usando CaF_2 dopado com íons de U^{3+} , por Snitzer [24] a partir de vidro silicato dopado com íons de Nd^{3+} , por W. Kaiser [25] a partir do cristal de CaF_2 dopado com íons de Sm^{2+} , assim como por outros pesquisadores. Entre 1962 e 1964 são fabricados os primeiros dispositivos lasers a partir de cristais e vidros dopados com íons de terras raras. Cristal de CaWO_4 dopado com íons de Er^{3+} é fabricado para operar como um dispositivo laser em 1612nm [26]. Dispositivo laser baseado em vidro silicato, dopado com íons de Yb^{3+} e Er^{3+} , é fabricado para operar em 1542nm [27]. Na década de 70 os primeiros lasers de fibra de sílica são fabricados para operar na faixa de 1,06 até 1,08 μm [28]. No decorrer do tempo, a importância das propriedades ópticas dos íons das terras faz-se necessária com aplicações nas diferentes áreas da ciência e tecnologia. O interesse particular, neste trabalho, é dado a algumas das terras raras que pertencem à série dos lantanídeos, pois para estes íons trivalentes observaram-se as oscilações laser [29].

2.2-2 Configuração Eletrônica dos átomos e íons das terras raras da série dos lantanídeos.

Na tabela 3 mostramos a configuração eletrônica dos átomos e íons trivalentes das terras raras que pertencem à série dos lantanídeos. A configuração eletrônica de qualquer elemento da série dos lantanídeos possui uma estrutura que se pode expressar na forma simplificada em função da estrutura eletrônica do elemento Xenônio (Xe). O número atômico (Z) do Xenônio é igual a 54 e a configuração eletrônica é: $\text{Xe} (Z=54) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$.

Tabela 3 Configuração eletrônica dos elementos da série dos lantanídeos.

Elemento (Símbolo)	Número Atômico (Z)	Configuração Eletrônica	
		Átomo neutro	Íon Trivalente (3+)
Cério (Ce)	58	$Xe4f^{14}5d^16s^2$	$Xe4f^{14}$
Praseodímio (Pr)	59	$Xe4f^{13}6s^2$	$Xe4f^{13}$
Neodímio (Nd)	60	$Xe4f^{12}6s^2$	$Xe4f^{12}$
Promécio (Pm)	61	$Xe4f^{11}6s^2$	$Xe4f^{11}$
Samário (Sm)	62	$Xe4f^{10}6s^2$	$Xe4f^{10}$
Európio (Eu)	63	$Xe4f^96s^2$	$Xe4f^9$
Gadolínio (Gd)	64	$Xe4f^85d^16s^2$	$Xe4f^8$
Térbio (Tb)	65	$Xe4f^76s^2$	$Xe4f^7$
Disprósio (Dy)	66	$Xe4f^66s^2$	$Xe4f^6$
Hólmio (Ho)	67	$Xe4f^56s^2$	$Xe4f^5$
Érbio (Er)	68	$Xe4f^46s^2$	$Xe4f^4$
Túlio (Tm)	69	$Xe4f^36s^2$	$Xe4f^3$
Ítérbio (Yb)	70	$Xe4f^26s^2$	$Xe4f^2$
Lutécio (Lu)	71	$Xe4f^145d^16s^2$	$Xe4f^14$

Como é possível observar da tabela 3, as configurações eletrônicas dos íons trivalentes são obtidas removendo sucessivamente elétrons das ultimas 6 s, 5 d e 4 f camadas eletrônicas.

A primeira ionização resulta de remover 1 elétron da camada 6s, a segunda ionização resulta de remover o próximo elétron da camada 6s e uma terceira ionização removendo elétron da camada 5 d ou 4f.

2.2-3 Acoplamento Russel-Saunders e Regras de Hund.

Estados eletrônicos dos íons podem ser descritos por números quânticos L, S, J, L_z , S_z e J_z . O acoplamento Russel-Saunders ($S = \sum_i s_i$, $L = \sum_i l_i$) permite obter o valor desses números quânticos. A configuração espectroscópica do estado fundamental ou de menor energia, tendo em consideração as regras de Hund e o princípio de exclusão de Pauli é encontrada em função do momento orbital total (L), spin total (S) e angular total ($J=L+S$). Seguindo o acoplamento Russel-Saunders os elétrons ocuparão orbitais de tal forma que a configuração do estado fundamental seria caracterizado seguindo:

1. O máximo valor de spin (S) permitido segundo o princípio de exclusão de Pauli.
2. O momento orbital total (L), do estado de mínima energia, tem o maior valor possível consistente com a regra de Hund. O primeiro elétron ocupa a camada com o máximo valor de $L_z(m_l) = l$, logo o seguinte com $m_l = l - 1$, assim sucessivamente. Se houver elétrons suficientes, tal $m_l = -l$, os elétrons restantes começam ocupando as camadas com $m_l = l$ e assim em diante, mas com o spin contrário.
3. A degenerescência do conjunto de estados $(2L+1) \times (2S+1)$ evita-se considerando a interação spin-órbita $\lambda(\bar{L} \cdot \bar{S})$. Quando:

a) $n \leq 2l + 1$, o momento angular total (J) do estado fundamental é

$$J = |L - S|.$$

(b) $n \geq 2l + 1$, o momento angular total (J) do estado fundamental é

$$J = |L + S|$$

Onde (n) é o número de elétrons e (l) é o momento orbital da subcamada (f).

Os estados fundamentais, segundo a regra de Hund, são indicados simbolicamente com os valores explícitos de S e J. L é trocado pelas letras S, P, D, F, G, H, I, K, L, etc para os valores de L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, etc, respectivamente. A notação espectroscópica dos níveis das terras raras é: $^{2S+1}L_J$.

2.2-4 Estado fundamental dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+}

Para a fabricação das fibras do presente trabalho com aplicações em amplificadores ópticos usaram-se íons de Érbio e Túlio e na descrição se fará referência somente a estes íons. Para encontrar a configuração espectroscópica do estado fundamental dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} com seus elétrons que se encontram nos orbitais 4f, tendo em consideração as interações spin-órbita entre os mesmos, usar-se-ão regras que foram descritas anteriormente. Os 11 elétrons no caso dos íons de Er^{3+} ($4f^{11}$) e 12 elétrons no caso dos íons de Tm^{3+} ($4f^{12}$) participam diretamente das propriedades físico-químicas destes materiais e são estes elétrons que definem os estados fundamentais em cada caso.

$\text{Er}^{3+} : \text{Xe}4f^{11}$

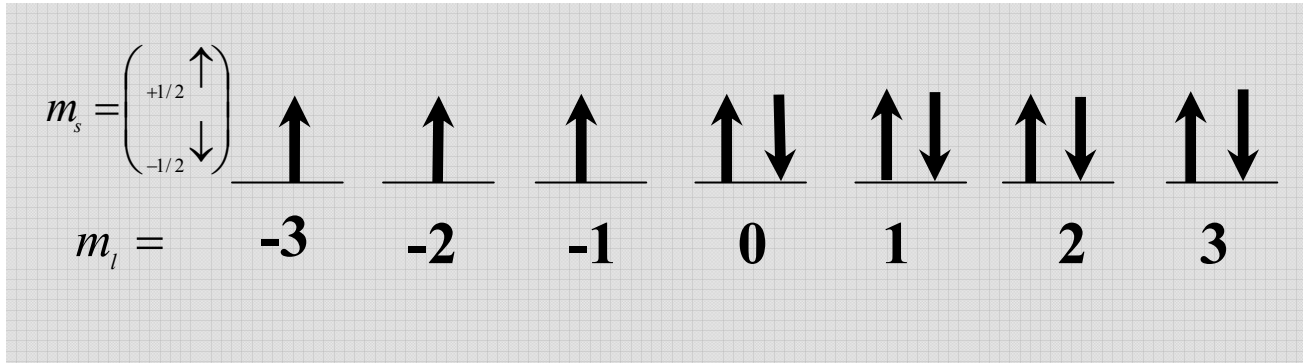


Fig. 12 Disposição do momento de spin e orbital nas subcamadas do orbital 4f, dos íons de Er^{3+} .

A partir da configuração mostrada na figura 12 calcula-se o momento orbital total e o momento de spin total.

$$L = \sum_i l_i = 6;$$

$$S = \sum_i s_i = 3/2;$$

Como para o caso dos íons de Er^{3+} o número de elétrons ($n=11$) é maior que ($2l+1=7$), o momento angular total do estado fundamental é $J = |L + S| = 6 + 3/2 = 15/2$, logo a configuração espectroscópica do estado fundamental com $L=6$, $S=3/2$ e $J=15/2$ é:

$$^{2S+1}L_J = ^4I_{15/2} \leftarrow \text{Estado fundamental dos íons de } \text{Er}^{3+}$$

$\text{Tm}^{3+} : \text{Xe}4f^{12}$

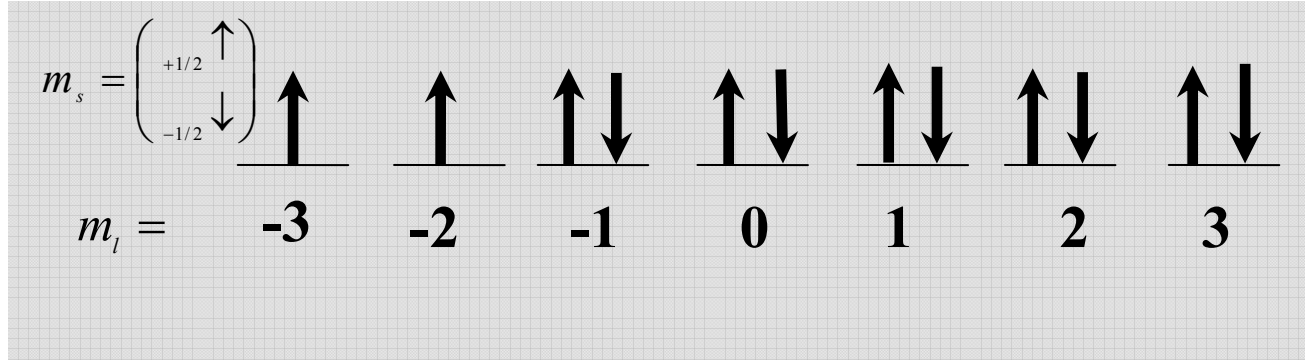


Fig. 13 Disposição do momento de spin e orbital nas subcamadas do orbital 4f, dos íons de Tm^{3+} .

A partir da configuração mostrada na figura 13 calcula-se o momento orbital total e o momento de spin total.

$$L = \sum_i l_i = 5;$$

$$S = \sum_i s_i = 1;$$

Como para o caso dos íons de Tm^{3+} o número de elétrons ($n=12$) é maior que ($2l+1=7$), o momento angular total do estado fundamental é $J = |L + S| = 5 + 1 = 6$, logo a configuração espectroscópica do estado fundamental com $L=5$, $S=1$ e $J=6$ é:

$$^{2S+1}L_J = ^3H_6 \leftarrow \text{Estado fundamental dos íons de } \text{Tm}^{3+}$$

2.3 Vidros Teluritos

2.3-1 Introdução

A importância dos vidros teluritos surgiu na década de 1970 como materiais promissores para fabricação de dispositivos acústico-ópticos, tais como os moduladores de luz [30]. Os vidros teluritos mostram as características dos materiais de boa qualidade óptica (80% de transmitância na faixa espectral entre 470 e 2700nm), assim como um material de fácil fabricação de dispositivos ópticos e devido a estas características torna-se um novo candidato para a pesquisa na área da óptica. Estudos de fluorescência e absorção dos íons de Er^{+3} foram realizados em vidros teluritos, assim como a taxa de probabilidade de transição não radiativa entre os níveis dos íons de Er^{3+} .

Nesta mesma época, pesquisas mostraram que os vidros teluritos têm menor energia de fônons comparados com outros vidros obtidos a partir de certos óxidos[31]. Mostrou-se também que óxido de Érbio (Er_2O_3) é altamente solúvel em vidros teluritos [32]. A possibilidade de dopar vidros teluritos com altas concentrações dos íons de Er^{3+} permitiria fabricar dispositivos ópticos tais como mini-lasers. O avanço no desenvolvimento de lasers e amplificadores de fibras dopadas com terras raras na década de 1980 é resumido amplamente por P. Urquhart [33]. Esta década representa o recomeço do uso de fibras laser e amplificadores de sinal com o interesse em sistemas de comunicações [29].

O vidro telurito, que apresenta uma razoável larga região espectral de transmissão, boa estabilidade em termos de resistência à corrosão, baixa energia de fônons, alto índice de refração linear e não linear, permite ser considerado um candidato ideal para a fabricação de dispositivos com aplicações em sistemas de comunicações ópticas. Um desses dispositivos é a fibra óptica. Fibra de vidro telurito dopado com íons de Nd^{3+} e com perda menor que 1 dB/m, na janela de 1,3 μm , foi fabricado pelo método de “rod in tube” [34]. Foi demonstrada pela primeira vez a fabricação de uma fibra mono-modo de vidro telurito dopado com íons de Er^{3+} , tal como a amplificação óptica de sinal (sinal de prova) [6].

Para aumentar a capacidade de transmissão de sinal em sistemas de comunicações ópticos, usam-se amplificadores dopados com íons de Er^{3+} combinados com sistemas de multiplexação de divisão de comprimento de onda (WDM) [35]. Sistemas de comunicações baseados em grande capacidade de transmissão de informação, usando sistemas WDM, requerem amplificadores com uma grande largura de banda, isto é, para dividir a banda numa maior quantidade de canais de transmissão de sinais, motivo pelo qual são realizadas no mundo muitas pesquisas em amplificadores de fibras baseadas em vidro telurito.

2.3-2 Unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 em vidros teluritos

A espectroscopia Raman, Infravermelha e Difração de Nêutrons são ferramentas muito úteis no estudo destas unidades estruturais em diversos vidros teluritos. S. Neov propôs um modelo para a recombinação estrutural, tendo em conta a influência da incorporação de um modificador (Li_2O) em vidro telurito [36]. A rede vítrea é formada basicamente por poliedros que incluem átomos de Telúrio (Te) com número de coordenação 4, 3+1 e 3, tal como se observam na figura 14.

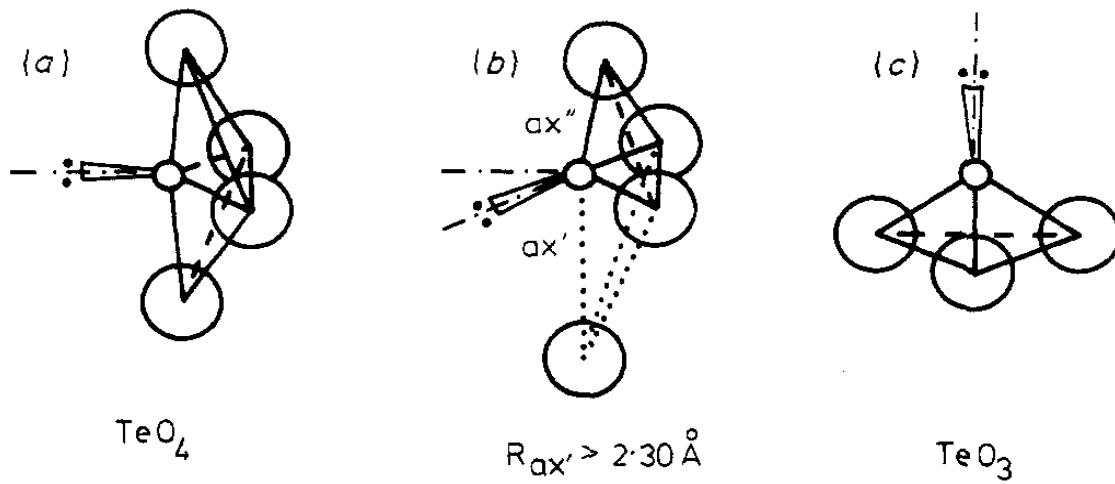


Fig. 14 Unidades estruturais com número de coordenação (a) 4, (b) 3+1 e (c) 3.

Estudos mais detalhados da coexistência das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 em vidros binários do tipo $\text{MO}_{1/2} - \text{TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs and Tl}$), usando espectroscopia Raman, foram realizados por T. Sekiya [37]. Segundo T. Sekiya, vidros de TeO_2 têm uma cadeia de estruturas de bi - pirâmides trigonais TeO_4 que são compostas de átomos conectados pelos vértices mediante ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$, onde : eq = equatorial, ax = axial. Vidros com uma baixa concentração de óxidos alcalinos são compostos de estruturas poliédricas TeO_4 e TeO_{3+1} que são conectados pelos vértices. Em vidros com concentrações de óxidos alcalinos entre 20 e 30mol%, são formadas as unidades TeO_3 . Em vidros com altas concentrações de óxidos alcalinos, a rede vítrea é formada de unidades estruturais isoladas dos íons de $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ e TeO_3^{2-} .

T. Sekiya propôs um novo mecanismo para as mudanças estruturais nos vidros teluritos, na base das três hipóteses seguintes:

- (a) Ligações de Te-O-Te formados em vidros teluritos são classificados em dois grupos:

-Ligações de $\text{Te}_{\text{IV-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}_{\text{IV}}$, $\text{Te}_{\text{III}}\text{-O---Te}_{\text{III+I}}$, $\text{Te}_{\text{IV-eq}}\text{O---Te}_{\text{III+I}}$ e $\text{Te}_{\text{IV-ax}}\text{O-Te}_{\text{III}}$ formadas através da ligação longa $\text{Te-O} (> 2\text{\AA})$ e curta $\text{Te-O} (< 2\text{\AA})$

-Ligações de $\text{Te}_{\text{III}}\text{-O-Te}_{\text{III}}$ formadas através de duas meias ligações $\text{Te-O} (\sim 2\text{\AA})$

(b) Átomo de oxigênio (NBO) não ligado é formado na ligação mais curta do Te-O .

(c) A mudança do estado de coordenação do átomo de telúrio de 4 através de 3+1 a 3, resulta da grande possibilidade de transferência de elétron do átomo de oxigênio não ligado.

Os sub-índices, em números romanos, indicam as coordenações do átomo de telúrio, isto é, IV para átomo de telúrio com número de coordenação (4), III+I para (3+1) e III para (3).

O processo de mudança estrutural da unidade bi-pirâmide trigonal TeO_4 para a unidade poliédrica TeO_{3+1} é ilustrada na figura 15.

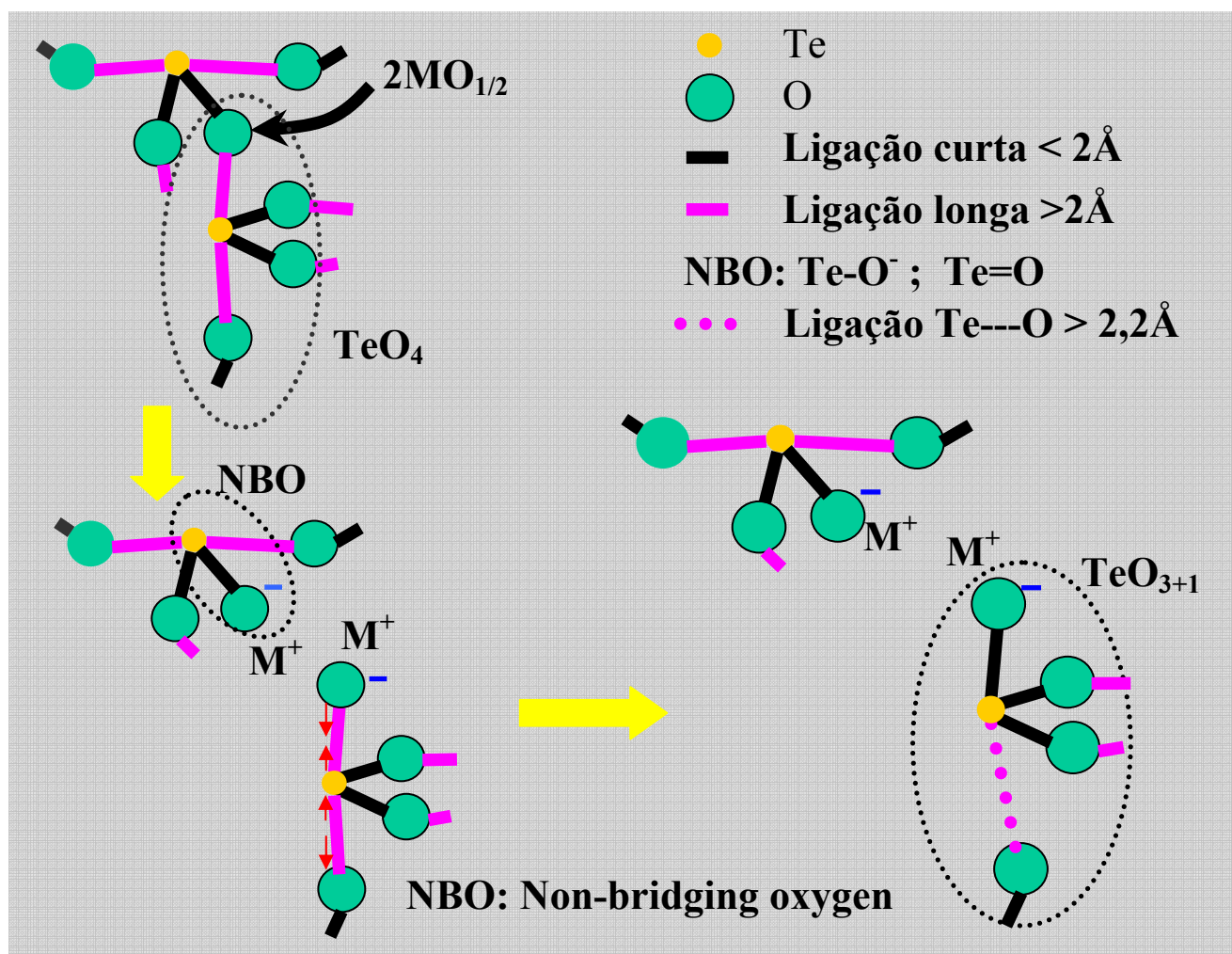


Fig. 15 Formação da unidade estrutural TeO_{3+1} , a partir da unidade estrutural TeO_4 , mediante a adição de óxidos alcalinos do tipo $\text{MO}_{1/2}$.

A adição de uma pequena quantidade de óxido metálico ($\text{MO}_{1/2}$) no vidro, quebra as ligações $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ e logo são formados dois tipos de ligações NBO, $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O-}$ e $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O-}$ em cada uma das duas unidades estruturais, tal como se ilustra na figura 15.

Devido ao fato de que uma das unidades estruturais TeO_4 com ligação $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}^-$ ser instável, logo esta unidade TeO_4 é distorcida para formar a unidade estrutural poliédrica TeO_{3+1} , tal que uma ligação $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}^-$ encurta para formar uma ligação curta ($<2\text{\AA}$) e a outra ligação $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}^-$ alonga para formar uma ligação longa $\text{Te}\cdots\text{O}$ ($>2,2\text{\AA}$).

A outra unidade estrutural com a ligação $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}^-$ é menos estável que a unidade estrutural TeO_{3+1} , mas permanece como uma unidade estrutural de configuração menos distorcida para baixas concentrações dos óxidos alcalinos no vidro e com uma configuração altamente distorcida para altas concentrações dos óxidos alcalinos no vidro.

A unidade estrutural TeO_3 é formada quando a ligação $\text{Te}\cdots\text{O}$ da unidade estrutural TeO_{3+1} é alongada e clivada devido à transferência do elétron e do íon modificador, tal como é ilustrado na figura 16. A unidade estrutural TeO_3 tem uma ligação dupla, a qual foi formada devido à transferência do elétron e do íon modificador, logo estas unidades formam-se nos vidros pela presença de modificadores com um raio iônico grande.

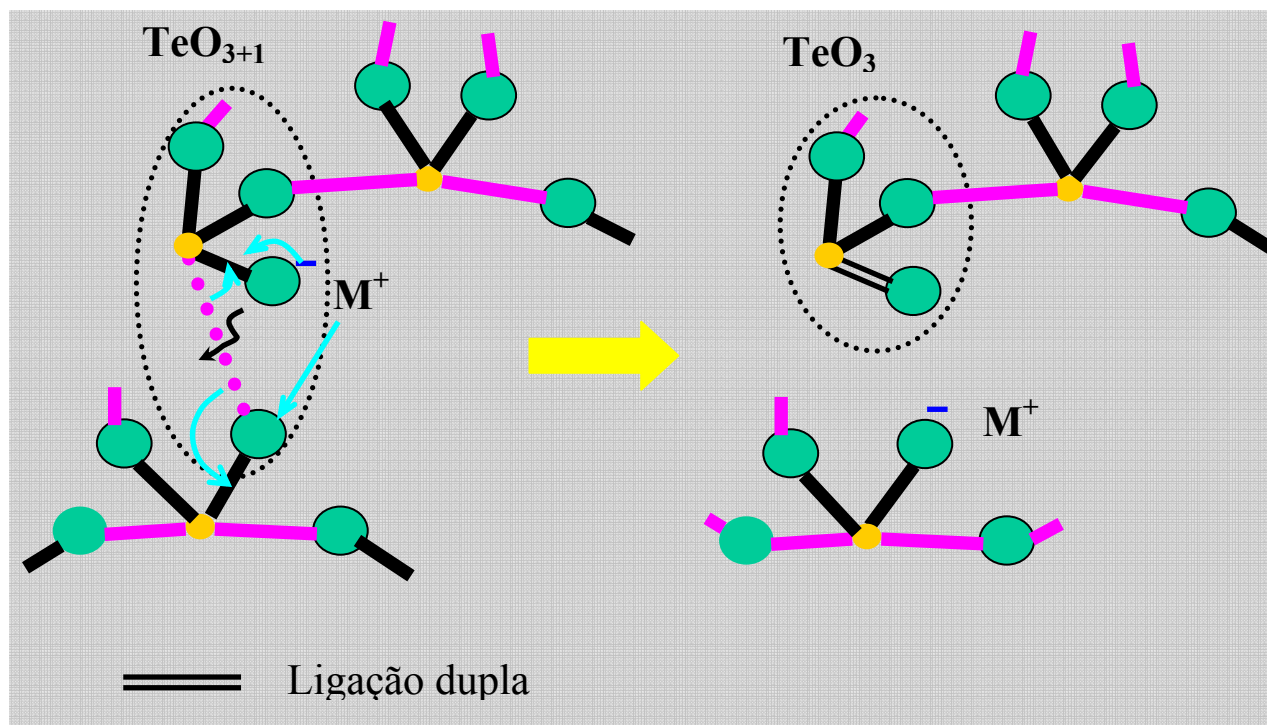


Fig. 16 Formação da unidade estrutural TeO_3 , a partir da unidade estrutural TeO_{3+1} .

2.3-3 Unidades estruturais em vidros teluritos $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$.

Vidros teluritos $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ são principalmente compostos de unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} , TeO_3 e unidades estruturais distorcidas tipo octaedro WO_6 (clusters WO_6). A adição de WO_3 em vidros de TeO_2 resulta na redução das ligações Te-O-Te e como consequência na formação das ligações W-O-W e W-O-Te [38]. Ligações W-O-Te são formadas devido à substituição de Te^{4+} por W^{6+} .

As unidades estruturais distorcidas tipo octaedro poderiam ser de tal grau que átomos de Tungstênio (W) poderiam estar localizados em posições mais o menos fora do centro do sítio dos octaedros [39].

Para todas as concentrações de WO_3 no vidro telurito, ligações tipo W=O estão presentes e o número de coordenação dos átomos de tungstênio é igual a 6 [38]. Os octaedros WO_6 tendo ligação W=O compartilham alguns de seus vértices com poliedros TeO_{3+1} formando ligações as $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O-W}$. As ligações W-O são muito mais fortes que as ligações Te-O , devido a que a temperatura de fusão do TeO_2 (452°C) cristalino é muito menor que do WO_3 (1473°C) [40].

Em vidros teluritos com certa concentração de WO_3 a formação das unidades estruturais TeO_3 é realizada tal como se ilustra na figura 17. Como consequência da formação das unidades estruturais TeO_3 , resulta também a formação de cluster WO_6 , que aumenta com maior incremento de WO_3 na composição do sistema vítreo, tal como pode observar-se da figura anterior.

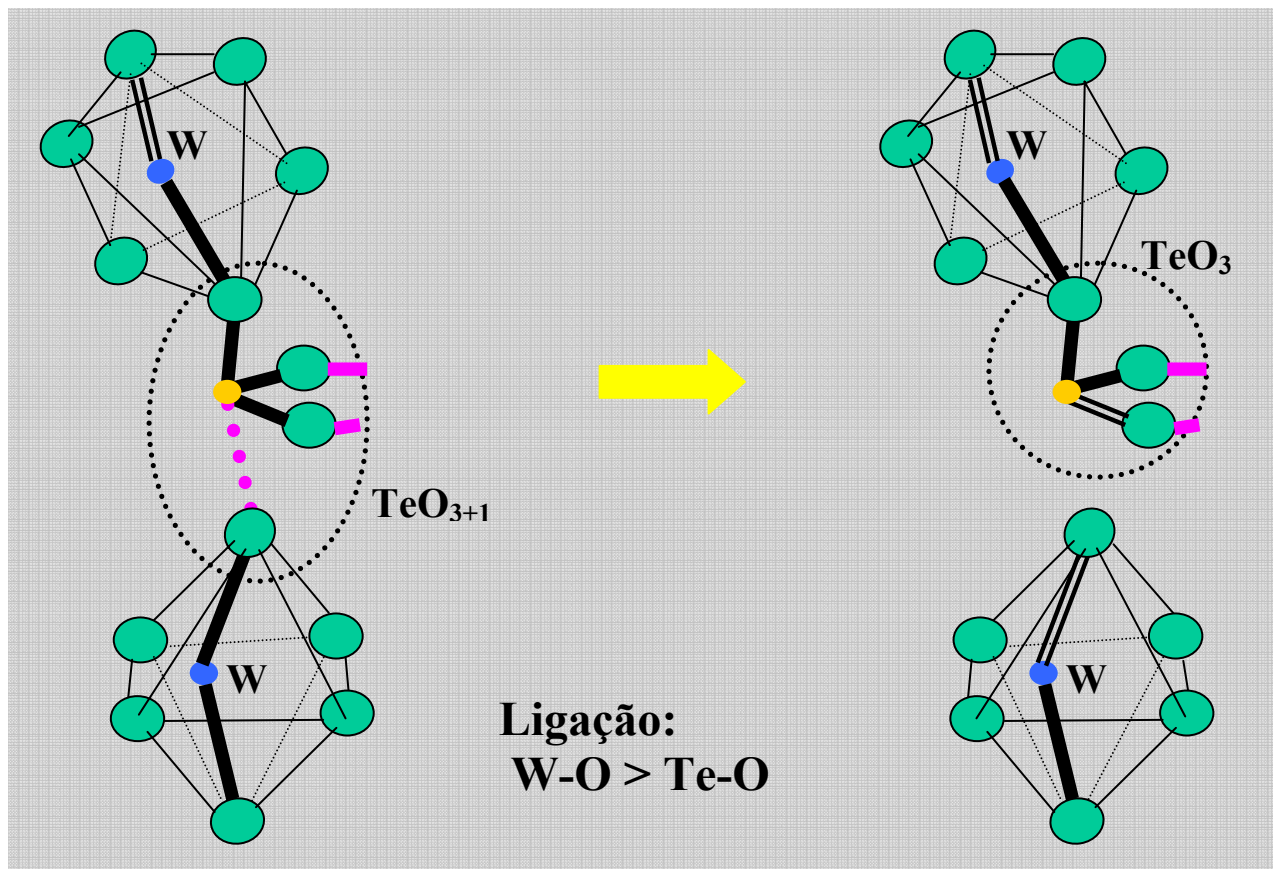


Fig. 17 Formação da unidade estrutural TeO_3 , a partir da unidade TeO_{3+1} , devido à influência das unidades estruturais distorcidas WO_6 .

2.3-4 Espectro Raman de amostras binárias TeO_2 - Na_2O e TeO_2 - WO_3 .

Nas figuras 18-(a), (b) mostramos os espectros Raman das amostras vítreas para diversas concentrações de Na_2O assim como a deconvolução de alguns dos espectros Raman usando funções gaussianas.

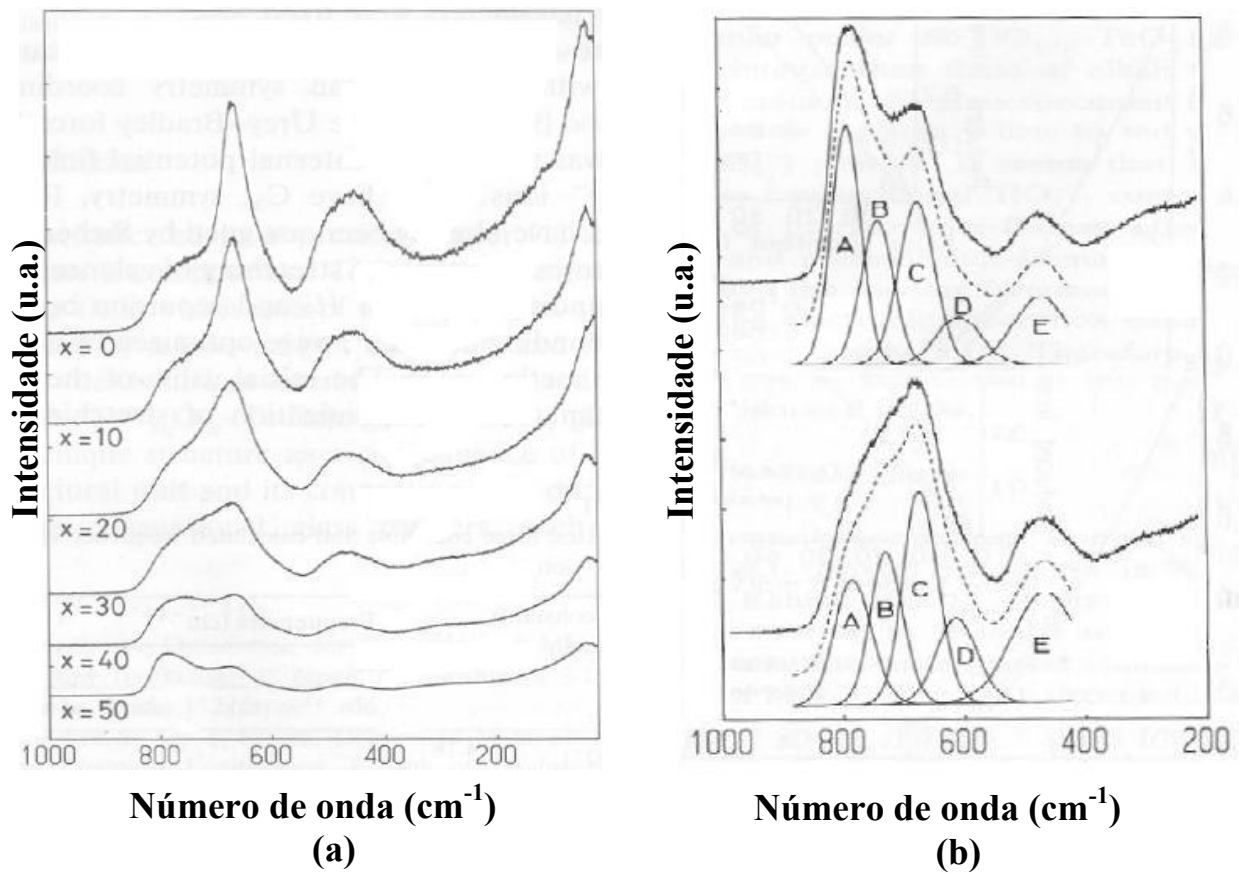


Fig. 18 Em (a) espectros Raman dos vidros binários TeO_2 - Na_2O para diversas concentrações de Na_2O e em (b) deconvolução dos espectros Raman usando funções gaussianas, para algumas concentrações de Na_2O [37].

Nas amostras vítreas binárias TeO_2 - Na_2O encontram-se 5 bandas em volta de 780, 720, 665, 615 e 450 cm^{-1} e são nomeadas com letras A, B, C, D e E, tal como se observa na figura 18-(b). A intensidade destas bandas depende diretamente das concentrações de Na_2O na matriz vítrea. Nas figuras 19-(a), (b) mostramos os espectros Raman das amostras vítreas para diversas concentrações de WO_3 assim como a deconvolução de alguns dos espectros Raman usando funções gaussianas.

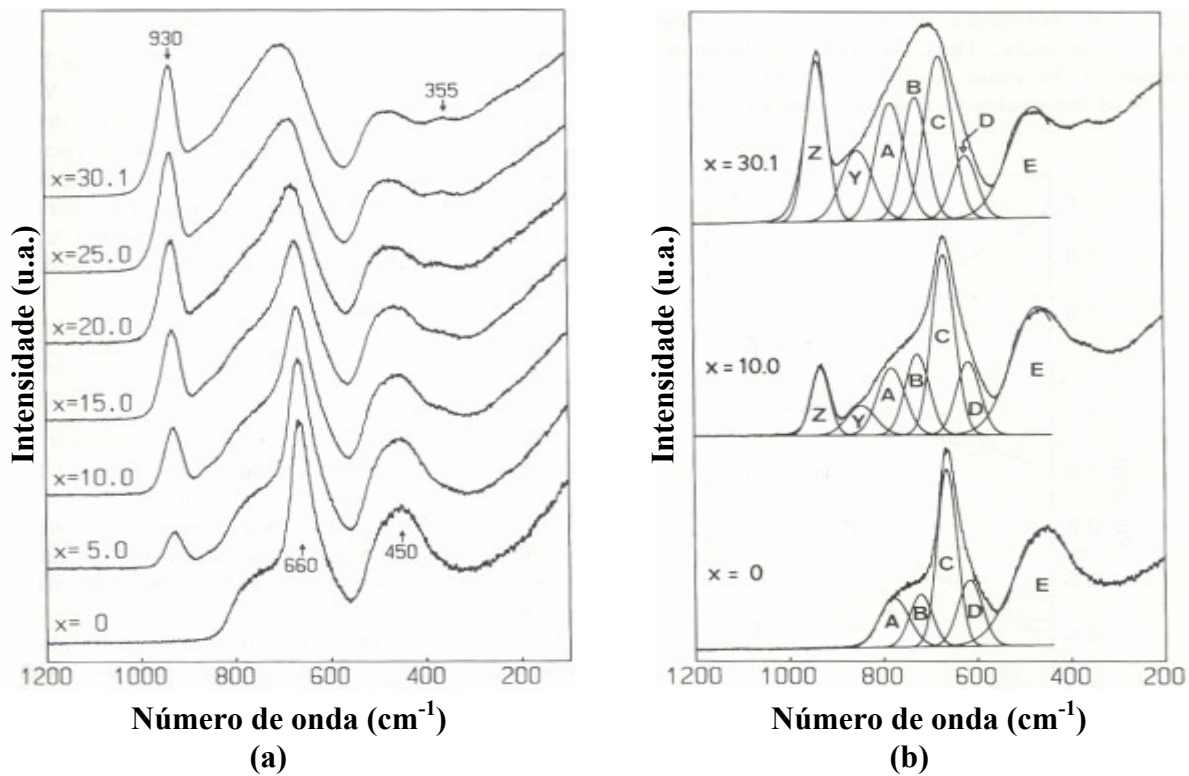


Fig. 19 Em (a) espectros Raman dos vidros binários $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ para diversas concentrações de WO_3 e em (b) deconvolução dos espectros Raman usando funções gaussianas, para algumas concentrações de WO_3 [38].

Neste tipo de vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ encontram-se 7 bandas ao redor de 773, 716, 659, 611, 450, 840 e 930 cm^{-1} e são nomeadas com letras A, B, C, D, E, Y e Z. A intensidade destas bandas depende diretamente das concentrações de WO_3 na matriz vítrea.

Em ambos os casos cada uma das bandas, anteriormente citadas com as letras maiúsculas A, B, C, D e E, foram designados às diversas vibrações das ligações Te-O.

A banda **A** é atribuída às vibrações de estiramento (stretching) das ligações Te-O^- , que pertencem às unidades estruturais TeO_{3+1} e TeO_3 [40].

A banda **B** é atribuída às vibrações de estiramento das ligações Te-O^- , nas unidades estruturais TeO_{3+1} e das ligações Te=O nas unidades estruturais TeO_3 [41].

A banda **C** atribui-se às vibrações anti-simétricas das ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ que corresponde às unidades estruturais TeO_4 , assim como das ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O---Te}$ entre as unidades estruturais TeO_4 e TeO_{3+1} e em geral a banda C corresponde a todas as ligações do tipo Te-O-Te entre as unidades estruturais TeO_4 e/ou TeO_{3+1} [37].

A banda **D** atribui-se inteiramente às vibrações das unidades estruturais TeO_4 [42].

A banda **E** é atribuída às vibrações simétricas de estiramento e deformação (bending) das ligações Te-O-Te e O-Te-O [42, 43]. Estas ligações são formadas ligando os vértices das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 .

A banda **Y**, nos espectros Raman dos vidros teluritos com tungstênio, é atribuída às vibrações de estiramento das ligações W-O, as quais são associadas aos octaedros tendo ligações W=O [38].

A banda **Z**, nos espectros Raman dos vidros teluritos com tungstênio, é atribuída às vibrações de estiramento das ligações W=O [38].

2.3-5 Vibrações das ligações em os vidros teluritos e as propriedades físicas.

A temperatura de transição vítrea é uma das propriedades físicas dos vidros teluritos que têm muita dependência com as vibrações das ligações nas unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 . A adição de óxidos alcalinos nos vidros teluritos permite a transformação das unidades estruturais TeO_4 em TeO_{3+1} e TeO_3 .

Esta transformação está vinculada com a formação dos NBOs, a qual introduz ligações iônicas (estas ligações são mais fracas que as ligações covalentes que são as mais fortes) na rede vítrea. Logo, o incremento da quantidade de óxidos alcalinos na rede vítrea faz com que a cadeia das ligações, na matriz vítrea, seja cada vez menos forte e que se manifesta na diminuição do T_g e da viscosidade, assim como o incremento da fragilidade do vidro [44].

Na figura 20 -(a) mostramos o comportamento do T_g em função da concentração de Na_2O , em vidros TeO_2 - Na_2O , e observamos que o T_g diminui à medida que aumenta a concentração de Na_2O .

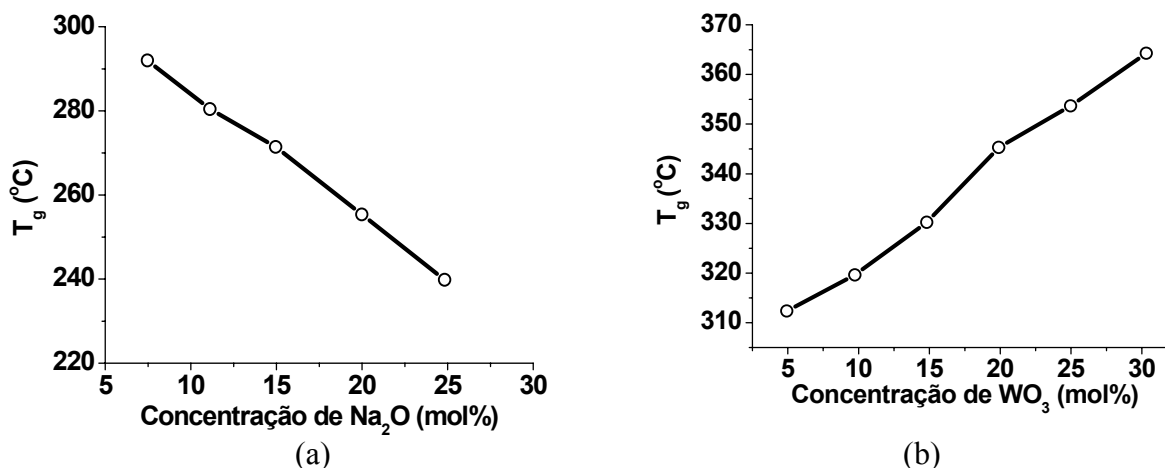


Fig. 20 Em (a) o T_g do vidro binário TeO_2 - Na_2O em função da concentração de Na_2O [44]. Em (b) o T_g do vidro binário TeO_2 - WO_3 em função da concentração de WO_3 [38].

Entretanto, a adição de óxidos do tipo WO_3 em vidros teluritos faz com que incremente o T_g e consequentemente diminua o coeficiente de expansão térmica e estes fatos são devidos à formação das ligações W-O-Te devido ao incremento de WO_3 na matriz vítrea do telurito [38].

A adição de WO_3 em vidros teluritos resulta na redução das ligações Te-O-Te e a formação das ligações W-O-W e W-O-Te [45].

Devido às ligações W-O serem mais fortes do que Te-O, a substituição de WO_3 por TeO_2 em vidros teluritos com tungstênio resulta no incremento do T_g do sistema vítreo [40]. Na figura 20-(b) um aumento na concentração de WO_3 em vidros TeO_2 - WO_3 faz com que o T_g aumente e como consequência, a fragilidade diminua, logo, estes sistemas vítreos resultam na apresentação de uma maior resistência mecânica.

2.4 Amplificadores ópticos à fibra

2.4-1 Introdução

Os amplificadores ópticos à fibra classificam-se em: primeiro, aqueles que usam as próprias fibras como meio de amplificação de sinais, devido às propriedades físicas intrínsecas das mesmas, entre elas os amplificadores Raman e Paramétricos e segundo, aqueles que usam fibras dopadas com íons de terras raras, devido às emissões espontâneas dos níveis excitados dos íons das terras raras que são amplificadas na fibra.

2.4-2 Amplificadores baseados nas propriedades intrínsecas dos materiais vítreos.

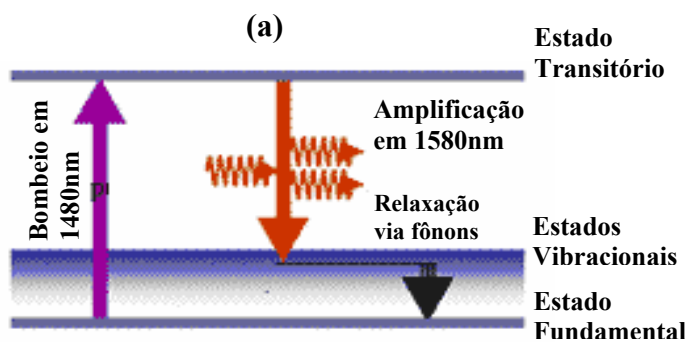
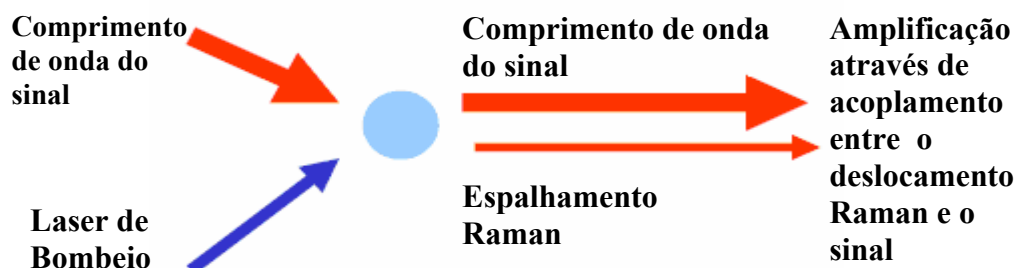
Amplificadores Raman

Um amplificador Raman usa as propriedades intrínsecas (energia vibracional ou fônons) das fibras de sílica para amplificar um sinal que está sendo transmitido pela fibra, significando que a própria fibra de sílica pode ser usada como um meio de amplificação dos sinais transmitidos pela própria fibra [46].

A amplificação Raman consiste em transferir parte da energia de bombeio (laser de alta potência) a um sinal que está deslocado numa energia igual à frequência do fônon óptico [47].

Na figura 21 mostra-se o processo de amplificação Raman, onde se observa que o fóton de bombeio (1480nm) cede parte da energia para criar um novo fóton de menor energia (1580nm) no mesmo comprimento de onda que o sinal de prova (também em 1580nm), adicionalmente uma energia residual é absorvida vibracionalmente [46].

Na figura 22 mostra-se o espectro Raman de dois tipos de vidros e nas quais se observam as bandas devido às vibrações moleculares, que predominam em volta de 435 cm^{-1} e 492 cm^{-1} para o caso de vidro de sílica pura SiO_2 , e em volta de 1100 cm^{-1} para o caso de vidro silicato $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.



(b)

Fig. 21 Processos de amplificação Raman. Espalhamento Raman devido à interação da luz com a matéria (a) [48], e diagrama de níveis (b) [46].

A banda em volta de 492 cm^{-1} corresponde às ligações $\text{Si} = \text{O}$ [49]. A banda em volta de 1100 cm^{-1} corresponde às ligações pendentes Si-O^- [50].

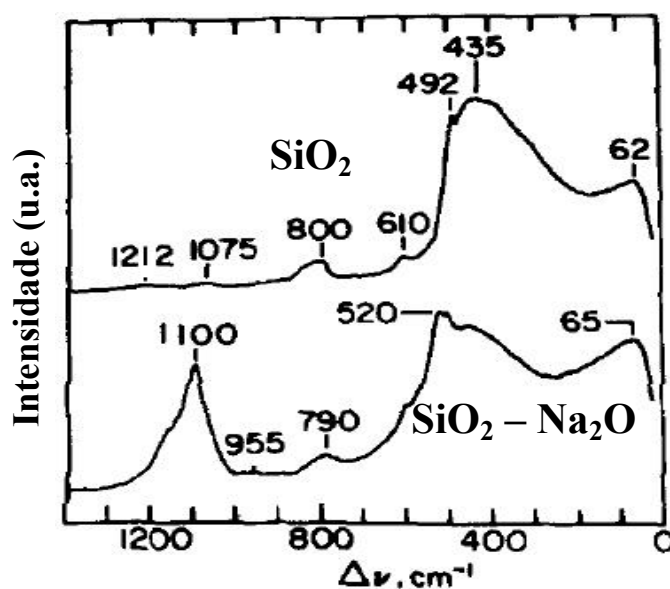


Fig. 22 Os espectros Raman de sistemas vítreos SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [50].

Para atingir um processo de amplificação eficiente é necessário usar longos comprimentos de fibra (~ 40 km) e altas potências de bombeio (entre 580mW e 1,28W).

Amplificadores paramétricos

O processo de amplificação paramétrico baseia-se na susceptibilidade óptica não linear (χ^3) do material. Combinando um sinal de prova cujo comprimento de onda é (λ_s) com um sinal de grande potência cujo comprimento de onda é (λ_p) numa fibra com grande efeito não linear (χ^3), um ganho pode ser obtido no comprimento de onda do sinal de prova devido ao ganho paramétrico [51]. Neste processo um pulso é gerado num comprimento de onda ($2\lambda_p - \lambda_s$), o qual é chamado de Idler. O processo de amplificação paramétrico é mostrado na figura 23.

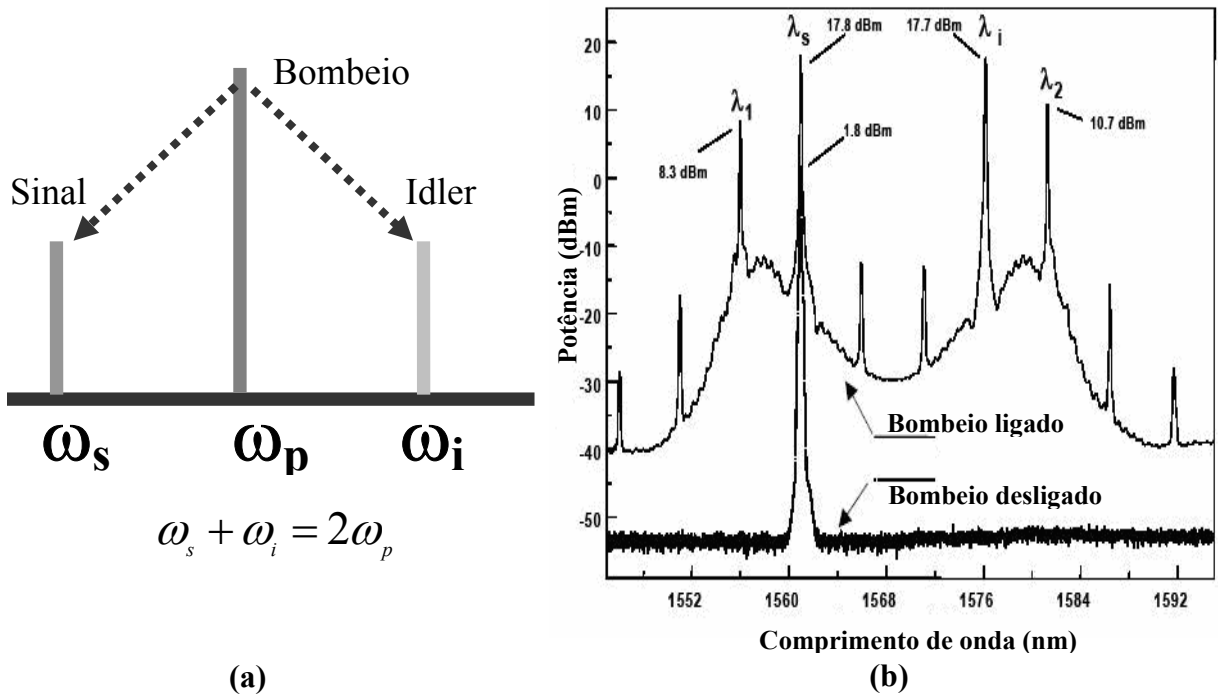


Fig. 23 Processo de transferência de energia da fonte de bombeio para o sinal e o idler **(a)** [51].

Amplificação de sinal **(b)**, usando amplificador paramétrico óptico de fibra (FOPA) [52].

Para atingir um processo de amplificação eficiente é necessário usar longos comprimentos de fibra (~ 14 km) e alta potência de bombeio (~300mW). Neste processo de amplificação os Idlers gerados são indesejáveis, pois ocupam certa região de amplificação do sinal.

2.4-3 Amplificadores baseados na emissão dos níveis excitados dos íons de terras raras.

Amplificadores dopados com íons de Terras Raras.

Este tipo de amplificadores usa as propriedades de emissão entre dois níveis dos íons excitados das terras raras. Dependendo da região de amplificação (faixa de comprimento de onda) os íons de terras raras usados nos processos de amplificação são: Er^{3+} o qual abrange as bandas C (1530- 1565nm) e L (1570- 1610nm) [11, 53], Tm^{3+} a banda S (1460- 1530nm) [54], Nd^{3+} a banda ao redor de 1350nm [33] e Pr^{3+} a banda ao redor de 1300nm [55].

A amplificação de sinal, mediante emissão espontânea, ocorre devido ao decaimento espontâneo de um elétron que se encontrava num nível excitado (ou estado excitado do íon).

Para entender melhor este processo de amplificação, suponhamos um sistema de 3 níveis com um elétron. O elétron que inicialmente se encontra no nível fundamental (ou estado fundamental do íon), é excitado com uma fonte de bombeio, até chegar num nível excitado.

Logo este elétron decai num segundo nível (qual poderia ser metaestável) e a partir deste, decai espontaneamente ao nível fundamental, emitindo um fóton, tal como se observa na figura 24-(A). Este fóton emitido é aquele que forma parte do processo de amplificação.

Outro processo de amplificação, usando íons de terras raras como meio ativo, é através de um processo de emissão estimulada. Neste caso, um sistema de dois níveis serve de exemplo, onde um elétron que se encontra num estado metaestável é estimulado mediante um fóton para decair emitindo um fóton adicional e desta forma ocorre o processo de amplificação, tal como se observa na figura 24-(B).

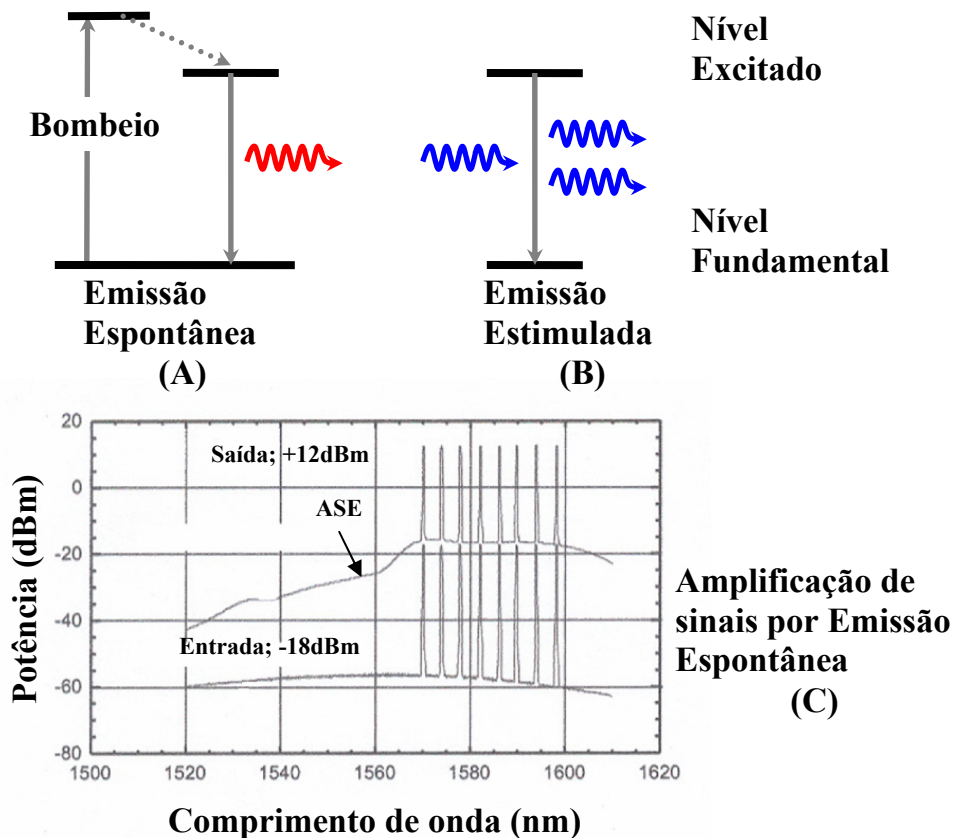


Fig. 24 Processos de amplificação espontânea e estimulada (figuras A e B) e na figura (C), características de um amplificador de Érbio operando na banda L [56].

Na figura 24- (C) mostra-se o processo de amplificação de sinal, usando um amplificador de fibra dopada com íons de Érbio, para sinais na banda L, com 8 canais. Neste caso, a potência de entrada dos sinais é -18dBm e a potência de saída é 12dBm, logo, um ganho efetivo de 30 dB é mostrado para este tipo de amplificador. A demanda da capacidade de transmissão de informação usando sistemas WDM requer a fabricação de amplificadores com características de ter uma grande largura de banda e com ganho elevado.

Amplificadores baseados em fibras ópticas de sílica, dopados com íons de Er^{3+} , oferecem ganho elevado, mas a largura de banda é curta (ao redor de 60nm nas bandas C e L).

Uma grande largura de banda permite maior número de canais dentro da banda e desta forma, aumenta-se a capacidade de transmissão de informação. Logo, é necessária a procura de novos materiais que ofereçam estas duas vantagens.

A procura de amplificadores com uma grande largura de banda (na janela das comunicações ópticas) demanda um grande esforço na pesquisa na área da ciência dos materiais.

Diversos materiais vítreos foram pesquisados nas últimas décadas e entre os que poderiam resolver em parte este problema de largura de banda constam os materiais vítreos teluritos.

Logo, a importância da capacidade de transmissão de informação em sistemas de comunicação pode ser resolvida usando amplificadores baseados em fibras de vidros teluritos, pois a largura de banda do espectro de emissão, útil para o processo de amplificação, é maior do que em fibras de sílica, fosfato, fluoreto, entre outros. A influência na largura de banda dos espectros de emissão dos íons das terras raras está relacionada com o campo cristalino, devido à interação eletrostática entre os elétrons dos íons dopantes e os íons do material hospedeiro (ou matriz vítrea).

Para atingir um processo de amplificação, não se requer usar longos comprimentos de fibra e a potência de bombeio pode ser baixa. No caso de fibras de sílica dopadas com íons de Er^{3+} , o comprimento das fibras pode chegar até 30m e a potência de bombeio a 200mW.

No caso de fibras de telurito dopadas com íons de Er^{3+} , o comprimento da fibra pode chegar até 1m e a potência de bombeio a 200mW. A diferença de comprimento entre as fibras de sílica e telurito é devido à concentração dos íons de Er^{3+} em fibras de sílica ser baixa, inferior a 1000ppm de Er_2O_3 ; isto se deve aos íons de Er^{3+} não serem muito solúveis em vidros de sílica. A concentração dos íons de Er^{3+} em fibras ópticas de telurito pode ser muito maior do que 1000ppm de Er_2O_3 , chegando até 10000ppm ou mais.

2.5 Campo cristalino

2.5-1 Introdução

Os íons de terras raras, imersos em materiais sólidos, sentem a presença do potencial eletrostático dos íons do material hospedeiro. A interação entre os elétrons dos íons dopantes e os íons do material hospedeiro é chamada de campo cristalino. O Hamiltoniano dos elétrons dos íons das terras raras, na presença do campo cristalino, pode ser escrito segundo a equação (12).

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_i \xi_i L.S + \sum_i \sum_j \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (12)$$

O primeiro termo entre parênteses representa a interação de cada elétron com o núcleo (dos íons das terras raras de número atômico Z), isto é considerado como uma interação devido ao campo central e pertence ao Hamiltoniano não perturbado (H_0).

O segundo termo representa a interação eletrostática entre os elétrons dos próprios íons das terras raras (H_e).

O terceiro termo pertence à interação spin-órbita, dos elétrons dos íons das terras raras (H_{SO}).

O último termo representa interação devido ao campo cristalino (V_C), o qual corresponde à interação dos elétrons (dos íons das terras raras) com os íons circunvizinhos que se encontram numa posição $\vec{R}_j = (R_j, \theta_j, \varphi_j)$. O campo cristalino depende exclusivamente das características do material hospedeiro e existem certos parâmetros que modelam as características próprias de cada material. O potencial cristalino pode-se expressar mediante uma expansão do potencial eletrostático em função dos polinômios de Legendre $P_k(\cos\Theta_{ij})$ como se mostra na equação (13).

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{k=0} \frac{1}{R_j} \left(\frac{r_i}{R_j} \right)^k P_k(\cos\Theta_{ij}) \quad (13)$$

Onde, Θ_{ij} é o ângulo formado entre os vetores $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$.

$$P_k(\cos\Theta_{ij}) = \frac{4\pi}{(2K+1)} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta_i, \varphi_j) Y_{km}^*(\theta_j, \varphi_i)$$

Finalmente, o Hamiltoniano do potencial cristalino em termos dos harmônicos esféricos (Y_{km}), as distâncias R_j e r_i , pode-se expressar como:

$$V_c = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \quad (14)$$

Onde:

$$A_{tp} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{-Ze}{R_j^{t+1}} Y_{tp}^*(\theta_j, \varphi_i);$$

$$D_p^{(t)} = \sum_i r_i^t C_p^{(t)}(\theta_i, \varphi_i);$$

$$C_p^{(t)}(\theta_i, \varphi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{tp}(\theta_i, \varphi_i)$$

Por outro lado, o operador momento dipolar elétrico pode-se expressar em termos desta última quantidade como:

$$P = -e \sum_i r_i C^{(1)}(\theta_i, \varphi_i)$$

Comparando com a equação (14) observa-se que o momento de dipolo elétrico resulta a partir do potencial cristalino da ordem de ($t=1$). Na equação (14), os termos A_{tp} são os parâmetros do campo cristalino, que estão relacionados com os parâmetros de Judd-Ofelt [57, 58]. Para íons de terras raras o campo cristalino geralmente é fraco, comparado com a interação eletrostática e spin-órbita [59], o qual permite considerar o campo cristalino como uma perturbação.

Na figura 25 mostram-se os efeitos de deslocamento e desdobramento de alguns dos níveis do íon de Érbio devido à influência de cada uma das componentes do Hamiltoniano total. Na presença do campo cristalino, os níveis de energia dos íons de terras raras se desdobram mantendo uma degenerescência no caso de íons com número ímpar de elétrons. Segundo o teorema de Kramers, para íons com um número ímpar de elétrons, sem simetria assim como sem campo magnético os níveis ainda apresentam uma dupla degenerescência.

Os níveis $^{2S+1}L_J$ têm degenerescência total igual a $2J+1$ e neste caso segundo o teorema de Kramers, os níveis $^{2S+1}L_J$ desdobram-se em $(2J+1)/2$ níveis e cada nível tem dupla degenerescência.

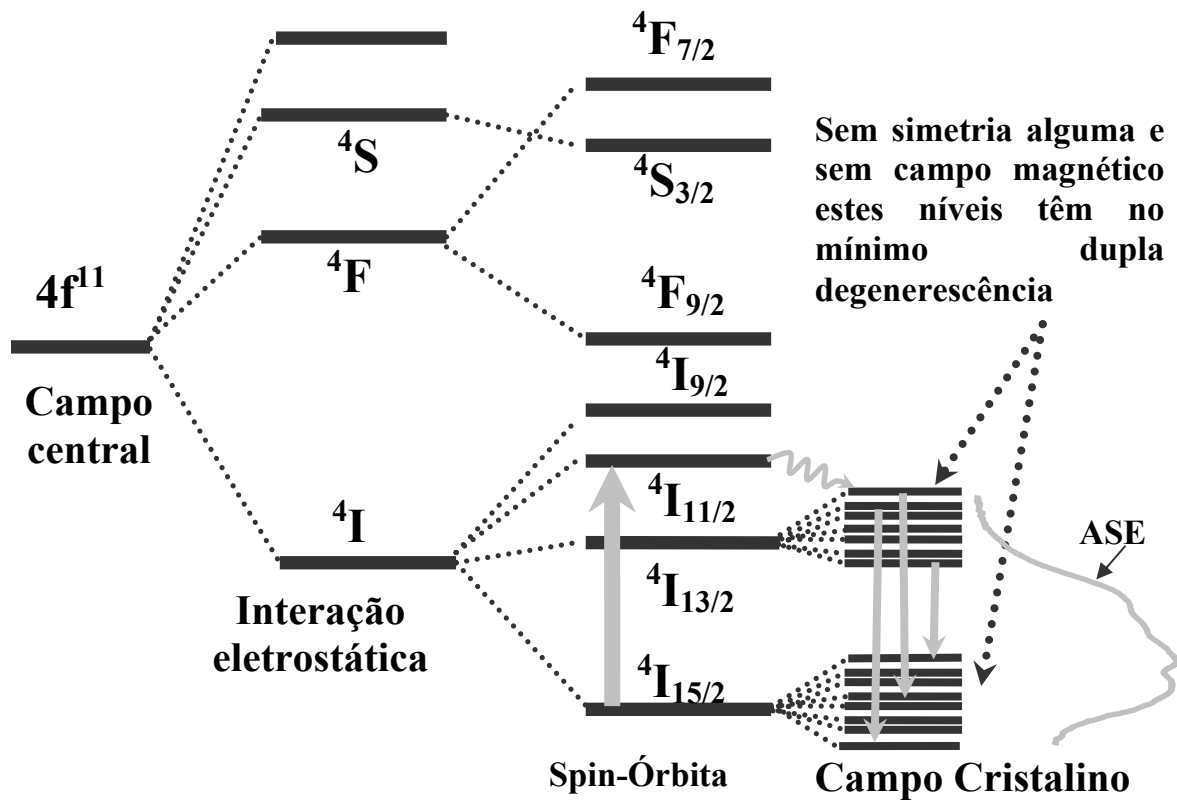


Fig. 25 Deslocamento e desdobramento de alguns dos níveis de um íon de Er^{3+} , na presença das interações eletrostática, spin-órbita e campo cristalino.

O efeito do campo cristalino, no espectro da secção eficaz de emissão espontânea entre os níveis dos íons das terras raras, depende do hospedeiro onde se encontram os íons das terras raras e os resultados deste efeito aparecem na figura 26, para diversas matrizes vítreas dopadas com íons de Er^{3+} .

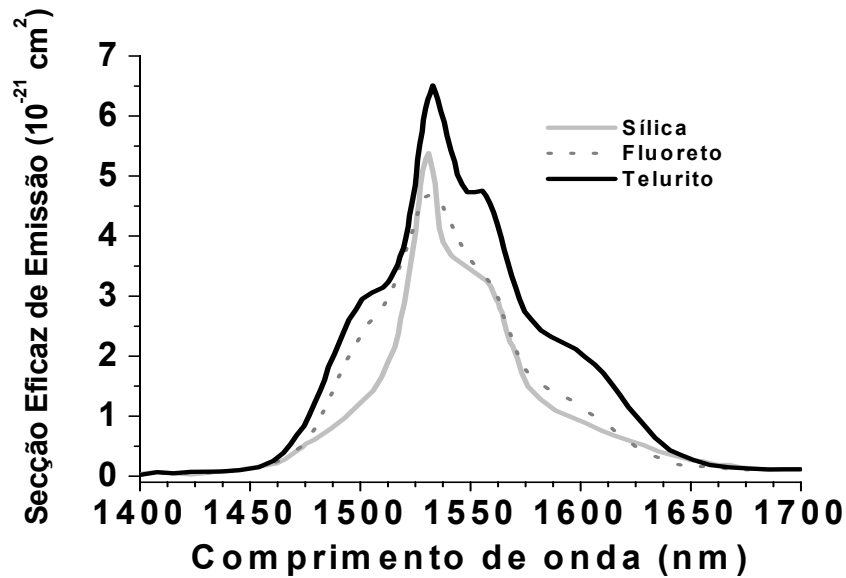


Fig. 26 Secção eficaz de emissão dos íons de Er^{3+} em diversas matrizes vítreas [6].

Observa-se da figura anterior, que a secção eficaz de emissão tem maior largura de banda numa matriz vítrea de telurito comparada com as outras matrizes de sílica e fluoreto.

Logo a fabricação de amplificadores ópticos baseados em vidros teluritos é de grande importância.

2.5-2 Efeito do campo cristalino dos vidros teluritos de Tungstênio na secção eficaz de emissão dos íons de Er^{3+} .

O primeiro trabalho mostrando o maior alargamento da largura de banda na secção eficaz de emissão dos íons de Er^{3+} em vidro telurito foi reportado por S. Shen [9], usando dois tipos de vidros teluritos com altas concentrações de tungstênio, tal como se mostra na figura 27.

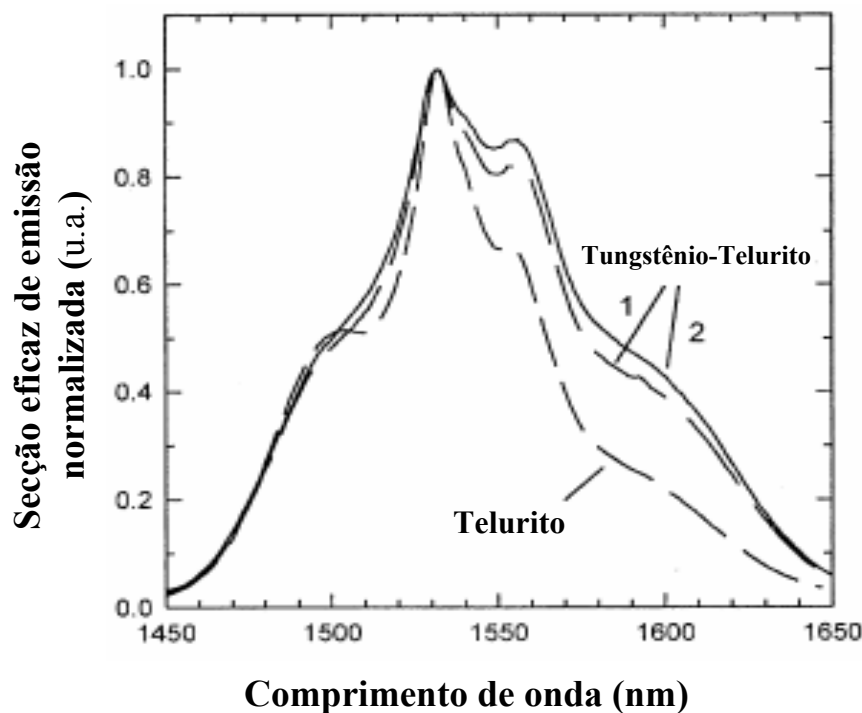


Fig. 27 Secções eficazes de emissão de diversos vidros teluritos [9].

Uma pergunta imediata que surge após observação da figura anterior é; por que vidros teluritos de tungstênio apresentam maior largura de banda? A partir da análise feita nos capítulos anteriores podemos responder a esta pergunta e três fundamentos, podem ser dados.

- ✓ Altas concentrações de WO_3 em vidros teluritos, ajudam formar grupos estruturais TeO_3 que são unidades estruturais de mais baixa simetria que as unidades estruturais TeO_4 .
- ✓ Estruturas WO_6 , tipo octaedro com alta distorção, são formadas com o incremento de WO_3 em vidros teluritos.
- ✓ Logo, unidades estruturais (TeO_4 , TeO_{3+1} , TeO_3 , WO_6), que são os formadores dos vidros, formam uma estrutura local de simetria baixa, na vizinhança dos íons das terras raras. São estas estruturas locais de baixa simetria que são os diferentes (ou múltiplos) sítios dos íons das terras raras e o efeito destes sítios manifesta-se no alargamento inhomogêneo da secção eficaz de emissão, tal como se observa na figura 27.

2.6 Probabilidade de transição dipolar elétrica, magnética e os espectros de absorção óptica.

2.6-1 Introdução

A partir da força de interação elétrica entre os dipolos (interação dipolar elétrica) podemos calcular a probabilidade de transição dipolar elétrica, a qual está relacionada com a secção eficaz de absorção dos íons das terras raras. A partir destas secções eficazes de absorção (σ) é possível calcular os parâmetros (Ω_λ) de Judd-Ofelt, usando as equações (15) e (16) da força de oscilador medido [60] e calculado entre um estado inicial $|aJ\rangle$ e final $|bJ'\rangle$.

$$P_{mea} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int_{band} \sigma(\nu) d\nu \quad (15)$$

$$P_{cal} = \frac{8\pi^2 mc \bar{\nu}_m}{3h n^2 (2J+1)e^2} [\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}] \quad (16)$$

$$\text{Onde, } S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle aJ | U^{(\lambda)} | bJ' \rangle \right|^2, \quad S_{md} = \left(\frac{eh}{4\pi m c} \right)^2 \left| \langle aJ | \bar{L} + 2\bar{S} | bJ' \rangle \right|^2 \quad \text{e}$$

$$\chi_{ed} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}, \quad \chi_{md} = n^3 \text{ são as expressões da linha de força e susceptibilidade para as}$$

interações elétrica e magnética obtidas das referências [61, 62]. $U^{(\lambda)}$ e $\bar{V}_m$ são os elementos de matriz reduzida e a energia média (cm^{-1}) de cada banda na secção eficaz de absorção, respectivamente, h é a constante de Planck, e a carga do elétron, m a massa do elétron e n o índice de refração do meio material que contém os íons das terras raras.

Como exemplo de cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, mostramos resultados de secções eficazes de absorção dos íons de Er^{3+} , que foram obtidos a partir de espectro de transmitância do vidro telurito $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol %) dopado com 7500ppm de Er_2O_3 , tal como se observa na figura 28.

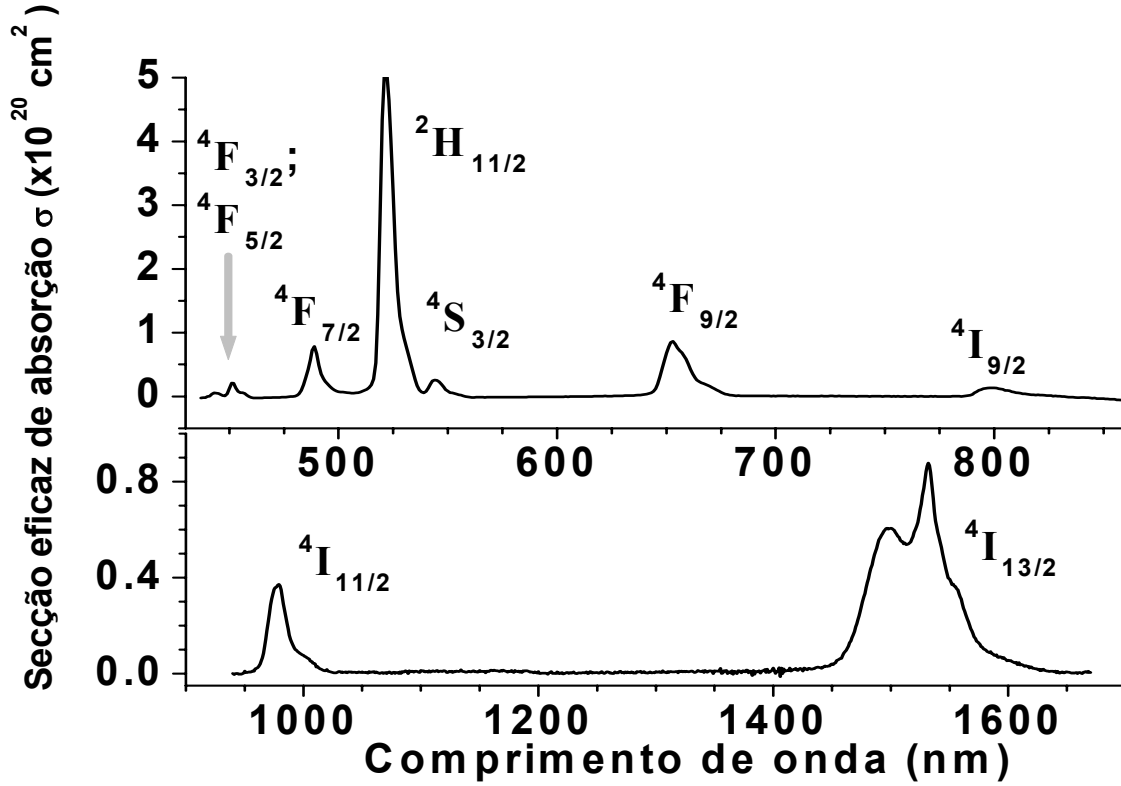


Fig. 28 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} em vidro telurito 70 TeO_2 -19 WO_3 -5 Na_2O -4 Nb_2O_5 (mol %)-7500ppm Er_2O_3 .

No caso de materiais vítreos dopados com íons de Er^{3+} , a força de oscilador da interação magnética, não é nula para o caso da transição ($^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{I}_{13/2}$) entre o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ e excitado $^4\text{I}_{13/2}$. Para as demais transições a força de oscilador de interação magnética é nula, a qual permite definir uma quantidade (d_i) em termos dos parâmetros ($m, c, n, h, \bar{v}_m, e, J$) e logo estabelecer uma equação entre a força do oscilador medido e calculado segundo a equação (17).

$$d_i = \frac{27hcn(2J+1) \int_{\text{band}} \sigma(\nu) d\nu}{8\pi^3 e^2 \bar{v}_m} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2 \quad (17)$$

Para calcular os valores das quantidades d_i , é indispensável transformar os espectros de secção eficaz de absorção mostrados na figura 28 em função da energia expressada em cm^{-1} , tal como se mostra na figura 29.

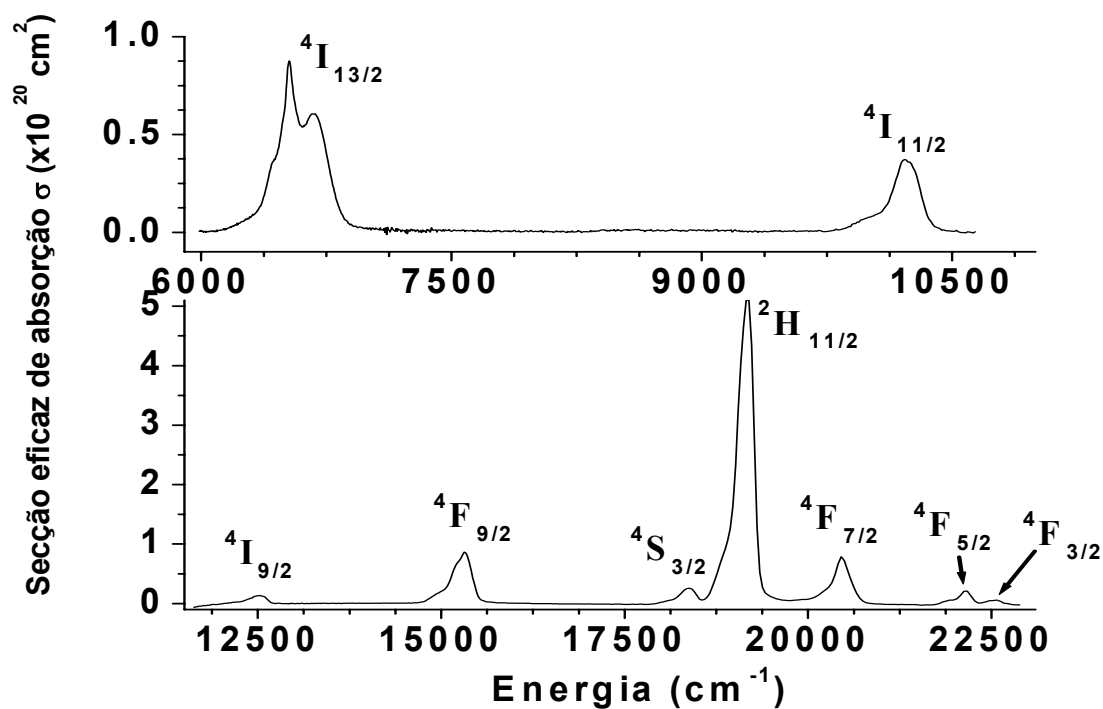


Fig. 29 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} no sistema vítreo: 7500ppm Er_2O_3 -70 TeO_2 -19 WO_3 -7 Na_2O -4 Nb_2O_5 (mol %).

Na tabela 4 são mostrados os elementos de matriz reduzida e as quantidades d_i para cada configuração de níveis, isto é, para cada banda no espectro de absorção mostrada na figura anterior.

Tabela 4. Elementos de matriz reduzida [61] e quantidades d_i para cada configuração dos níveis excitados de Er^{3+} .

Configuração	Elementos Matriciais			d_i
	$\langle \ U^{(2)}\ \rangle^2$	$\langle \ U^{(4)}\ \rangle^2$	$\langle \ U^{(6)}\ \rangle^2$	
$^4I_{11/2}$	0,0259	0,0001	0,3994	0,50855
$^4I_{9/2}$	0,0	0,1452	0,0064	0,15254
$^4F_{9/2}$	0,0	0,5655	0,4651	0,88633
$^4S_{3/2}$	0,0	0,0	0,2285	0,08217
$^2H_{11/2}$	0,7056	0,4109	0,087	4,38947
$^4F_{7/2}$	0,0	0,1467	0,6273	0,47487
$^4F_{5/2}$	0,0	0,0	0,2237	0,07296
$^4F_{3/2}$	0,0	0,0	0,1204	0,01731

Existem oito equações com três incógnitas, que ligam os parâmetros de Judd-Ofelt com os elementos de matriz reduzida e este sistema de equações é resolvido usando o método de mínimos quadrados. Os três parâmetros de Judd-Ofelt que foram calculados usando o método de mínimos quadrados são: $\Omega_2 = 5,54 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 1,04 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_6 = 0,58 \times 10^{-20} \text{cm}^2$.

2.6-2 Significado físico dos Parâmetros de Judd-Ofelt

Ω_2 como o indicador da ligação covalente

O parâmetro Ω_2 é muito sensível ao meio hospedeiro, no qual existem íons de terras raras. Logo Ω_2 é relacionado às transições hiper-sensitivas, que no caso dos íons de Er^{3+} são as transições entre os níveis $^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2}$ ($^4I_{15/2}$; $^2H_{11/2}$), assim como entre os níveis $^4I_{15/2}$ e $^4G_{11/2}$ ($^4I_{15/2}$; $^4G_{11/2}$) que apresentam os mais altos valores dos elementos de matriz reduzida $\langle \|U^{(2)}\| \rangle^2$ e neste caso são 0,7056 e 0,9178 [63, 61].

Outros íons de terras raras apresentam transições hiper-sensitivas e o comportamento dessas transições deu origem ao relacionamento entre o parâmetro Ω_2 com a ligação covalente.

No caso de NdI_3 em fase de vapor, a transição hiper-sensitiva $^4\text{G}_{5/2}$ é 60 vezes maior que em solução de íons de Nd^{3+} em água e este fato deu a primeira idéia da influência da grande ligação covalente relacionada à baixa eletro-negatividade das ligações de Iodo (I) e a não usual curta distância intra-nuclear correspondente excepcionalmente ao número de coordenação baixo [64]. A comparação dos números de onda das bandas de alta transferência de elétrons dos íons de flúor e água, comparados com cristais ou vidros (obtido a partir de mistura de óxidos), sugere uma tendência comum da ligação covalente particularmente fraca que proporciona valores baixos de Ω_2 [64].

Ω_4 e Ω_6 como os indicadores da viscosidade

Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 incrementam com o aumento da amplitude vibracional das distâncias entre os íons das terras raras e do meio hospedeiro. Em cristais rígidos os valores dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 são baixos, comparados com as soluções aquosas e os complexos de longas ligações orgânicas.

2.7 Probabilidade de transição radiativa (W_R)

2.7-1 Introdução

A probabilidade de transição radiativa ou chamada indistintamente de probabilidade de emissão espontânea entre os níveis dos íons Er^{3+} , é calculada através dos parâmetros de Judd-Ofelt, usando a equação (18).

$$W_R = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}_m^3}{3h(2J+1)} [\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}] \quad (18)$$

2.7-2 Linha de força magnética (S_{md}).

A probabilidade de transição dipolar magnética está diretamente relacionada com a linha de força magnética S_{md} , e para o cálculo desta linha de força é importante considerar o acoplamento dos estados intermediários das transições envolvidas no processo da emissão espontânea. Na tabela 5 mostram-se alguns dos vetores que correspondem aos níveis excitados dos íons de Er^{3+} em termos dos estados intermediários.

Tabela 5. Vetores dos estados dos íons de Er^{3+} na configuração de estados intermediários [61].

Configuração	Energia (cm^{-1})	Vetores
$^4\text{I}_{15/2}$	0	$ ^4\text{I}_{15/2}\rangle = -0,1708 ^2\text{K}_{15/2}\rangle - 0,0176 ^2\text{L}_{15/2}\rangle + 0,9852 ^4\text{I}_{15/2}\rangle$
$^4\text{I}_{13/2}$	6527	$ ^4\text{I}_{13/2}\rangle = -0,0319 ^2\text{I}_{13/2}\rangle + 0,0896 ^2\text{K}_{13/2}\rangle - 0,9955 ^4\text{I}_{13/2}\rangle$
$^4\text{I}_{11/2}$	10214	$ ^4\text{I}_{11/2}\rangle = -0,1073 ^2\text{H}_{11/2}(11)\rangle + 0,374 ^2\text{H}_{11/2}(21)\rangle + 0,0631 ^2\text{I}_{11/2}\rangle$ $+ 0,1094 ^4\text{G}_{11/2}\rangle + 0,9125 ^4\text{I}_{11/2}\rangle$
$^4\text{I}_{9/2}$	12531	$ ^4\text{I}_{9/2}\rangle = 0,2765 ^2\text{G}_{9/2}(20)\rangle - 0,2204 ^2\text{G}_{9/2}(21)\rangle + 0,1953 ^2\text{H}_{9/2}(11)\rangle -$ $0,4125 ^2\text{H}_{9/2}(21)\rangle + 0,3611 ^4\text{F}_{9/2}\rangle + 0,0116 ^4\text{G}_{9/2}\rangle - 0,7322 ^4\text{I}_{9/2}\rangle$
$^4\text{F}_{9/2}$	15313	$ ^4\text{F}_{9/2}\rangle = 0,2882 ^2\text{G}_{9/2}(20)\rangle - 0,2158 ^2\text{G}_{9/2}(21)\rangle - 0,0012 ^2\text{H}_{9/2}(11)\rangle -$ $0,0838 ^2\text{H}_{9/2}(21)\rangle + 0,7725 ^4\text{F}_{9/2}\rangle + 0,0883 ^4\text{G}_{9/2}\rangle + 0,5087 ^4\text{I}_{9/2}\rangle$
$^4\text{S}_{3/2}$	18382	$ ^4\text{S}_{3/2}\rangle = -0,4196 ^2\text{P}_{3/2}\rangle - 0,2666 ^2\text{D}_{3/2}(20)\rangle -$ $0,0207 ^2\text{D}_{3/2}(21)\rangle + 0,8371 ^4\text{S}_{3/2}\rangle + 0,0415 ^4\text{D}_{3/2}\rangle + 0,2237 ^4\text{F}_{3/2}\rangle$
$^2\text{H}_{11/2}$	19193	$ ^2\text{H}_{11/2}\rangle = 0,15 ^2\text{H}_{11/2}(11)\rangle - 0,6908 ^2\text{H}_{11/2}(21)\rangle - 0,057 ^2\text{I}_{11/2}\rangle -$ $0,5962 ^4\text{G}_{11/2}\rangle + 0,3762 ^4\text{I}_{11/2}\rangle$

Continuação		
$^4F_{7/2}$	20450	$ ^4F_{7/2}\rangle = 0,0449 ^2F_{7/2}(10)\rangle + 0,0542 ^2F_{7/2}(21)\rangle + 0,2096 ^2G_{7/2}(20)\rangle - 0,1545 ^2G_{7/2}(21)\rangle + 0,0111 ^4D_{7/2}\rangle + 0,9624 ^4F_{7/2}\rangle + 0,0294 ^4G_{7/2}\rangle$
$^4F_{5/2}$	22172	$ ^4F_{5/2}\rangle = -0,3483 ^2D_{5/2}(20)\rangle + 0,1284 ^2D_{5/2}(21)\rangle + 0,0402 ^2F_{5/2}(10)\rangle + 0,0708 ^2F_{5/2}(21)\rangle - 0,0442 ^2D_{5/2}\rangle + 0,9232 ^4F_{5/2}\rangle - 0,037 ^4G_{5/2}\rangle$
$^4F_{3/2}$	22573	$ ^4F_{3/2}\rangle = 0,0702 ^2P_{3/2}\rangle + 0,4486 ^2D_{3/2}(20)\rangle - 0,0039 ^2D_{3/2}(21)\rangle + 0,3918 ^4S_{3/2}\rangle + 0,0016 ^4D_{3/2}\rangle - 0,8002 ^4F_{3/2}\rangle$

Para calcular a probabilidade de transição radiativa entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, basta calcular S_{md} em termos dos estados inicial $|aJ\rangle$ e final $|bJ'\rangle$ que são explicitamente expressados em termos dos estados intermediários, quer dizer:

$$|aJ\rangle = |^4I_{13/2}\rangle = -0,0319|^2I_{13/2}\rangle + 0,0896|^2K_{13/2}\rangle - 0,9955|^4I_{13/2}\rangle$$

$$|bJ'\rangle = |^4I_{15/2}\rangle = -0,1708|^2K_{15/2}\rangle - 0,0176|^2L_{15/2}\rangle + 0,9852|^4I_{15/2}\rangle$$

Logo a linha de força magnética $S_{md} = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 \left| \langle aJ | \bar{L} + 2\bar{S} | bJ' \rangle \right|^2$ pode ser calculada

usando os elementos matriciais do operador momento dipolar $\bar{M} = \bar{L} + 2\bar{S}$ em termos dos estados intermediários. Em geral, os elementos matriciais do operador momento dipolar $\bar{M}$ entre estados $|SLJ\rangle$ são mostrados na tabela 6:

Tabela 6. Elementos matriciais do operador momento dipolar magnético.

$J' = J$
$\langle SLJ M S'L'J' \rangle = \delta(S, S')\delta(L, L')[(2J+1)/4J(J+1)]^{1/2}[S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]$
$J' = J-1$
$\langle SLJ M S'L'J' \rangle = \delta(S, S')\delta(L, L') \left\{ \frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J} \right\}^{1/2}$
$J' = J+1$
$\langle SLJ M S'L'J' \rangle = \delta(S, S')\delta(L, L') \left\{ \frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)} \right\}^{1/2}$

Em particular, para a transição entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, o valor de S_{md} , usando os estados intermediários é:

$$S_{md} = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 \left| \left\langle aJ \left\| \bar{L} + 2\bar{S} \right\| bJ' \right\rangle \right|^2 = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 \left| \left\langle ^4I_{13/2} \left\| M \right\| ^4I_{15/2} \right\rangle \right|^2$$

$$= \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 \left| -0,0319 \left\langle ^2I_{13/2} \right| + 0,0896 \left\langle ^2K_{13/2} \right| - 0,9955 \left\langle ^4I_{13/2} \right| \left\| M \right\| - 0,1708 \left\langle ^2K_{15/2} \right\rangle - 0,0176 \left\langle ^2L_{15/2} \right\rangle + 0,9852 \left\langle ^4I_{15/2} \right\rangle \right|^2$$

Devido às regras de seleção do momento dipolar magnético (conservação do momento de spin S e momento orbital L) o resultado desta avaliação pode-se expressar simplesmente em termos dos estados 2K e 4I , logo a expressão da linha de força magnética resulta:

$$S_{md} = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 \left| -0,0896 \times 0,1708 \left\langle ^2K_{13/2} \left\| M \right\| ^2K_{15/2} \right\rangle - 0,9852 \times 0,9955 \left\langle ^4I_{13/2} \left\| M \right\| ^4I_{15/2} \right\rangle \right|^2$$

Usando a ultima expressão da tabela 6, finalmente encontra-se o resultado de $S_{md} = 1,6166 \times 10^{-39} (\text{esu}^2 \text{cm}^2)$ para a transição entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$.

2.7-3 Linha de força elétrica (S_{ed}).

A linha de força entre os níveis que envolvem os processos de emissão espontânea é calculada usando a expressão geral $S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle aJ \left| U^{(\lambda)} \right| bJ' \right\rangle \right|^2$.

Para o caso da transição radiativa entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ o cálculo da linha de força envolve os elementos matriciais entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ [61], tal como os parâmetros de Judd-Ofelt.

$$S_{ed} = e^2 (0,0188\Omega_2 + 0,1176\Omega_4 + 1,4617\Omega_6)$$

Logo, os termos que correspondem às probabilidades de transição magnética e elétrica conseguem-se através da equação (18).

Para o caso de nosso vidro telurito dopado com íons de Er^{3+} , isto é, 7500ppm Er_2O_3 -70 TeO_2 -19 WO_3 -7 Na_2O -4 Nb_2O_5 (mol %) e considerando o índice de refração $n(1550\text{nm}) = 2,0709$ tal como os parâmetros de Judd-Ofelt que já foram calculados na secção anterior, nós conseguimos calcular as probabilidades de transição magnética e elétrica. Os resultados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7. Probabilidade de transição radiativa entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} , no vidro telurito.

Dipolar elétrica	Dipolar magnética	Total
$W_{ed} (s^{-1})$	$W_{md} (s^{-1})$	$W_R = W_{ed} + W_{md} (s^{-1})$
135,7	43,0	178,7

2.7-4 Tempo de vida radiativo (τ_c).

O tempo de vida radiativo de um nível excitado (i) é calculado considerando todas as probabilidades de transição radiativa a partir deste nível a todos os outros níveis (j) de menor energia.

$$\left[\frac{1}{\tau_c} \right]_i = \sum_j [W_R]_{i,j} \quad (19)$$

Para melhor entendimento do processo de cálculo do tempo de vida radiativo, mostramos esquematicamente um sistema de poucos níveis, onde as probabilidades de transição espontânea de um nível excitado ($i = 4$) para o resto dos níveis são indicadas a traves de setas, tal como se observa na figura 30.

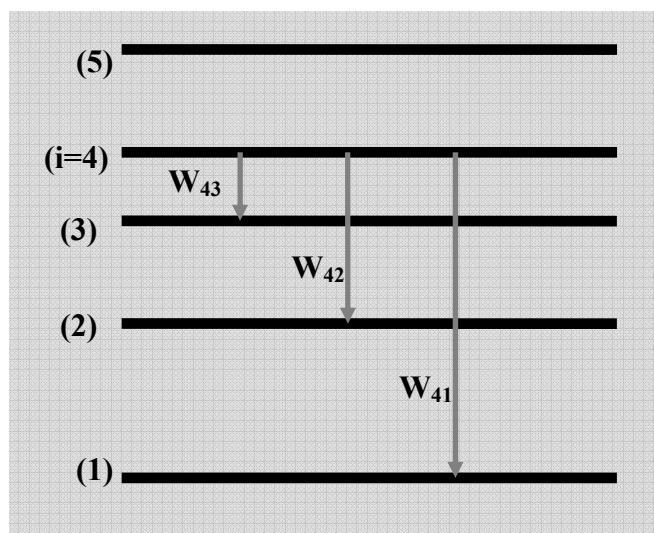


Fig. 30 Probabilidades de transição radiativa de um nível ($i = 4$) excitado.

O tempo de vida do nível (4), neste caso, é calculado usando a equação (19) e como resultado

obtemos a seguinte expressão $\left[\frac{1}{\tau_c} \right]_4 = \sum_j [W_R]_{4j} = [W_R]_{43} + [W_R]_{42} + [W_R]_{41}$, onde cada

termo da probabilidade de transição radiativa (W_R) contém pelo menos uma contribuição da probabilidade de transição dipolar elétrica tal como uma possível contribuição da probabilidade de transição dipolar magnética.

Para o caso do vidro telurito dopado com íons de Er^{3+} , isto é, usando os resultados da tabela 7, o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ é:

$$\tau_c = \frac{1}{W_R} = \frac{1}{178,5 \text{ s}^{-1}} = 5,6 \text{ ms}$$

2.8 Probabilidade de transição não radiativa (W_{NR})

2.8-1 Introdução

Os níveis eletrônicos excitados dos íons de terras raras em sólidos decaem não radiativamente influenciados pela vibração local da rede de átomos (chamados de fônons em sólidos) ou também influenciados pelo estado eletrônico dos íons vizinhos de terras raras (chamados de transferência de energia) [64].

2.8-2 Decaimento multi-fônon.

Quando a diferença de energia (gap) entre um nível excitado superior e o próximo nível inferior é maior que a energia do fônon, muitos fônons são emitidos a fim de cobrir o gap (processo multi-fônon) tal que durante o processo se conserve a energia. Quando os processos de transferência de energia não são predominantes, o decaimento multi-fônon pode ser descrito mediante uma lei exponencial do tipo: $W_{MP} = C\{n(T) + 1\}^N \exp(-\alpha\Delta E)$, onde C e α são constantes que dependem do material hospedeiro dos íons de terra rara, ΔE é o gap de energia e $n(T) = (e^{\hbar\omega/KT} - 1)^{-1}$ a função de distribuição de número de fônons [65].

O número de fônons (N) que participam no processo de decaimento multi-fônon é: $N = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$,

onde $\hbar\omega$ é a máxima energia dos fônons que depende estritamente do hospedeiro dos íons das terras raras (R^{3+}). Na figura 31 mostra-se o processo de decaimento multi-fônon de um íon de terra rara.

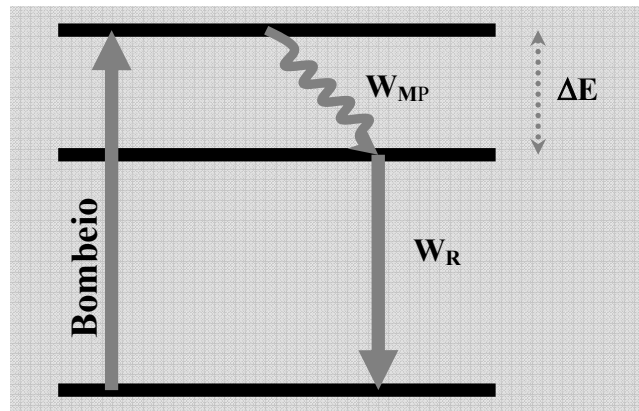


Fig. 31 Processo de decaimento multi-fônon de um íon R^{3+} [66].

Na tabela 8 mostra-se a energia de fônons de diversas matrizes vítreas feitas a partir de compostos óxidos. A baixa energia de fônon (entre 600 e 700 cm^{-1}) em vidros teluritos permite que as perdas de energia devido aos processos de decaimento multi-fônon sejam menores, comparados com outros vidros.

Tabela 8 Energia de fônon nas diversas matrizes vítreas [31]

Vidro	Ligação	Energia de fônon (cm^{-1})
Borato	B-O	1340-1480
Fosfato	P-O	1200-1350
Silicato [63]	Si-O	1000-1100
Germanato	Ge-O	800-975
Telurito	Te-O	600-750

A taxa de probabilidade de transição não radiativa, entre níveis excitados dos íons de terras raras, não somente está relacionada com a energia dos fônons, mas também com a temperatura. Resultados da taxa de probabilidade de transição entre os níveis dos íons de Tm^{3+} em diferentes matrizes vítreas que foram estudadas por CB Layne são mostrados na figura 32 e como se observa, a taxa é menor para vidros teluritos.

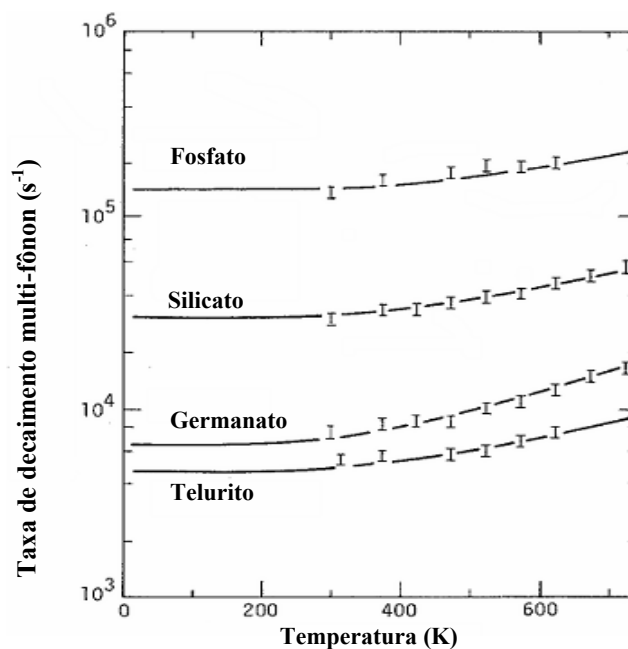


Fig. 32 Taxa de decaimento multi-fônon, da transição ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$) de Tm^{3+} , em diversos vidros em função da temperatura [65].

Expressões modificadas destas taxas de probabilidade de decaimento multi-fônon, $W_{MP} = B^* \exp[(-\Delta E + 2\hbar\omega)\alpha]$, foram proporcionadas a partir de uma análise cuidadosa do fenômeno de decaimento multifônon [65].

Em recentes estudos com vidros teluritos de tungstênio foi usada outra expressão alternativa para a taxa de probabilidade de decaimento multi-fônon, $W_{MP} = 10^7 \exp[-2(N - 2.4)]$, considerando a separação entre os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} igual a 3800 cm^{-1} [9].

2.8-3 Transferência de energia (TE)

A transferência de energia é outro dos processos não radiativos que degradam o processo de transição radiativa. Este mecanismo pode-se dar em forma ressonante ou em forma não ressonante (fônon-assistido). Na figura 33 mostramos os diversos processos de transferência de energia e como caso especial o processo de transferência de energia ressonante de relaxação cruzada (figuras 33-(a) e (b)). Nos processos ressonantes o gap de energia entre os níveis envolvidos, dos diferentes íons é o mesmo, mas no caso de processos não ressonantes a diferença entre os níveis é um múltiplo de um número determinado de fônons (figura 33-(c)).

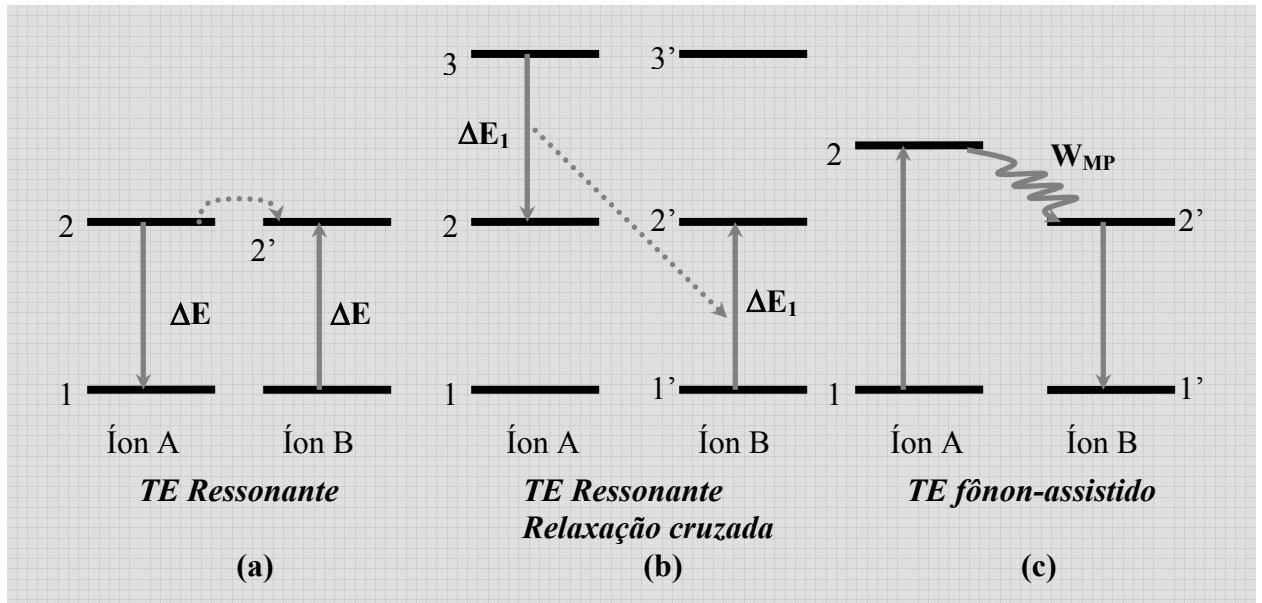


Fig. 33 Processos de transferência de energia ressonante e de fônon-assistido.

No caso em que a probabilidade de transferência de energia seja ressonante, esta quantidade é proporcional a $\int g_2(E)g_{2'}(E)dE$, tal como se mostra nas equações (20) e (21).

Para o caso de transferência de energia ressonante [67].

$$W_{TE} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 \tau_2 R^6} \int \frac{g_2(E)g_{2'}(E)dE}{E^4} \quad (20)$$

Para o caso de relaxação cruzada [68].

$$W_{RC} = \frac{2e^4}{3\hbar R^6 (2J_2 + 1)(2J_{2'} + 1)} [\sum_i \Omega_{i2} \langle J_2 \| U^{(i)} \| J_1 \rangle^2] [\sum_i \Omega_{i2'} \langle J_{2'} \| U^{(i)} \| J_{1'} \rangle^2] \int g_2(E)g_{2'}(E)dE \quad (21)$$

Onde R é a distância intra-iônica, $g_2(E) = \sigma_{e2}(E) / \int \sigma_{e2}(E')dE'$ e $g_{2'}(E) = \sigma_{a2'}(E) / \int \sigma_{a2'}(E')dE'$ são as funções normalizadas das secções eficazes de emissão e absorção respectivamente, n é o índice de refração e τ_2 o tempo de vida do nível doador (neste caso o tempo de vida do nível 2 do íon A).

Quando a probabilidade de transferência de energia é não ressonante, quer dizer, quando é assistida por fônon (FA), a probabilidade de transferência é proporcional a $\exp(-\beta\Delta E)$, tal como se mostra na equação (22) [64].

$$W_{FA}^{TE} \approx \frac{\exp(-\beta\Delta E)}{R^6 \tau_2} \quad (22)$$

Onde β é o coeficiente de relaxação multi-fônon que é característico de cada material vítreo.

Em geral, quando os processos de transferência de energia não são mais desprezíveis, a probabilidade de transição não radiativa tem contribuições que envolvem processos de decaimento multi-fônon e transferência de energia. Logo, o tempo de vida de um nível excitado (τ_e), o qual é medido experimentalmente, é governado por uma combinação de probabilidades para todas as possíveis transições, sejam estas radiativas ou não radiativas.

Através da equação (23), podemos calcular indiretamente o valor da probabilidade de transição não radiativa.

$$\left[\frac{1}{\tau_e} \right]_i = \sum_j ([W_R]_{ij} + [W_{NR}]_{ij}) \quad (23)$$

Onde a probabilidade de transição não radiativa inclui processos tais como o decaimento multi-fônon, a transferência de energia ressonante e assistida por fônon. Um indicador desta probabilidade de transição não radiativa é a eficiência quântica (η) que é definida como o quociente entre a probabilidade radiativa e probabilidade total que inclui processos radiativos e não radiativos. Para certo de nível de energia “ i ”, a eficiência quântica pode-se expressar através da seguinte relação:

$$\eta_i = \frac{\sum_j [W_R]_{ij}}{\sum_j ([W_R]_{ij} + [W_{NR}]_{ij})} \leq 1, \text{ logo, a partir das equações 19 e 23 esta última expressão}$$

pode-se expressar em função do tempo de vida do nível “ i ” medido e calculado, $\eta_i = \left[\frac{\tau_e}{\tau_c} \right]_i$. Esta

última expressão será usada posteriormente nos cálculos da taxa de probabilidade de transição não radiativa.

Capítulo III

3 *Experimental*

3.1 Preparação de amostras vítreas

As amostras vítreas foram preparadas a partir de mistura de compostos de óxidos ou carbonatos de alta pureza nas proporções adequadas. Os compostos usados e suas purezas foram: TeO_2 (99.999%), WO_3 (99.99%), ZnO (99.99%), Na_2CO_3 (99.999%), ErCl_3 (99.99%) , Er_2O_3 (99.999%), Tm_2O_3 (99.999%), Yb_2O_3 (99.99%). Na tabela 9 apresentamos algumas das composições usadas na fabricação dos diversos vidros teluritos.

Tabela 9. Amostras vítreas fabricadas com diversas composições em diferentes cadinhos.

Amostra	Composição (mol%)	Quantidade (g)	Cadinho
TeWNaErCl	$75\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}5000\text{ppmErCl}_3$	15	Alumina
TeWNaEr	$75\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}5000\text{ppmEr}_2\text{O}_3$	15	Alumina
TeWZn	$68\text{TeO}_2\text{-}27\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO}$	30	Alumina
TeWZnErYb	$67\text{TeO}_2\text{-}28\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO}\text{-}$ $12000\text{ppmEr}_2\text{O}_3\text{-}20000\text{ppmYb}_2\text{O}_3$	40	Alumina
TeWNaNb	$\alpha\text{TeO}_2\text{-}\beta\text{WO}_3\text{-}\gamma\text{Na}_2\text{O}\text{-}5000\text{ppmNb}_2\text{O}_5$ $\alpha+\beta+\gamma=100$	40	Alumina
TeW	$(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{WO}_3$ $x = 15, 20, 28, 35$	30	Alumina / Platina
TeWNaNb	$\alpha\text{TeO}_2\text{-}\beta\text{WO}_3\text{-}\gamma\text{Na}_2\text{O}\text{-}\delta\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\alpha+\beta+\gamma+\delta=100$	40	Platina

3.1-1 Amostras TeWNaErCl e TeWNaEr

O desenvolvimento da pesquisa iniciou-se com o estudo de algumas das propriedades físicas dos vidros teluritos e para tal propósito trabalhou-se com as amostras TeWNaErCl e TeWNaEr. Essas propriedades ou parâmetros físicos que determinam a qualidade termo-mecânica dos vidros teluritos foram, entre outras, a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea. O comportamento da temperatura de transição vítrea foi estudado em função da temperatura de fusão

(entre 750 e 900°C) e o comportamento da temperatura de cristalização foi estudado em função do tamanho de grão.

Amostras vítreas de TeWNaErCl e TeWNaEr foram fabricadas em cadinhos de alumina durante 30 minutos com atmosfera controlada de oxigênio (O_2) e para tal propósito usou-se um forno horizontal de resistência elétrica mostrado na figura 34.

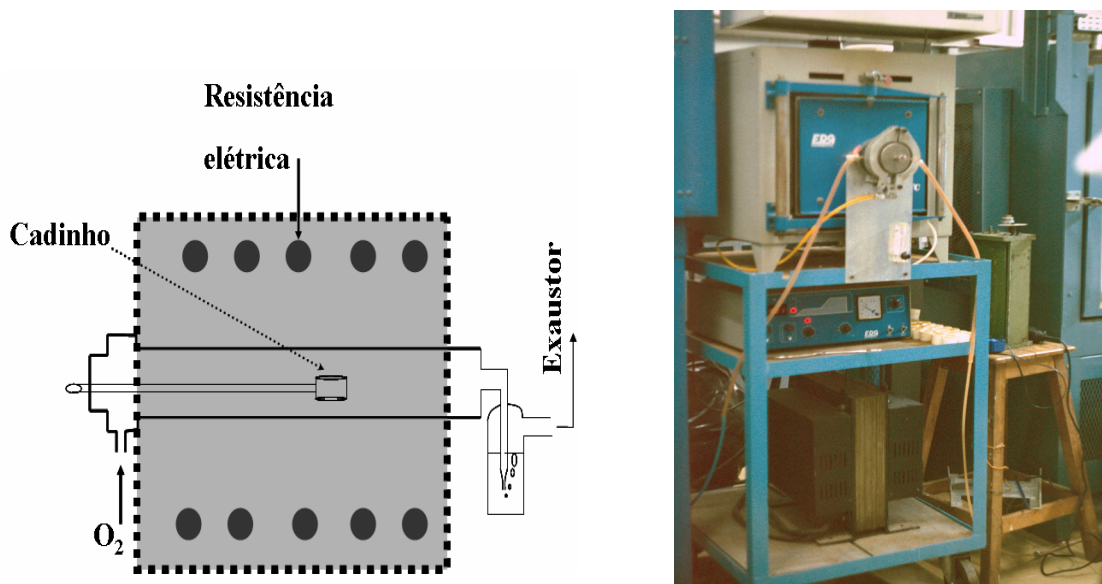


Fig. 34 Esquema representativo de forno horizontal com fluxo de O_2 (esquerdo) e imagem real no lado direito, para fabricação de vidros teluritos com atmosfera controlada.

3.1-2 Amostras TeWZn e TeWZnErYb

O efeito da massa do material na análise térmica diferencial (DTA) foi levado a cabo com a finalidade de estudar a intensidade de cristalização em função da massa. A fabricação e a caracterização deste tipo de amostras foi importante devido à facilidade com que a cristalização ocorre na matriz vítrea.

Logo, este tipo de amostras vítreas foi fabricado num forno horizontal tal como é mostrado na figura 34, com fluxo controlado de O_2 , durante 30 minutos e numa temperatura de 900°C.

3.1-3 Amostras binárias TeW

O comportamento da propriedade mecânica (coeficiente de expansão térmica) do vidro telurito assim como da temperatura de cristalização devido à influência das composições de óxido de tungstênio (WO_3) foram estudados na matriz de telurito.

O estudo deste tipo de amostras foi importante, já que as composições TeO_2 e WO_3 representam a maior concentração nas matrizes ternárias TeWNa e quaternárias TeWNaNb. As amostras vítreas binárias foram fabricadas em forno do tipo horizontal (figura 34) durante 30 e 120 minutos assim como numa temperatura de fusão de 900°C .

3.1-4 Amostras TeWNaNb em cadinho de Alumina

As propriedades ópticas dos materiais são muito mais importantes na transmissão de informação em sistemas de telecomunicações e um dos componentes vítreos, nas amostras TeWNaNb que têm maior importância na qualidade óptica, é relacionado com óxido de sódio (Na_2O), motivo pelo qual o estudo deste tipo de matrizes vítreas é importante.

Este tipo de matriz vítrea foi fabricado num forno do tipo vertical, pois o forno horizontal apresentou problemas de ordem prática.

O primeiro problema que apresentou o forno horizontal foi a quebra freqüente do suporte de cadinho de material quartzo, assim como a quebra do tubo horizontal de material quartzo devido à contaminação com o material telurito.

O segundo problema que apresentou o forno horizontal foi uma demora no processo de estabilização da temperatura, que foi em volta de 2 horas como mínimo, isto devido à sua grande dimensão.

O forno do tipo vertical com controle de temperatura foi fabricado no nosso laboratório com a finalidade de fabricar vidros teluritos, assim como para fazer processos de tratamento térmico.

Amostras vítreas TeWNaNb foram fabricadas durante 30 minutos no forno vertical de resistência elétrica mostrado na figura 35 numa temperatura de 900°C .

Tanto o forno horizontal quanto o vertical trabalham usando o fenômeno físico de radiação de calor para o aquecimento. A demora no processo de estabilização, no forno horizontal, mencionada anteriormente é porque as resistências de aquecimento encontram-se a uma longa distância do cadinho que contem o material a ser fundido. Ao contrário, no forno vertical a resistência de aquecimento encontra-se a uma curta distância (~ 10 mm) do cadinho que contem o material a ser fundido.

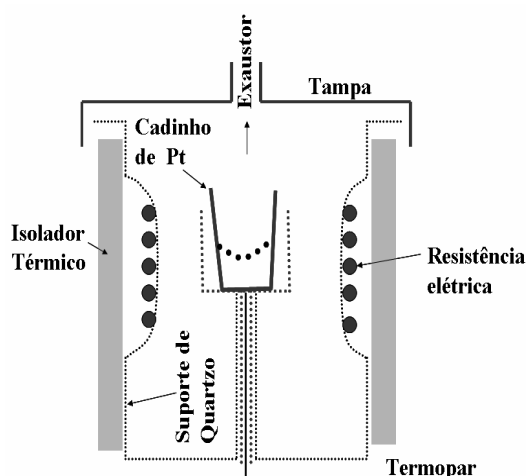


Fig. 35 Esquema representativo do forno vertical de resistência elétrica no lado esquerdo e imagem real no lado direito, com controle de temperatura entre 100 e 1000°C.

3.1-5 Amostras TeWNaNb em cadinho de Platina

Vidros teluritos com boa qualidade de fabricação de fibras ópticas foram feitas com amostras quaternárias do tipo $\alpha\text{TeO}_2\text{-}\beta\text{WO}_3\text{-}\gamma\text{Na}_2\text{O-}\delta\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\alpha+\beta+\gamma+\delta=100\%$ mol), devido à grande estabilidade térmica, assim como o maior número de Hruby. Este tipo de matriz é novidade na fabricação de fibras fotônicas. Neste tipo de matrizes a influência de Nb_2O_5 é estritamente relacionada com a mudança do índice de refração entre a casca e o núcleo da fibra.

Amostras vítreas quaternárias TeWNaNb foram fabricadas durante 30 minutos no forno RF (Rádio Frequência) vertical de indução elétrica mostrado na figura 36. O aquecimento do forno RF baseia-se na indução de corrente de altíssima frequência (5MHz) no cadinho metálico de Pt e esta corrente induzida de alta frequência gera movimento de elétrons livres que se encontram na superfície do cadinho condutor.

Devido à resistência do cadinho, os elétrons são freados e desta forma, há uma dissipação de calor por efeito Joule no cadinho de Pt, logo, o material vítreo que se encontra dentro do cadinho é aquecido por condução de calor. Uma vantagem de fabricar vidros neste tipo de forno é devido à necessidade de poucos minutos para conseguir a fusão dos vidros, particularmente entre 10 e 15 minutos para vidros quaternários do tipo TeWNaNb.

Outra vantagem é a possibilidade de evitar a contaminação por meio de materiais como manta de alumina ou outros tipos de isolantes térmicos (indispensáveis para evitar a dissipação de calor ao meio ambiente) que são usados em fornos de resistência elétrica.

Uma principal desvantagem deste forno especificamente é a impossibilidade de controlar a temperatura no cadinho de Pt, o qual sempre atinge uma temperatura acima do desejado (maior que 900°C) e isto gera alta evaporação de algum componente do material que está sendo fundido.

Esta impossibilidade de controle de temperatura é ligeiramente superada controlando o tempo de fusão do material que em nosso caso é fixado em 30 min como máximo, desde o momento em que o cadinho contendo material vítreo em pó é colocado no forno RF.

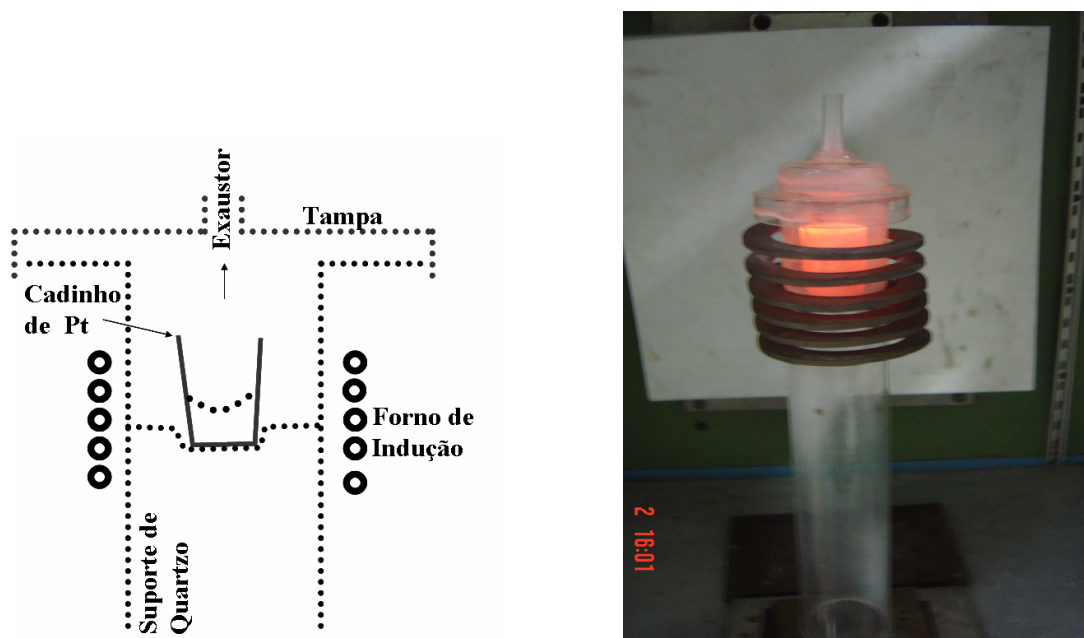


Fig. 36 Esquema representativo do forno de indução elétrica (esquerdo) e imagem real no lado direito

As condições ótimas de temperatura de fusão de matérias vítreos quaternários são estabelecidas simplesmente controlando-se um único parâmetro que é a corrente de grade no equipamento. Esta corrente de grade é fixada em 240mA durante os primeiros 10 minutos, logo, é fixada em 260mA durante os próximos 20 minutos, isto é, até o final da fusão do material vítreo.

A homogeneização do vidro em fase líquida é realizada aos 20 minutos do começo, assim como no fim da fusão, com um bastão ou tubo (fechado por um extremo) de sílica fundida.

3.2 Fabricação de fibras ópticas convencionais Casca-Núcleo.

Existe uma gama de métodos para a fabricação de fibras ópticas de vidros, desde os mais simples até os mais sofisticados. Cada um dos métodos é usado em aplicações diferentes pois oferecem certas vantagens. Os métodos classificam-se de acordo com o processo de fabricação das pré-formas tais como no processo de fabricação das fibras. Os principais métodos de fabricação de fibras ópticas classificam-se em quatro grandes grupos: (1) método de cadinho duplo, (2) de extrusão, (3) convencional a partir de pré-forma casca-núcleo e (4) método de bastão dentro tubo (“Rod in tube”).

3.2-1 Método de Cadinho Duplo

Este método é usado para a fabricação de fibras de vidros com baixa temperatura de amolecimento, chamados de vidro mole “soft glass”. A este tipo de vidros correspondem os vidros fluoretos e teluritos, os quais têm uma temperatura de amolecimento inferior a 600 °C. Uma das principais desvantagens deste método de fabricação de fibras consiste em não poder controlar o diâmetro de núcleo da fibra, o qual poderia influenciar nos modos guiados pelo núcleo da fibra, isto é, segundo este método não se tem um vasto controle na abertura numérica. Na figura 37 mostra-se o processo de fabricação de uma fibra, usando o método de cadinho duplo.

3.2-2 Método de Extrusão.

Este método é usado na fabricação de fibras de materiais de baixíssima temperatura de amolecimento. Este método é usado principalmente para a fabricação de fibras de polímeros, os quais têm uma temperatura de amolecimento inferior a 200 °C. A figura 38 representa o processo de fabricação de uma fibra pelo método de extrusão.

Entretanto pré-formas de vidros teluritos, com aplicações em fibras fotônicas, foram fabricadas até o momento, usando este método [69]. Similarmente vidro comercial SF57 da Schott, o qual tem uma temperatura de amolecimento de 519°C, foi usado para fabricar a pré-forma de uma fibra mono-modo usando este mesmo método[70].

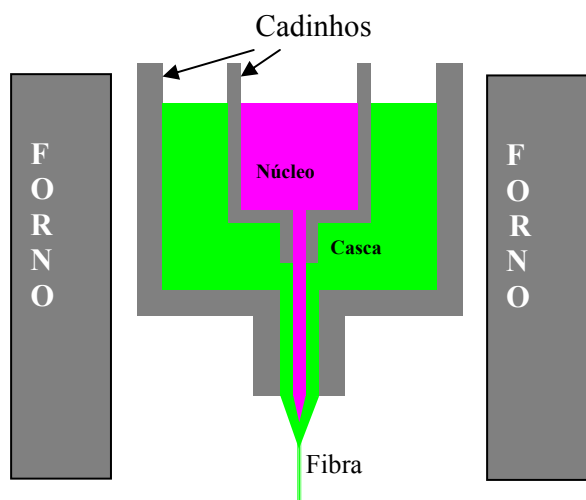


Fig. 37 Método de cadinho duplo

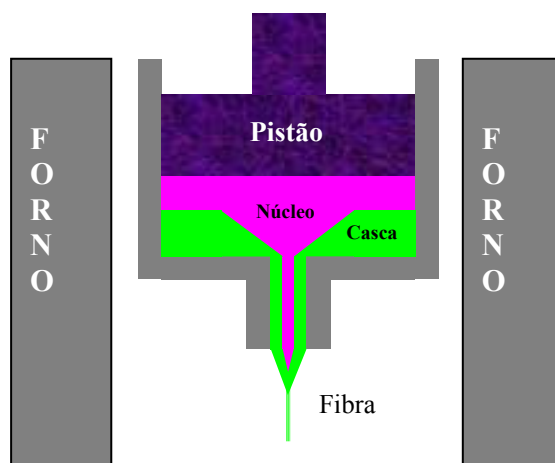


Fig. 38 Método de extrusão

3.2-3 Método de puxamento convencional a partir de pré-forma casca-núcleo.

Este método usado para a fabricação de fibras de vidros com alta ou baixa temperatura de amolecimento. Nesta categoria se enquadram os vidros de sílica, telurito, fluoreto, e qualquer outro vidro. Uma das dificuldades deste método reside na fabricação das pré-formas que, em princípio, são muito difíceis. As pré-formas dos vidros de sílica são feitas pelo método de deposição de vapor químico modificado (MCVD), tal como se observa na figura 39, o qual é um método muito eficiente na fabricação de pré-formas de vidro de sílica.

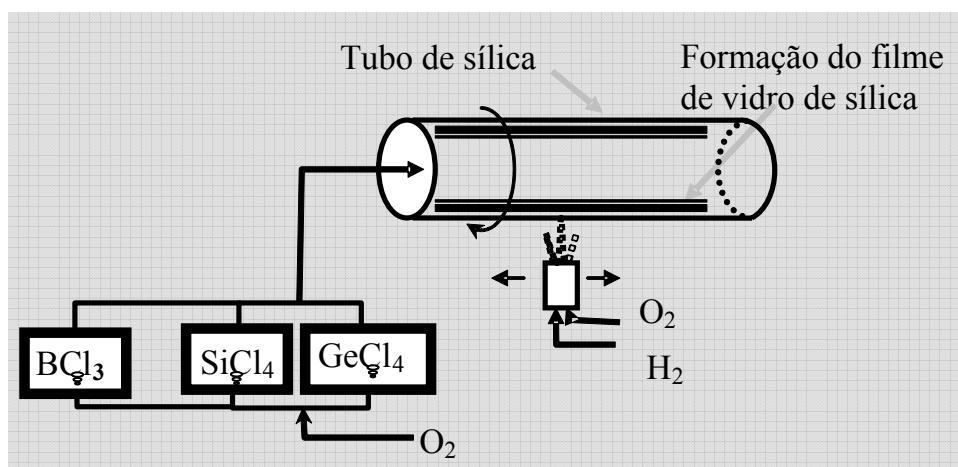


Fig. 39 Método MCVD para a fabricação de pré-formas de fibra de sílica [71]

O processo de fabricação da pré-forma consiste em introduzir uma mistura de gases (em proporções adequadas) num tubo de sílica que tem uma rotação ao longo do eixo. O material (que provém dos gases) é depositado na parede do tubo, o qual é aquecido com um maçarico atingindo alta temperatura e que se desloca ao longo do eixo.

Para o caso de outros materiais vítreos as pré-formas são feitas usando moldes metálicos ou de outros materiais. No caso dos fluoretos, as pré-formas podem ser feitas usando moldes metálicos bipartidos, como se observa na figura 40 e estas podem ser puxadas numa torre de puxamento.

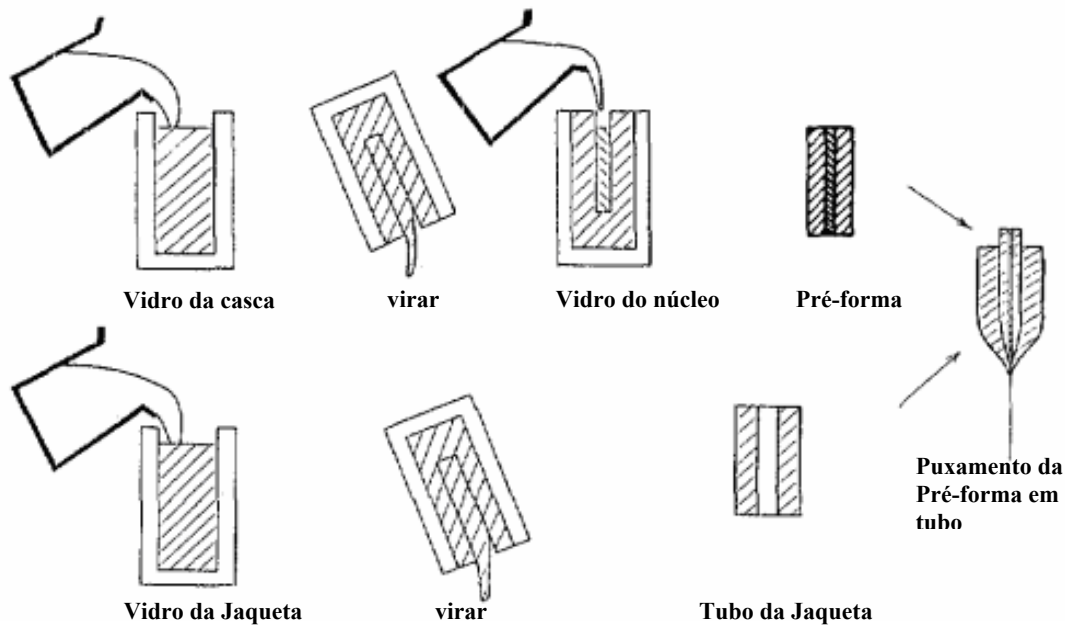


Fig. 40 Método de molde metálico [72]

No caso dos vidros teluritos, as pré-formas podem ser feitas por sucção de vidros em fase líquida através de um tubo de sílica. O vidro telurito é sugado rapidamente através de um tubo de sílica com ajuda de uma bomba de vácuo mecânica, formando um novo tubo de vidro dentro do outro tubo de sílica (TS). Logo em seguida suga-se o núcleo através do TS usando o mesmo sistema, para finalmente conseguir a pré-forma casca-núcleo.

Na figura 41 mostra-se o sistema de sucção usado para a fabricação de pré-forma de vidro telurito, onde (1) representa a bomba de vácuo mecânica, (2) o suporte para a válvula de controle de fluxo de ar, (3) a válvula para o controle de fluxo de ar.

As mangueiras flexíveis de borracha são representadas pelos números (4) e (5), o metal com orifício passante de 160µm de diâmetro para evitar o fluxo turbulento representado por (6).

O número (7) representa o tubo de sílica com diâmetro interno entre 7 ou 10 mm, (8) o cadinho de Pt contendo vidro em fase líquida e (9) o cadinho de alumina serve como isolante térmico, para evitar o resfriamento rápido do vidro telurito.

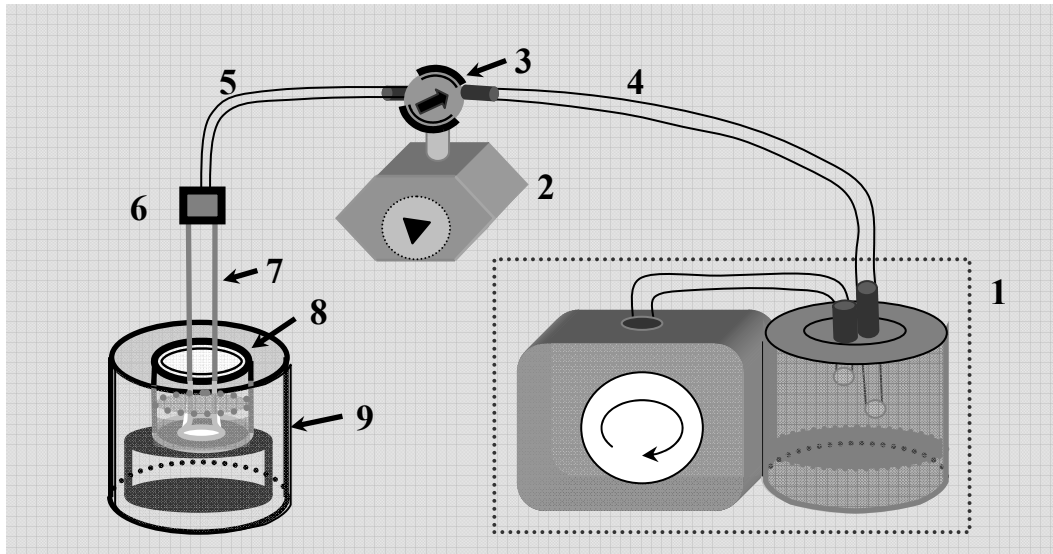


Fig. 41 Método de sucção de vidro em fase líquida.

Após a fabricação das pré-formas, estas são puxadas numa torre de puxamento e para este propósito usam-se fornos de grafite, como se mostram nas figuras 42 e 43.

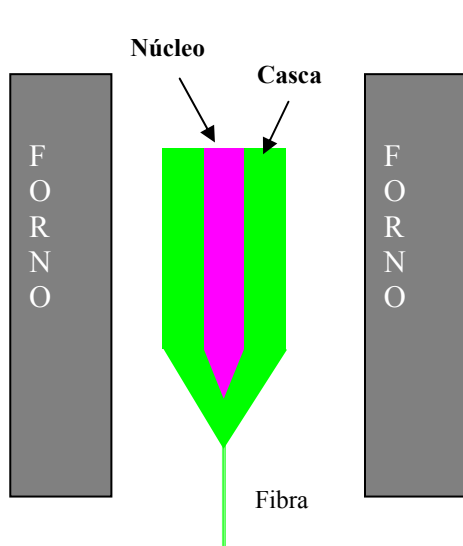


Fig. 42 Método convencional de puxamento a partir de pré-forma casca-núcleo

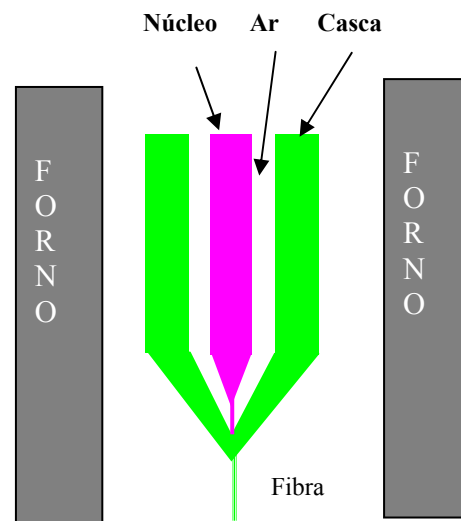


Fig. 43 Método de puxamento convencional a partir de pré-forma bastão dentro de tubo

3.2-4 Método de bastão dentro de tubo “Rod in Tube”.

Este é um método muito versátil na fabricação de fibras de vidros com uma temperatura de amolecimento baixa. Para a fabricação das fibras ópticas de vidros teluritos dopados com íons de Er^{3+} e co-dopados com íons de Tm^{3+} , que faz parte do trabalho, foi usado este método devido à sua versatilidade. O método consiste, em primeiro lugar, em fazer o tubo (o qual vai representar a casca) e o bastão (o qual vai representar o núcleo).

No caso de vidros teluritos, o tubo pode ser feito usando o sistema de sucção mostrado na figura 41. O bastão é feito puxando uma barra de vidro telurito que previamente foi feito usando o método de sucção. O puxamento é realizado numa torre de puxamento Heathway, controlando as velocidades de alimentação da pré-forma, assim como de puxamento do bastão. O diâmetro externo do bastão requerido para a fabricação de fibras de vidro teluritos depende do valor de V e houve a necessidade de puxar bastões com diâmetros entre 0,4 e 1,0 mm.

Na figura 44 mostra-se o processo de fabricação de um tubo (7 mm de diâmetro externo) ou uma barra (podendo ser entre 7 ou 10 mm de diâmetro externo) de vidro telurito, usando o método de sucção. Na imagem ao lado esquerdo da figura 45 mostra-se o bastão e o tubo do vidro telurito e no lado direito mostra-se a pré-forma do bastão dentro do tubo, pronta para ser puxada.



Fig. 44 Fabricação de tubo/barra de vidro telurito pelo método de sucção em fase líquida com ajuda de uma bomba mecânica [73].

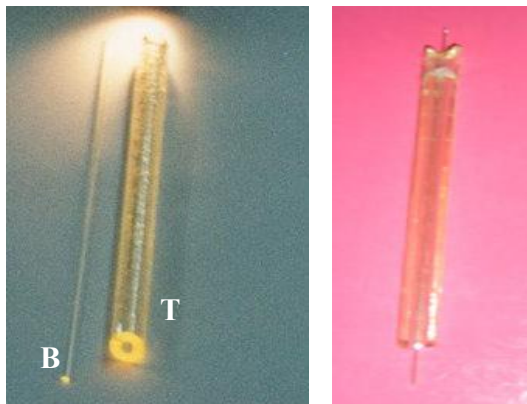


Fig. 45 O bastão (B)-núcleo e o tubo (T)-casca de vidro telurito, tal como a pré-forma bastão dentro da casca pronta para ser puxada.

3.3 Fabricação de fibras fotônicas ou micro-estruturadas.

3.3-1 Fabricação de tubos de vidros teluritos pelo método de centrifugação.

Para a fabricação de fibras fotônicas de vidros teluritos com aplicações em amplificadores ópticos de grande largura de banda ou outras aplicações ópticas é necessário primeiramente fabricar tubos de vidros teluritos com um diâmetro interno uniforme ao longo do comprimento. Uma única forma viável, até hoje, de fabricar tubos de vidros teluritos com um diâmetro interno uniforme ao longo do comprimento é pelo método de centrifugação.

Tubos com diâmetro interno uniforme são usados na fabricação de fibras fotônicas, pois o empilhamento ou arranjo de capilares dentro do tubo pode ser feito com certa periodicidade. Nas figuras seguintes apresentamos o processo de fabricação de tubos de vidros teluritos pelo método de centrifugação.

Na figura 46 é apresentado o processo primário de sucção, de vidro telurito em fase líquida, num tubo de sílica, com ajuda de uma bomba de vácuo mecânica. Na figura 47 observa-se o tubo de sílica contendo vidro telurito em forma de barra o qual apresenta bolhas e/ou rachaduras na estrutura.

Nesta primeira etapa de sucção é muito importante que o vidro telurito seja sugado numa temperatura não muito alta, de modo que o tubo externo de sílica pode quebrar com muita facilidade no processo de resfriamento. A fabricação de tubos e barras neste trabalho foi realizada sob um processo natural de resfriamento à temperatura ambiente.

Se ocorrer a quebra do tubo externo de sílica, é melhor refazer o processo e para isso, retira-se antes o vidro de telurito, do tubo quebrado, e refundi-o dentro do cadinho de Pt no forno RF durante 5 ou 10 minutos no máximo.

O processo de sucção deve ser repetido num outro tubo de sílica limpo. Foi observado que a quebra de tubo de sílica acontece quando o vidro telurito tem o coeficiente de dilatação baixo, ou seja, próximo ao vidro de sílica.

Uma vez sugado o vidro telurito dentro de um tubo de sílica, o próximo passo é pôr este tubo de sílica contendo o vidro telurito num mandril, o qual está acoplado a um sistema de centrifugação.

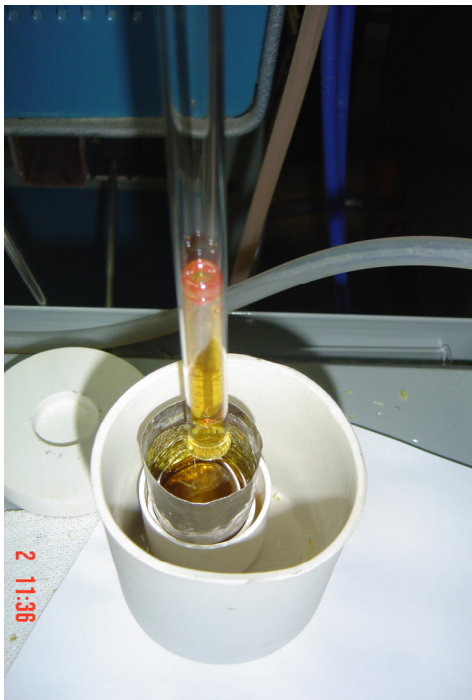


Fig. 46 Sucção de vidro telurito na fase líquida, com ajuda de uma bomba de vácuo mecânica.



Fig. 47 Vidro telurito em forma de barra, que se encontra dentro de um tubo de sílica.

O sistema de centrifugação consiste das seguintes partes, (1) um motor de 1,5kW de potência com uma velocidade controlada entre 0RPM e 3000RPM, (2) controlador de velocidade de rotação, (3) um cabo flexível que transmite a rotação do motor para o mandril, (4) mandril para sujeitar o tubo de sílica. Formando parte do processo de centrifugação, mostra-se também um maçarico tipo planar (5), um micro-posicionador (MP) (6) que serve para deslocar o maçarico na proximidade do eixo do tubo de sílica (7) o qual é preso no mandril.

O maçarico é aproximado ao eixo do tubo de sílica que contém o vidro telurito (8), logo o sistema é aquecido através de uma chama (9) com distribuição de temperatura uniforme, ao longo do eixo do tubo de vidro. A chama é gerada com uma mistura de gás (10) GLP (de uso doméstico) com gás oxigênio de 99% de pureza (11). O sistema de refrigeração (12) do maçarico, usando água à temperatura ambiente, é importante para evitar a fundição do metal do qual é fabricado o maçarico. A montagem experimental do sistema de centrifugação é mostrada na figura 48.

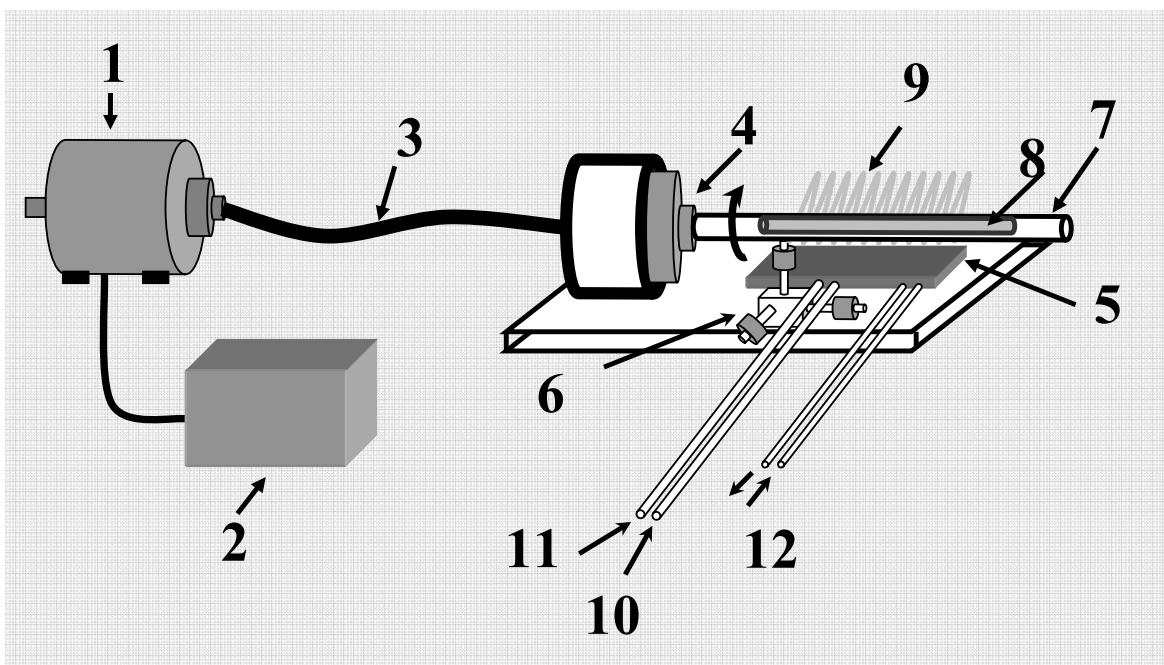


Fig. 48 Montagem experimental para a fabricação de tubo de vidro telurito.

No processo de fabricação do tubo por centrifugação, o maçarico é deslocado próximo ao eixo do tubo de sílica, através do micro-posicionador, de tal forma que a distribuição de temperatura no eixo do tubo seja a mais uniforme possível. Isto é muito importante, pois a uniformidade do diâmetro interno do tubo de vidro telurito, que se está formando, depende desta distribuição.

Na figura 49 é mostrado o início da formação do tubo numa temperatura maior à temperatura de transição vítrea (T_g). Nessa temperatura, a velocidade de rotação do motor é aumentada de 750RPM para 1800RPM, com a finalidade de que a barra seja convertida completamente em tubo e com um diâmetro interno uniforme.

Na figura 50 é mostrado o tubo de vidro telurito já completamente feito e a partir deste instante começamos com o processo de resfriamento gradual. Isto é feito com a ajuda do micro-posicionador XYZ. Em cada experiência diferente o diâmetro interno do tubo de vidro telurito difere um pouco, pois no momento não temos um sistema de controle de temperatura. O controle é feito visualmente com a coloração do vidro, que é um indicador de temperatura até o presente.

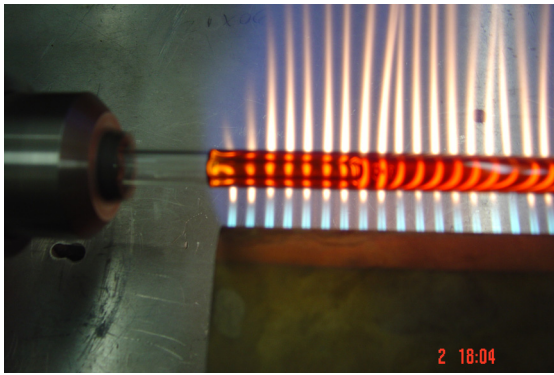


Fig. 49 Início de formação do tubo de vidro telurito

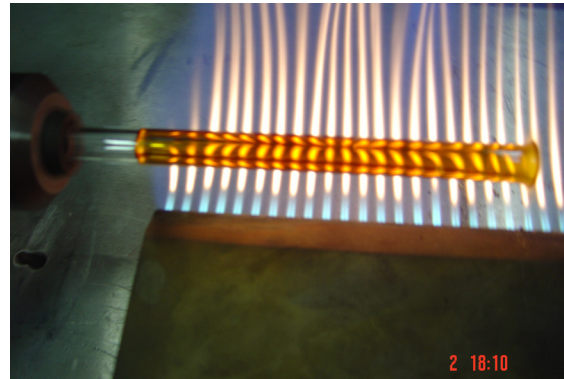


Fig. 50 Tubo de vidro telurito completamente feito

Na figura 51 é mostrada a imagem do tubo de vidro telurito, o qual está numa temperatura inferior à temperatura de formação do tubo. A imagem do micro-posicionador também é mostrada, o qual se encontra na parte inferior da foto. O resfriamento é feito deslocando lentamente o micro-posicionador na direção vertical e desta forma afasta-se o maçarico da proximidade do eixo do tubo, logo, o deslocamento é feito numa outra direção lateral.

Na figura 52 são mostrados os tubos que foram feitos, usando este sistema de centrifugação e na qual se observam tubos com diâmetros externos diferentes, assim como diâmetros internos diferentes. Nesta primeira parte da fabricação obtivemos tubos com diâmetros externos de 7 mm e 10 mm cujos comprimentos chegaram até 10 cm.

A dificuldade em obter tubos de maiores comprimentos reside em manter a uniformidade da chama ao longo do eixo do tubo. Este grande problema pode ser resolvido mudando a configuração do maçarico ou mudando o diâmetro do tubo externo de sílica.

Com algumas destas possibilidades temos perspectivas de obter no futuro tubos de vidro telurito com comprimentos de até 20 cm pelo método de centrifugação. Tubos de maiores comprimentos permitem controlar certos parâmetros importantes (diâmetro das fibras e velocidades de alimentação da pré-forma) no processo de puxamento de fibras de vidros teluritos.

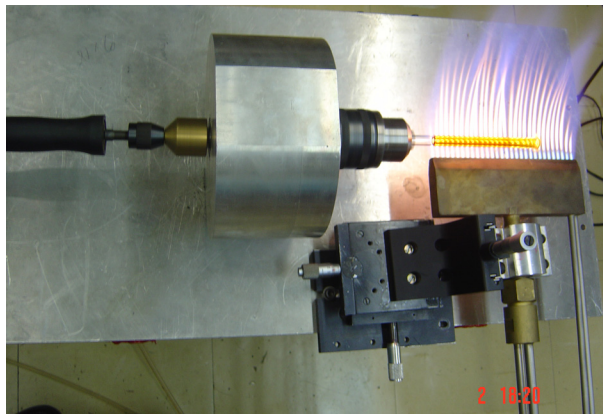


Fig. 51 Processo de resfriamento gradual, usando os sistemas de micro-posicionamento XYZ.

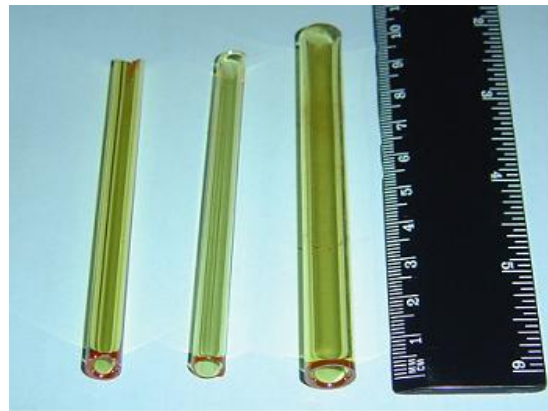


Fig. 52 Tubos de vidros teluritos de diversos diâmetros feitos pelo método de centrifugação

3.3-2 Fabricação de pré-formas das fibras fotônicas

Para a fabricação de pré-formas das fibras é necessário primeiro fabricar tubos, cuja parede precisa ser fina, tal como se observa na figura 52. A partir destes tubos puxam-se capilares de diâmetros externos uniformes e iguais, os quais se mostram na figura 53-(a). De uma barra de vidro telurito, com diâmetro em volta de 10 mm, puxa-se um bastão de diâmetro desejado. Dentro de um tubo de vidro telurito com diâmetro externo de 10 mm, com diâmetro interno em volta de 5 mm, empilha-se um conjunto de capilares em volta de um núcleo, tal como se observa na figura 53-(b) e este sistema representa a pré-forma de uma fibra fotônica.

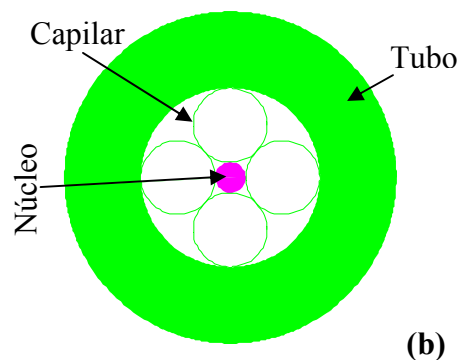
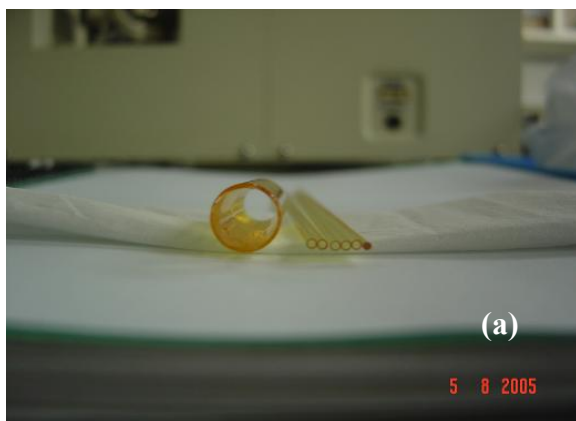


Fig. 53 Imagens do tubo, capilares e bastão em (a), e da pré-forma da fibra fotônica em (b).

3.4 Puxamento de fibras ópticas de vidros teluritos numa torre Heathway

No lado esquerdo da figura 54, mostra-se a imagem de uma torre vertical de puxamento modelo Heathway de 4m de altura. Algumas das partes indispensáveis da torre são mostradas na mesma figura. O mandril que serve para segurar a pré-forma, representado pela letra (A), serve também para deslocar a pré-forma com uma velocidade controlada, no interior do forno de grafite (B).

Estando a pré-forma dentro do forno, ela é aquecida até uma temperatura controlada acima do amolecimento e finalmente puxada. Para evitar a oxidação do forno de grafite é necessário passar gás nitrogênio (N_2) de alta pureza (99,99%).

O diâmetro da fibra que está sendo puxada é medido com um sistema de laser, o qual é representado com a letra C.

Um sistema de puxamento de capilares foi condicionado com um par de borrachas cilíndricas com 76,43mm de diâmetro, como se mostra na figura e este sistema é representado pela letra D.

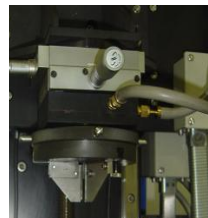
O revestimento da fibra de vidro é feito por contato com a resina de acrilato a qual se encontra num depósito de alumínio, representado pela letra E. Quando a fibra protegida pela resina passa por uma lâmpada UV (F) de alta potência (500W), esta solidifica. O processo de solidificação (ou de cura) é possível somente na presença de uma atmosfera de nitrogênio (N_2). O fluxo de nitrogênio que passa pela lâmpada é de 6l/min.

Finalmente, a fibra com proteção de acrilato é enrolada numa bobina de 40 cm de diâmetro, a qual é representada pela letra G. Esta bobina tem outra finalidade além de ser útil como carretel é também utilizada para controlar o diâmetro da fibra através da velocidade de rotação. A velocidade de rotação desta bobina permite controlar o diâmetro da fibra, de forma que a alimentação da pré-forma seja também controlada.



Torre de puxamento de 4m de altura

A



B



C



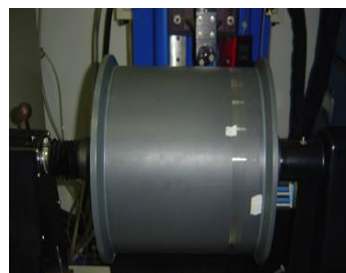
D

E



F

G



Partes principais da torre

Fig. 54 A torre Heathway para puxamento de fibras ópticas de vidros teluritos

3.4-1 Fibras ópticas convencionais casca-núcleo de vidro telurito

O processo de fabricação de fibras ópticas, usando o método de “rod in tube” é muito versátil, mas existe a possibilidade de que a fibra óptica apresente uma interface de ar entre a casca e o núcleo, tal como se observa na imagem da secção transversal da figura 55-(a). Um parâmetro importante que poderia evitar a existência dessa interface é a temperatura de puxamento, a qual quanto mais alta, praticamente elimina a interface de ar.

A imagem da secção transversal de uma fibra óptica de vidro telurito que foi puxada numa temperatura próxima à temperatura de cristalização é mostrada na figura 55-(b), na qual não se observa a interface de ar.

Entretanto, o puxamento de fibra óptica de vidro telurito numa temperatura elevada tem conseqüências que são desfavoráveis em termos de excentricidade do núcleo, isto é, o núcleo da fibra fica fora do centro geométrico e as perdas por confinamento são altíssimas.

Uma alternativa viável de evitar estes dois problemas é usando um sistema de evacuação através de uma bomba de sucção similar ao usado para sugar vidros em fase líquida.

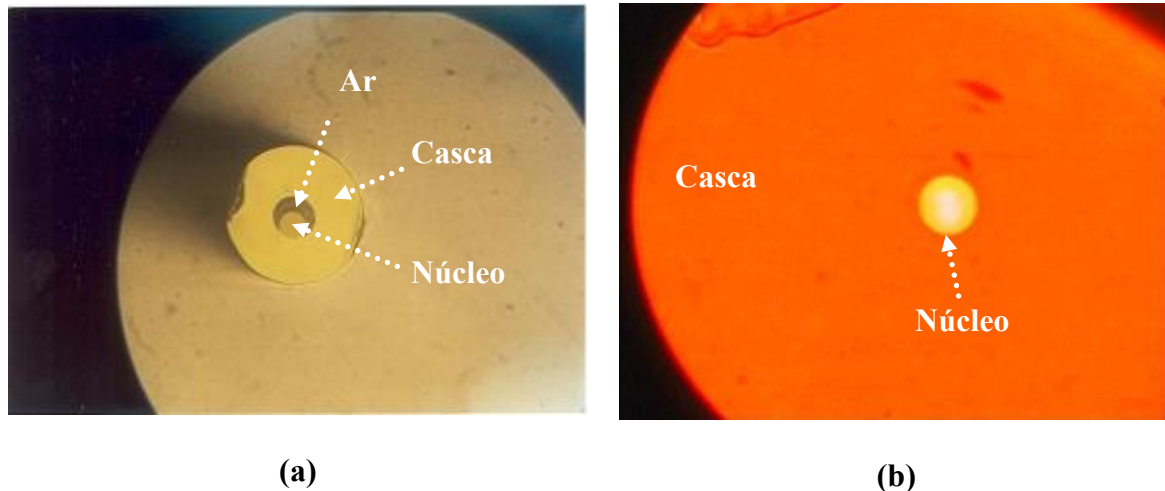


Fig. 55 Imagens das secções transversais das fibras ópticas de vidros teluritos com e sem interface de ar entre a casca e o núcleo.

3.4-2 Fibras micro-estruturadas de vidro telurito

Para a fabricação de fibras fotônicas de vidros teluritos foi desenvolvido, no nosso laboratório, um sistema de evacuação que consiste de um tubo de sílica unida à pré-forma de vidro telurito mediante duas peças de metal seguradas por três parafusos posicionadas a 120° cada uma delas.

Entre as duas peças de metal existe um anel de vedação de borracha “o-ring”, que resiste até uma temperatura de 400°C.

Parte do sistema de evacuação é mostrada na figura 56, isto é, não foi incluída a bomba de evacuação, que neste caso é a mesma usada na figura 41 ou 44.

O processo de evacuação inicia-se quando o tubo de sílica (mostrado na figura 56) é conectado por uma mangueira flexível à bomba de vácuo mecânica, logo o ar dentro do tubo de vidro telurito é expulso ao meio ambiente.

A função do anel de vedação é para evitar tirar o gás N₂ que passa em volta do tubo telurito.

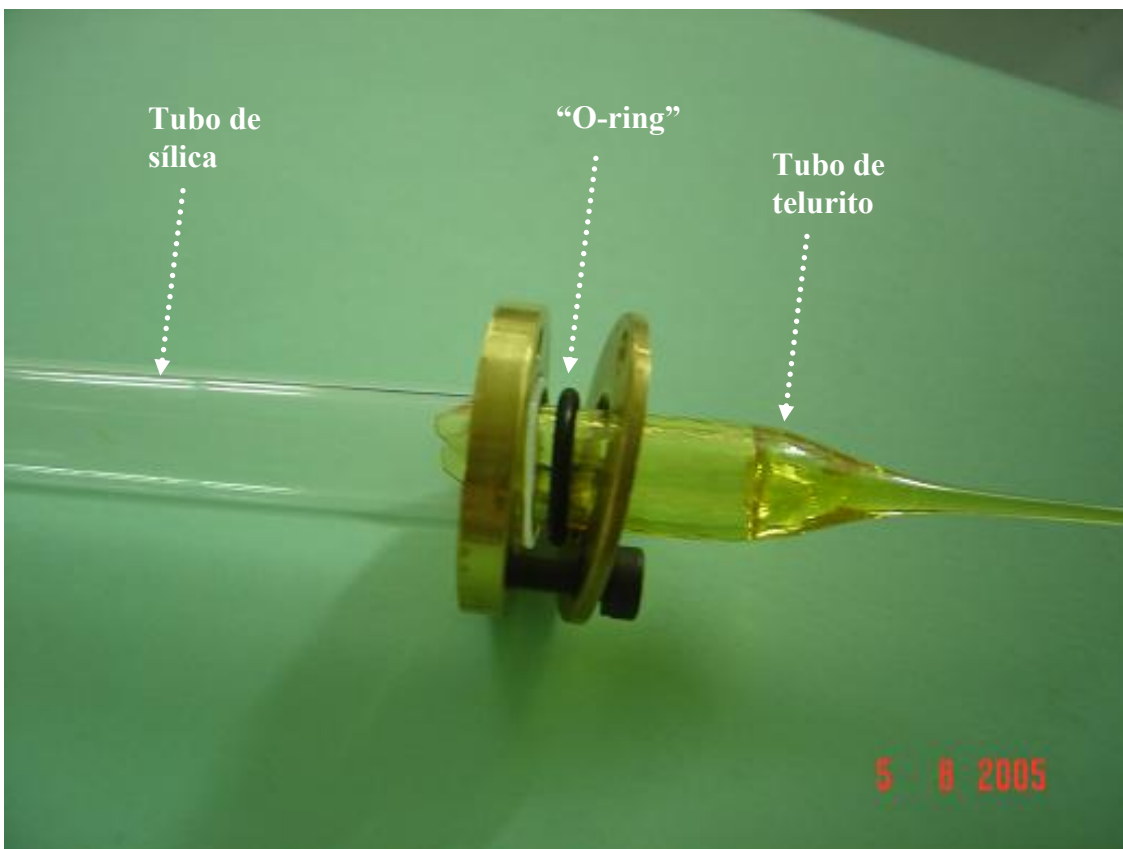


Fig. 56 Parte do sistema de evacuação, usado para fabricar as fibras fotônicas.

Na figura 57-(a) mostra-se a imagem de uma fibra micro-estruturada antes de evacuar o ar existente entre os capilares. Na figura 57-(b) é mostrada a imagem de uma fibra após evacuar o ar entre os capilares.

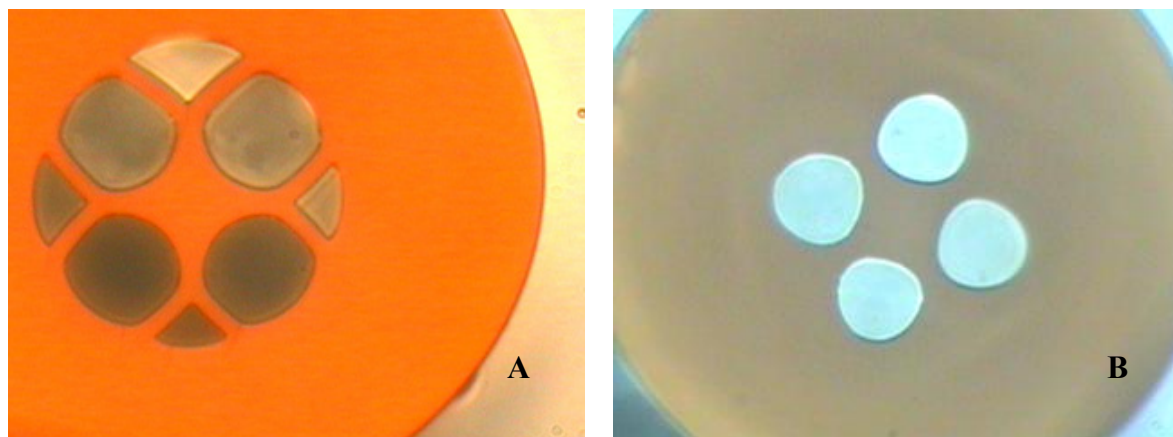


Fig. 57 Imagens das fibras fotônicas antes (A) e depois (B) de aplicar o sistema de evacuação de ar, através de uma bomba de vácuo mecânica.

3.5 Análise DTA e TMA

Os termogramas da análise térmica diferencial (DTA) e análise termo-mecânica (TMA) foram feitos usando equipamentos do modelo DTA-50 e TMA-50 da Shimadzu, respectivamente. Os espectros DTA proporcionam a diferença de temperatura entre o cadinho que contém a amostra vítrea e o cadinho de referência (vazio) em função da temperatura de aquecimento. A partir destes espectros obtiveram-se as temperaturas de transição vítrea (T_g), do início de cristalização (T_x) e fusão (T_m). Os termogramas DTA foram obtidos com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, massas e tamanhos de grão diferentes.

Os termogramas TMA obtiveram-se com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, espessura das amostras entre 1 e 5 mm aproximadamente e uma força de pressão constante de 0,02N. Os termogramas TMA proporcionam a expansão longitudinal do material vítreo e a partir desta informação é possível obter o coeficiente expansão térmica do material.

3.6 Micro-cristais em vidros Teluritos

Para observar a formação de micro-cristais em vidros teluritos, após resfriamento rápido em uma plataforma de aço, foi usado um microscópio óptico (figura 58) com uma câmera de cor digital (CCD) acoplada ao próprio microscópio. A resolução do microscópio foi de $0,5\mu\text{m}$ para um máximo aumento de 1000 vezes. Este método óptico permite um rápido descarte de possibilidades da composição que não são adequadas para a formação de material vítreo.

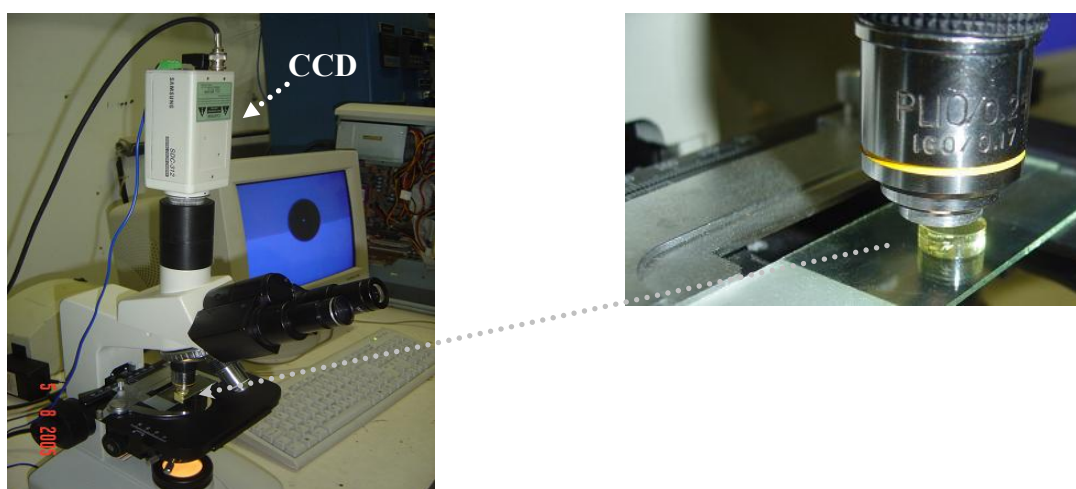


Fig. 58 Microscópio óptico com uma câmera CCD. No lado plataforma da amostra ampliada

3.7 Índice de refração linear

As medidas do índice de refração linear das amostras vítreas teluritos foram feitas usando o equipamento Metricon Modelo 2010. Este equipamento usa um prisma para acoplar luz (modo TE) na amostra vítrea. Para um comprimento de onda conhecido, acopla-se luz na amostra vítrea passando através do prisma em um determinado ângulo de incidência (θ) e devido à relação de índices de refração entre o prisma (n_p) e a mostra (n_v), a luz é refratada ou completamente refletida (reflexão interna total).

A partir do ângulo para o qual a luz (modo TE) é completamente refletida, é determinado o índice de refração do material vítreo telurito para diversos comprimentos de onda. O equipamento Metricon dispõe de três lasers cujos comprimentos de onda são 632,8; 1305,4 e 1536nm, assim como dois prismas que permitem medir índices de refração das amostras na faixa entre 1 e 2,4 com uma precisão de 0,0002 e na figura 59 mostra-se o esquema representativo do equipamento.

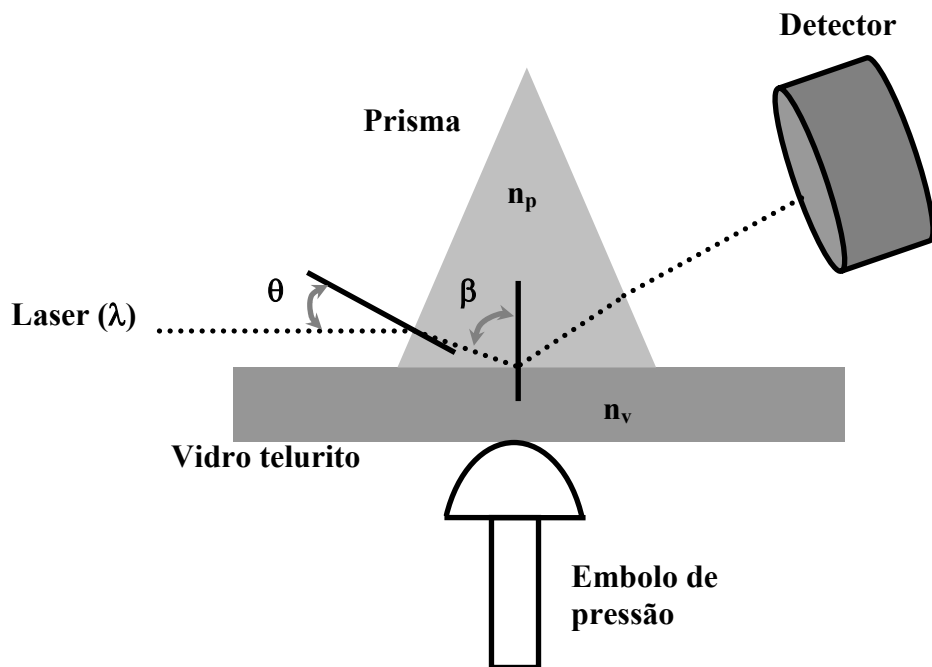


Fig. 59 Esquema simplificado do equipamento Metricon

3.8 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um equipamento Raman Modelo LQES R-2001, o qual dispõe de um laser de 785nm de comprimento de onda, 200mW de potência e um analisador de espectros entre 100 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} e uma precisão de $1,5\text{ cm}^{-1}$. Um laser de 785nm incide sobre a amostra vítrea e gera luz espalhada com comprimentos de onda iguais (λ) (espalhamento Rayleigh) e diferentes (λ' , λ'') (espalhamento Raman), os quais são coletados por um cabo de fibra conectado diretamente a um detector e este por sua vez foi conectado a um analisador de espectros.

A luz espalhada com igual comprimento de onda que a luz incidente é eliminada por uma calibração prévia e logo, a luz espalhada com comprimento diferente da incidente é coletada no analisador de espectros. Na figura 60 são mostrados os dois efeitos de interação de luz com a matéria, isto é, espalhamento Rayleigh e Raman.

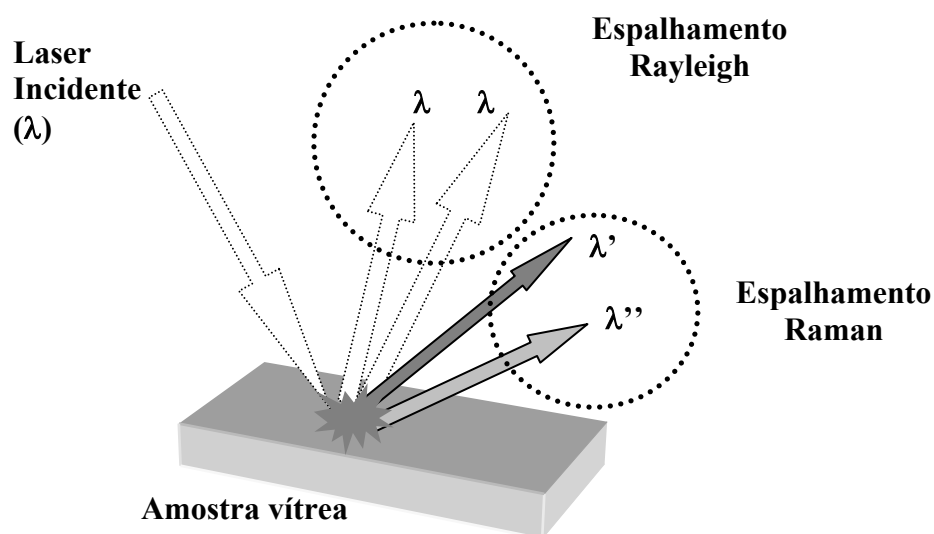


Fig. 60 Espalhamento Rayleigh e Raman em amostras vítreas.

3.9 Medidas de densidade

As medidas de densidade dos materiais vítreos foram realizadas usando o princípio de Archimed, e para o propósito usou-se uma balança cuja precisão foi de 0,0001g, assim como água destilada como o meio de imersão. Para medir a densidade de uma amostra vítrea sólida procedeu-se primeiramente medindo a massa da amostra (m_0) com uma balança de precisão, tal como se observa na figura 61 -(a).

Um suporte de vidro é apoiado sobre a plataforma da balança, e na parte superior do suporte é pendurado um recipiente de vidro com o fundo furado. Este recipiente é imerso na água destilada que se encontra num recipiente que esta apoiado numa plataforma externa que não esta em contacto com a balança. Nesta posição a balança é zerada e logo a amostra vítrea é imersa em água destilada (dentro do recipiente de vidro com fundo furado) para finalmente conseguir medir a massa aparente da amostra (m_A), tal como se observa na figura 61-(b).

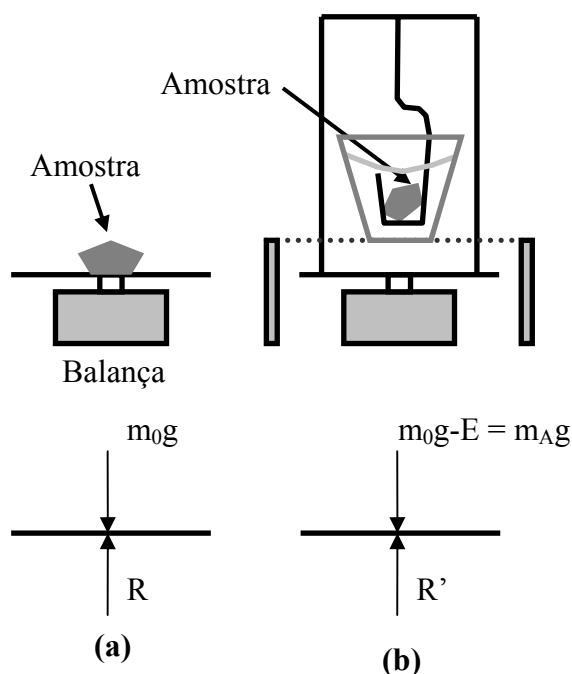


Fig. 61 Medida de densidade usando o princípio de Archimedes. No lado imagem real do sistema

Adicionalmente nas figuras 61-(a) e (b) são mostrados vetorialmente o diagrama de forças sobre a plataforma da balança, quando o sistema está em equilíbrio.

3.10 Espectros de transmitância e absorbância

Espectros de transmitância de amostras vítreas, sejam estas dopadas ou não com íons de Érbio e/ou Túlio, foram obtidos com um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ - 9 (figura 62) nos comprimentos de onda que abrangem as faixas UV-VIS-IV e com uma precisão de 1nm.

Os espectros de transmitância foram obtidos com uma resolução no comprimento de onda de 1nm. As amostras caracterizadas foram planas e polidas com espessuras que variavam entre 1 e 5 mm. Para obter os espectros de transmitância primeiramente foi necessário fazer uma calibração do equipamento, o qual consiste em medir a intensidade incidente (I_0) para cada comprimento de onda (λ). Para isto é retirada a amostra e mede-se diretamente a intensidade incidente em unidades arbitrárias de corrente ou voltagem.

Após a calibração, é colocada a amostra e finalmente é medida a intensidade transmitida (I_T), de igual forma em unidades arbitrárias. A transmitância é calculada para cada comprimento de onda, como o quociente entre a intensidade transmitida e a intensidade Incidente.

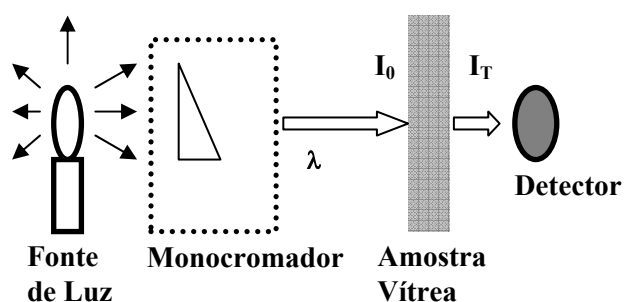


Fig. 62 O esquema representativo de um espectrofotômetro e a imagem do espectrofotômetro Perkin Elmer modelo λ - 9.

Os espectros de absorbância, das amostras vítreas, são obtidos aplicando uma relação matemática nas medidas de transmitância.

3.11 Espectros de luminescência e emissão espontânea amplificada (ASE)

3.11-1 Espectros de luminescência

Fibras de vidros teluritos dopados com íons de terras raras apresentam certa intensidade de luminescência em diferentes comprimentos de onda quando excitadas, nas bandas de absorção, com lasers de potência. Essa intensidade de luminescência está ligada diretamente com a probabilidade de transição da emissão espontânea do estado excitado.

A importância de analisar os espectros de luminescência nos diferentes comprimentos de onda é a possibilidade de podermos ter maior informação dos diversos processos tais como transferência de energia entre os íons e conversão ascendente (ligados diretamente com a absorção do estado excitado) que são características próprias do material hospedeiro.

Na figura 63 mostra-se a montagem experimental usada para medir os espectros de luminescência assim como a luminescência da fibra telurito dopada, excitada com laser de 980nm (120mW).

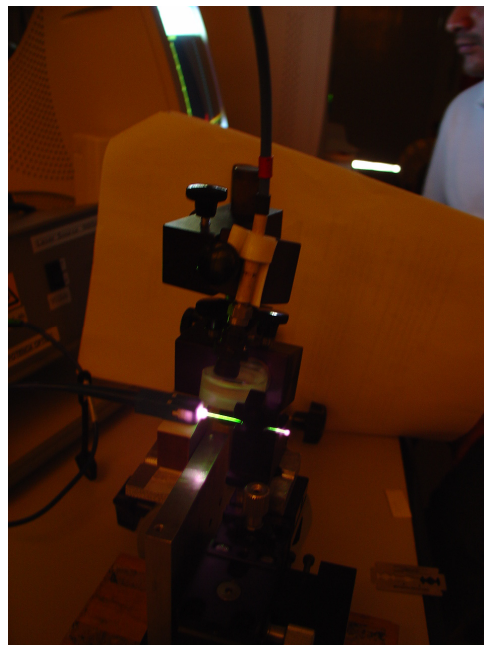
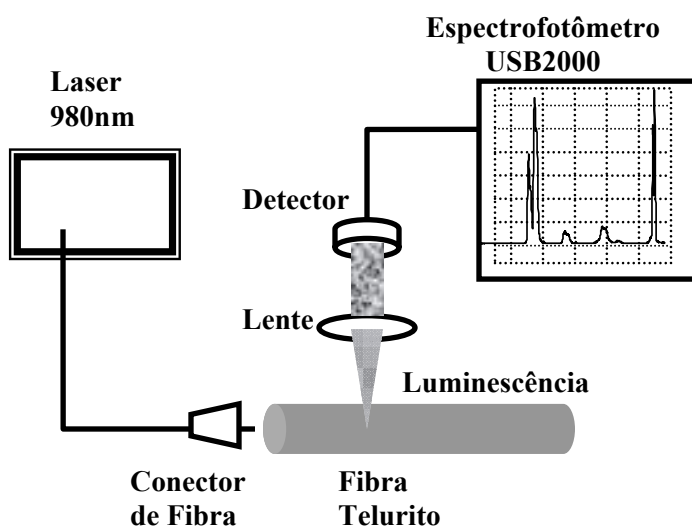


Fig. 63 Montagem experimental para obter espectros de luminescência na faixa VIS-IR (350- 1000nm).

A sensibilidade dos equipamentos depende essencialmente da sensibilidade dos detectores que usam os equipamentos e os detectores têm curvas de resposta que dependem do comprimento de onda. Espectros de luminescência na faixa de comprimento de onda entre 350 e 1000nm foram obtidos com um espectrofotômetro Ocean Optics USB2000, devido à versatilidade do equipamento relacionado com rapidez de aquisição de dados, assim como com a resolução espectral (0,33nm).

3.11-2 Espectros de emissão espontânea amplificada (ASE)

Espectros de luminescência na faixa de comprimento de onda entre 900 e 1700nm foram obtidos com um analisador óptico de espectros (OSA) Agilent (modelo HP 70951A) com uma resolução espectral de 1nm, sensibilidade de 5nm e -50dBm de nível de referência.

3.11-2.1 Espectros ASE usando laser de 980nm

Os espectros de emissão espontânea amplificada na banda de 1550nm, para fibras dopadas com íons de Er^{3+} ou co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , foram obtidos usando o esquema simplificado mostrado na figura 64.

O núcleo, da fibra telurito, foi bombeado por um extremo com um laser de diodo de 980nm, 120mW de potência guiado por uma fibra de sílica (FS) de abertura numérica (NA) = 0,24. O acoplamento entre os núcleos das fibras de sílica e telurito foi feito através de um sistema de micro-posicionamento (MP1) com percurso de 0,2 μm nas direções X, Y, Z.

Pelo outro extremo da fibra telurito coletou-se a intensidade ASE através de outra fibra de sílica com NA= 0,24 que por sua vez é conectada diretamente num OSA. O acoplamento entre os núcleos das fibras de sílica e telurito foi através de outro sistema de micro-posicionamento (MP₂). Na mesma figura é mostrada a imagem da seção transversal da fibra telurito, na qual se observa o guiamento de luz pelo núcleo.

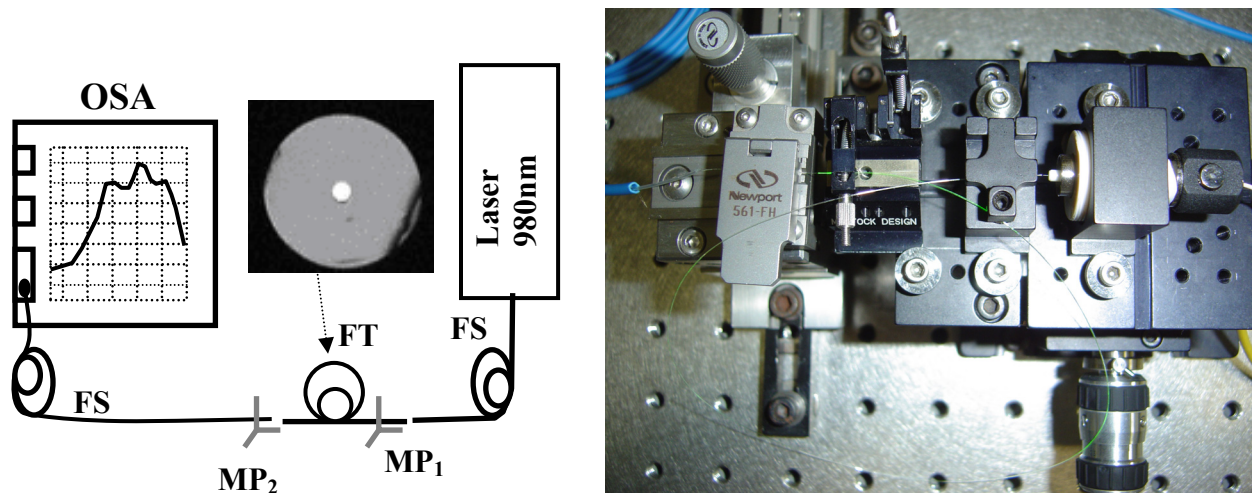


Fig. 64 O arranjo experimental e imagem real dos sistemas de micro-posicionamento para medir os espectros ASE, usando laser de 980nm.

3.11-2.2 Espectros ASE usando laser de 790nm

A montagem experimental usada para obter os espectros ASE, usando um laser de bombeio de Ti: Safira com comprimento de onda fixado em 790nm e potência em 400mW, é mostrada na figura 65. Devido à distribuição de potência do laser numa área de aproximadamente $0,5\text{cm}^2$, foi necessário usar um sistema de lentes para acoplar numa área do tamanho do núcleo da fibra telurito cujo diâmetro é aproximadamente de $6\mu\text{m}$.

Usaram-se lentes objetivas similares com aberturas numéricas de 0,24 (L_1 , L_2 , L_3), assim como três sistemas de micro-posicionamento (MP1, MP2, MP3). A objetiva (L_1) foi usada para acoplar, por um extremo, a maior potência do laser no núcleo da fibra telurito (FT).

A objetiva (L_2) foi usada para colimar a intensidade luminescente, com a finalidade de inserir um filtro (F). Para evitar detectar os harmônicos de ordem superior gerado pelo monocromador do OSA, usou-se um filtro (F) do tipo RG1000 para poder atenuar todas as intensidades com comprimentos menores que 1000nm.

Uma última objetiva (L_3) foi usada para acoplar a intensidade luminescente na fibra de sílica (FS), a qual é conectada diretamente num OSA.

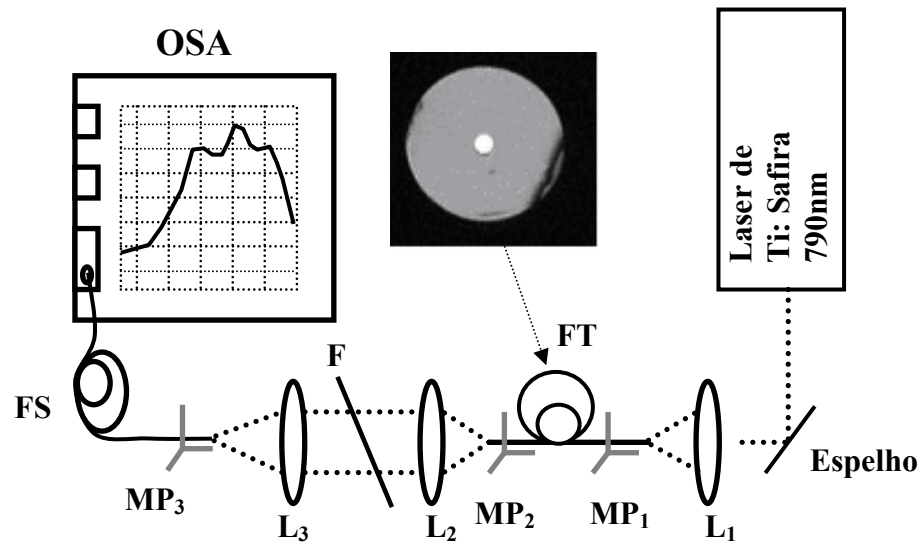


Fig. 65 Montagem experimental para medida dos espectros ASE, usando laser de 790nm.

3.12 Medidas do tempo de vida

3.12-1 Tempo de vida com fonte de 980nm

As medidas do tempo de vida, usando um laser de bombeio de 980nm e potência entre 40 e 120mW, foram realizadas usando a montagem mostrada na figura 66. Com a finalidade de medir a potência do laser incidente na fibra, foi usado um divisor óptico de potência. Usando um medidor de potência 1% da potência incidente usou-se para medir e o restante 99% da potência incidente foi guiada por uma fibra de sílica para bombear o núcleo da fibra telurito.

Entre os extremos das fibras de sílica e telurito é colocado um modulador mecânico, com a finalidade de modular o laser de bombeio. A intensidade luminescente da fibra dopada foi coletada na direção transversal ao eixo da fibra mediante um detector (IV) de resposta rápida num comprimento de onda definido com certa largura de banda e para tal propósito foi usado um filtro passa banda (BPF). Os dados de intensidade em função do tempo foram capturados através de um osciloscópio modelo TS1012, o qual por sua vez estava conectado a um computador através de uma conexão RS232.

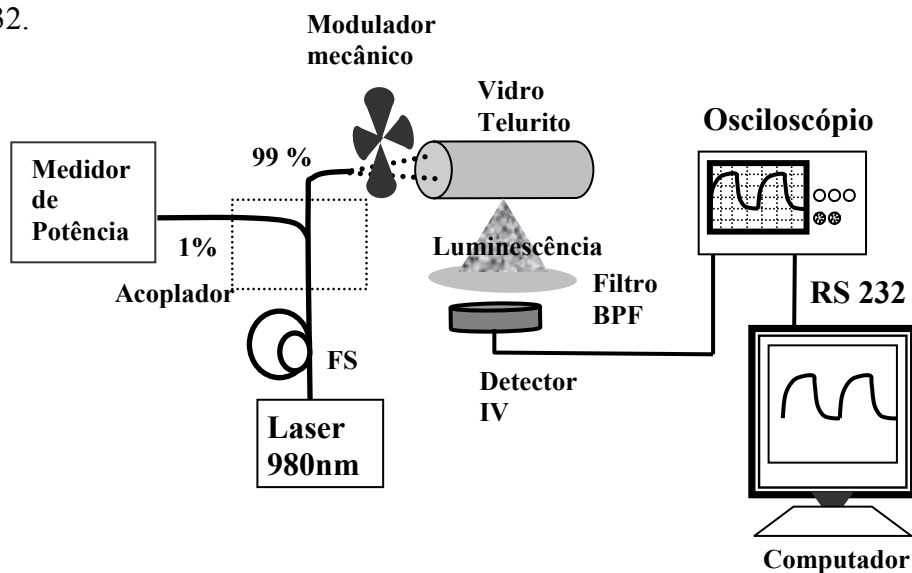


Fig. 66 Medida do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} , usando laser de 980nm.

3.12-2 Tempo de vida com fonte de 790nm

Para as medidas do tempo de vida, usando laser de bombeio de 790nm, usou-se parte do esquema experimental da figura 65 e o esquema útil é mostrado na figura 67. A intensidade luminescente, na direção transversal ao eixo da fibra óptica, foi coletada e processada usando o mesmo detector (IV) e filtro (BPF) usado no caso do bombeio de 980nm. O modulador mecânico é colocado muito próximo do extremo da fibra óptica de vidro telurito, o qual se encontra apoiado no estagio MP_1 .

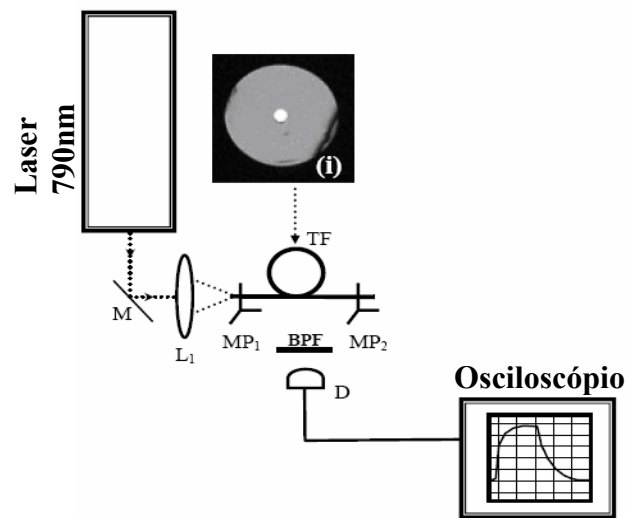


Fig. 67 Medida do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} , usando laser de 790nm.

Capítulo IV

4 *Resultados e Análises*

4.1 Análise DTA e TMA

4.1-1 Termogramas da análise térmica diferencial (DTA)

A importância dos termogramas de análise térmica diferencial consiste em proporcionar parâmetros termodinâmicos que caracterizam uma matriz vítrea. Esses parâmetros termodinâmicos são definidos pelas mudanças de comportamento nos termogramas anteriormente mencionados. Num termograma DTA as temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e fusão (T_m) são definidas pelos processos exotérmicos onde há liberação de calor, assim como pelos processos endotérmicos onde há absorção de calor por parte do sistema que é composta pela matriz vítrea.

Na figura 68 mostramos um termograma DTA de uma amostra vítrea TWZnErYb cuja composição é 67TeO₂- 28WO₃- 5ZnO(mol%)- 12000ppmEr₂O₃- 20000ppmYb₂O₃ (% peso) e na qual identificamos as temperaturas de transição vítrea em 420°C, a temperatura de começo de cristalização em 566°C, e a temperatura de fusão em 726°C.

Numa matriz vítrea multicomponente (feita a partir de diversos compostos, tais como TeO₂, WO₃, ZnO, Na₂O, etc.), a qual é nosso caso, é comum encontrar sistemas vítreos com mais de uma temperatura de cristalização assim como mais de uma temperatura de fusão.

No termograma DTA da figura 68 observa-se um efeito de mudança de sinal DTA, numa temperatura de 669°C, que possivelmente poderia representar uma segunda temperatura de cristalização ou uma primeira temperatura de fusão.

Existem muitas matrizes vítreas onde o tamanho do pico de cristalização é muito pequeno e a identificação deste pico de cristalização usando a análise térmica diferencial em algumas vezes é impossível. As condições ótimas de obter um termograma DTA mostrando todas as temperaturas características dependem em parte do tamanho de grão e da quantidade de amostra a ser analisada.

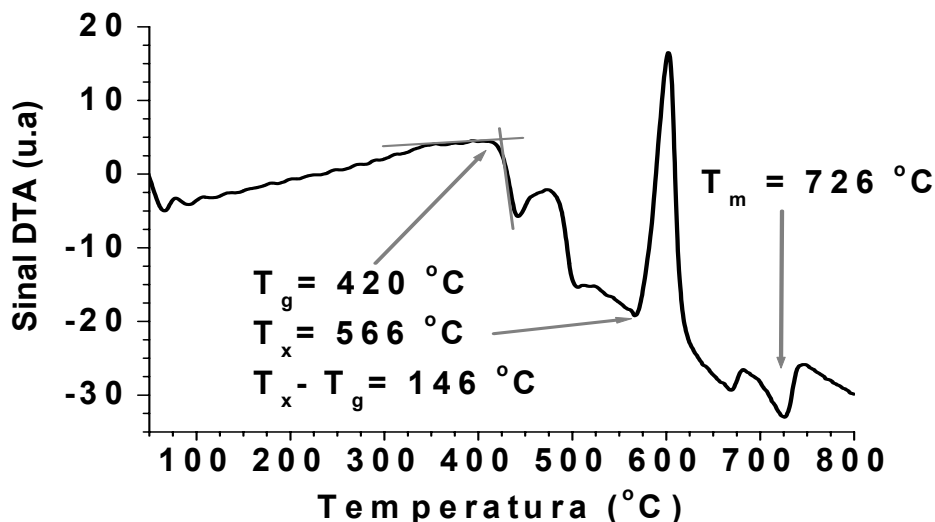


Fig. 68 Termograma DTA de uma amostra TWZnErYb. A taxa de aquecimento foi mantida em $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o tamanho de grão em $62\mu\text{m}$.

4.1-1.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

A dependência da temperatura de transição vítrea de uma amostra é relacionada propriamente com a proporção dos compostos constituintes, que finalmente poderia estar determinada pela temperatura de fusão no processo de fabricação.

O estudo da dependência da temperatura de transição vítrea em função da temperatura de fusão foi levado a cabo para uma matriz cuja composição e proporção foi definida arbitrariamente. As composições das componentes ou constituintes da amostra vítrea TeWNaErCl foram nas proporções indicadas: $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (mol%)-5000ppmErCl₃ (%peso).

A dependência de T_g em função da temperatura de fusão é mostrada na figura 69 e observa-se que a dependência é linear. Esta dependência linear poderia ser atribuída em princípio à alta evaporação de alguns dos constituintes da matriz, na medida em que aumenta a temperatura de fusão.

Agora a pergunta é qual dos constituintes poderia estar evaporando? Uma resposta imediata a esta pergunta poderia ser o constituinte que se encontra em maior proporção (TeO_2), devido que num aumento da temperatura de fusão de 150°C , isto é, desde 750 a 900°C , a dependência linear permanece constante e consequentemente esta dependência mudaria se os constituintes em menor proporção tivessem influência direta no T_g .

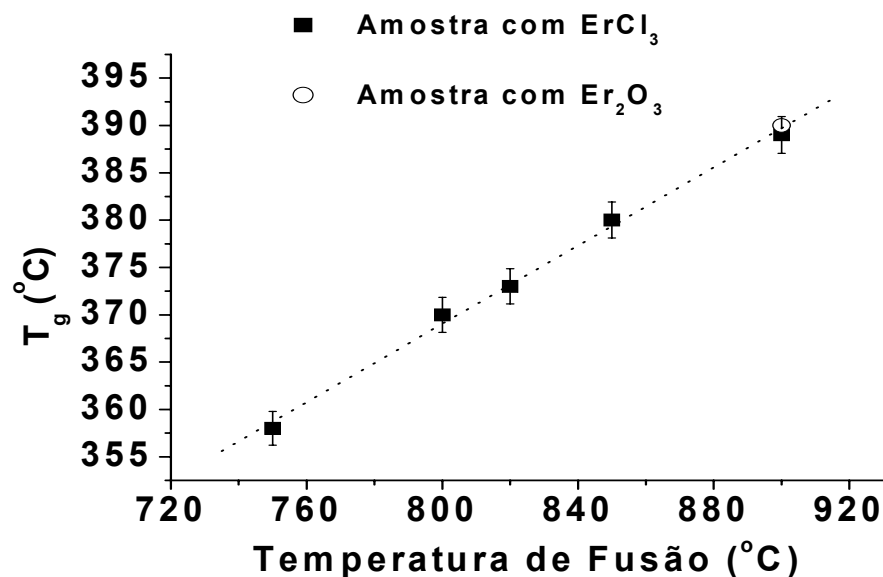


Fig. 69 Temperatura de transição vítrea em função da temperatura de fusão para as amostras TeWNaErCl e TeWNaEr.

O TeO_2 é um composto conhecido por ter uma facilidade de evaporação em altas temperaturas e este fato poderia ter uma influência direta do comportamento linear do T_g em função da temperatura de fusão. Um resultado adicional que poderia explicar nossa hipótese é quando uma amostra 75 TeO_2 -20 WO_3 -5 Na_2O (mol%)-5000ppm Er_2O_3 (%peso) foi fundida numa temperatura de 900°C e o T_g desta amostra foi aproximadamente igual ao T_g da amostra 75 TeO_2 -20 WO_3 -5 Na_2O (mol%)-5000ppm ErCl_3 (%peso). Isto sugere que amostras de constituintes diferentes, com massas iguais e significativamente desprezíveis apresentam o mesmo T_g .

4.1-1.2 Temperatura de cristalização (T_x)

Amostras vítreas TeWNaErCl e TWZn.

Na figura 70 são mostrados os termogramas DTA da amostra TeWNaErCl para diferentes tamanhos de grão entre 62 e 1000 μm e massa de 80mg em todos os casos. Como pode se observar para uma amostra com tamanho de grão de 1000 μm , não é possível observar o pico de cristalização, mas se observa um pseudo-pico numa temperatura menor que a cristalização que “esconde” o pico de cristalização. Este pseudo-pico some na medida em que o tamanho de grão diminui. Outra característica observada nestes termogramas é o aumento de queda do sinal DTA em volta de 450°C

à medida que o tamanho de grão diminui, o que indica ter a queda do sinal DTA, assim como o pseudo-pico ter uma relação direta com o processo de sinterização.

À medida que o tamanho de grão diminui há maior efeito de sinterização que induz maior absorção de calor para unir os grãos, logo, libera energia reduzindo a energia final do sistema. O pseudo-pico aparece pela inércia do sistema em manter a temperatura de equilíbrio.

Uma medida correta dos termogramas de DTA permite a obtenção dos parâmetros de temperatura que caracterizam os vidros.

Dos termogramas DTA observa-se que a temperatura de cristalização sempre é igual a 400°C, logo, se considerarmos o pseudo-pico como se fosse devido ao efeito de cristalização, então, o começo da temperatura de cristalização teria que ser em volta de 490°C, mas o começo da temperatura de cristalização verdadeira fica em volta 532°C.

Na curva (a) este pseudo-pico é mais pronunciado e praticamente o pico de cristalização verdadeiro não aparece, na curva (b) o pico de cristalização começa aparecer, mas ainda observa-se o pseudo-pico, já nas curvas (c) e (d) a presença do pico de cristalização é mais notório e praticamente o pseudo-pico não aparece mais e finalmente na curva (e) somente a presença do pico que corresponde à cristalização é observado.

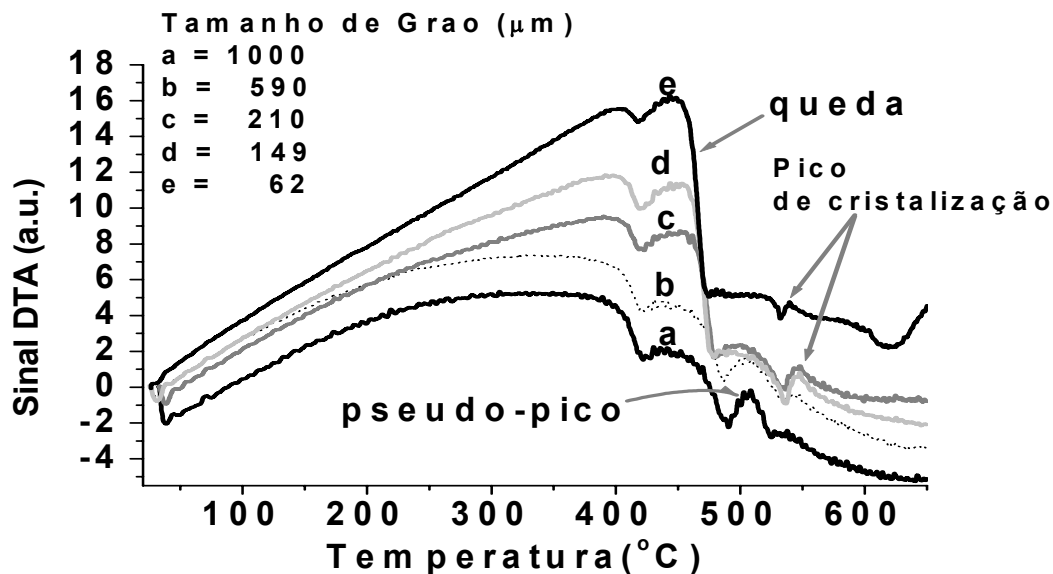


Fig. 70 Influência do tamanho de grão nas medidas de DTA. Quantidade de amostra analisada igual a 80mg

O processo de sinterização, o qual está relacionado com a queda do sinal DTA, foi observado usando um microscópio eletrônico de varredura na temperatura onde ocorre a queda do sinal DTA e

a imagem do processo de sinterização é observada na figura 71. Os grãos se unem para formar um grão maior, formando os pescoços, numa faixa de temperatura que corresponde à queda do sinal DTA, tal como se observa na figura 70.

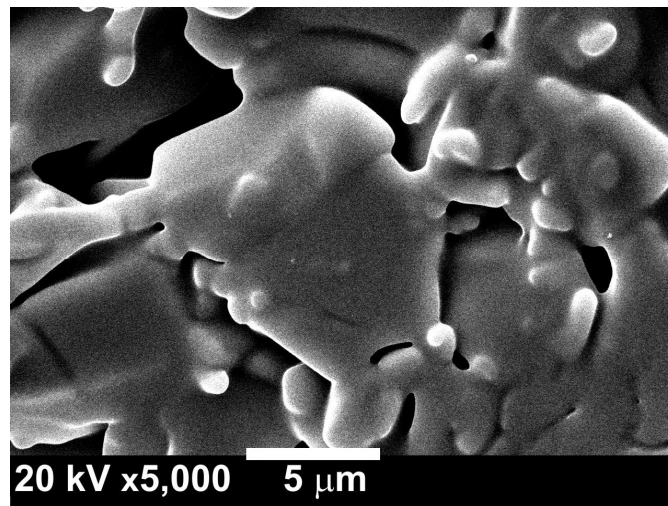


Fig. 71 Efeito de sinterização de vidro telurito moído com grãos cujo tamanho é inferior a $62\mu\text{m}$

O efeito da queda do sinal DTA também é influenciado pela quantidade de material para as amostras com o mesmo tamanho de grão. Resultados da análise DTA mudando a massa das amostras vítreas são mostradas na figura 72, para uma amostra vítrea cuja composição foi: $68\text{TeO}_2\text{-}27\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO}$ (mol%). Nesta figura observamos que para as amostras com as massas de 6,69 e 15,02mg, as temperaturas de transição vítrea, assim como de fusão são identificadas, mas o pico de cristalização não aparece, como se mostra nas curvas (a) e (b).

Para as amostras com massas acima de 28,4mg já se observam os picos de cristalização, como se observa nas curvas (c), (d) e (e). O tamanho do pico de cristalização depende da massa da amostra, o qual sugere que uma massa adequada para obter um bom termograma DTA é para uma amostra com uma massa entre 40 e 50mg, assim como o tamanho de grão entre 62 e $150\mu\text{m}$.

Este tipo de análise permite determinar de forma confiável a temperatura de cristalização de uma amostra vítrea de vidro telurito e desta forma, calcular certos parâmetros tais como a estabilidade térmica assim como outros parâmetros que dependem das temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão.

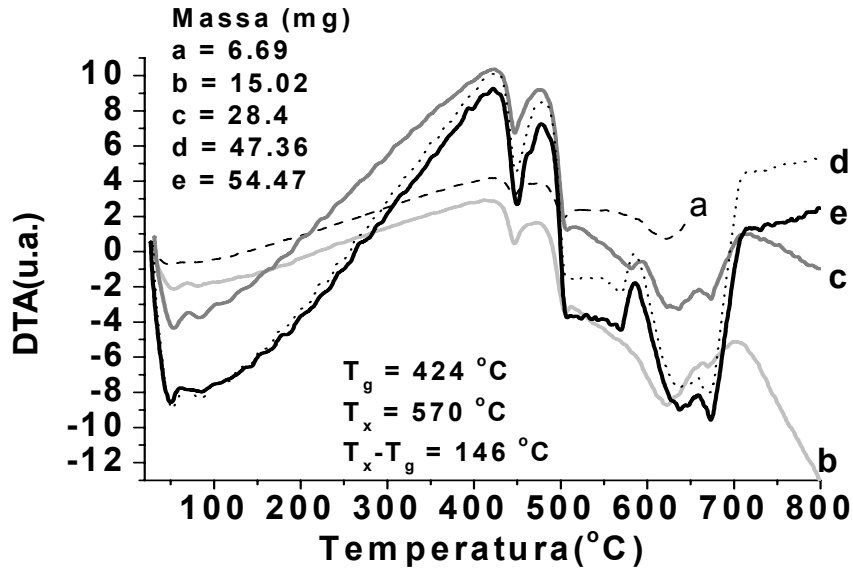


Fig. 72 Efeito da massa das amostras no DTA. Tamanho de grão das amostras mantido em 62 μm

A temperatura de cristalização tem uma dependência direta com a taxa de aquecimento $\frac{\Delta T(^{\circ}\text{C})}{\Delta t(\text{min})}$ da amostra na análise de DTA. Esta dependência, para uma amostra TWZn com uma composição de 68TeO₂- 27WO₃-5Zn (mol%) é mostrada na figura 73. Observa-se que à medida que aumenta a taxa de aquecimento, a temperatura de pico de cristalização se desloca para o lado de maior temperatura e isto permitiria de certa forma um aumento na estabilidade térmica. Um aumento na estabilidade térmica permite puxar fibras ópticas de vidros teluritos sem ocorrer o efeito de cristalização. A cristalização em fibras tem dois efeitos importantes, um deles relacionado com a fragilidade da fibra e outro com o aumento de espalhamento de luz guiada pela fibra.

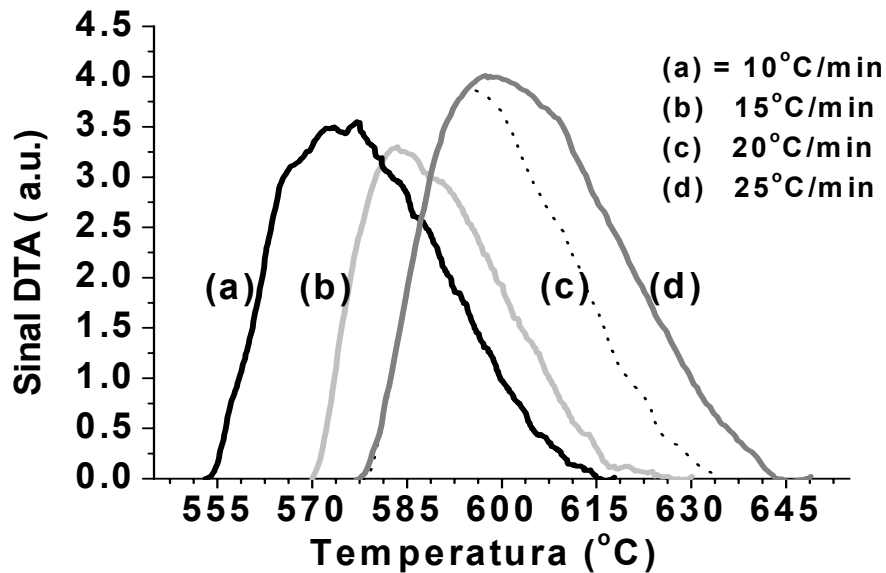


Fig. 73 Deslocamento da temperatura do pico de cristalização da amostra TWZn.

Uma vez determinadas as melhores condições de medir os termogramas de DTA, o passo seguinte é determinar a influência dos constituintes de uma matriz vítrea. Um parâmetro que determina a qualidade de formação vítrea é relacionado com o número de Hruby. Este número depende diretamente da estabilidade térmica ($T_x - T_g$), logo, o começo intuitivo de nossa pesquisa é procurar vidros com a maior estabilidade térmica. Vidros com uma maior estabilidade térmica permitem puxar vidros sem ocorrer formação de micro-cristais na fibra.

Através de certos processos de fabricação de vidros, podemos fabricar vidros com baixa estabilidade térmica, mas na hora de puxar as fibras estas terão muita chance de cristalizar. Vidros com um número de Hruby grande permitem fabricar amostras vítreas sem ocorrer formação de cristais dentro da matriz. Nesta primeira parte apresentaremos resultados dos estudos da análise de DTA de amostras vítreas com diversas composições, com as matrizes binárias e quaternárias e sempre dando ênfase à estabilidade térmica.

Amostras $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ (TW)

Resultados de medidas de temperatura de transição e cristalização em amostras binárias são mostrados na figura 74. As dependências destas temperaturas em função das concentrações de WO_3

permitem obter maior estabilidade térmica de aproximadamente 150°C para uma concentração de WO_3 em volta de 28mol%.

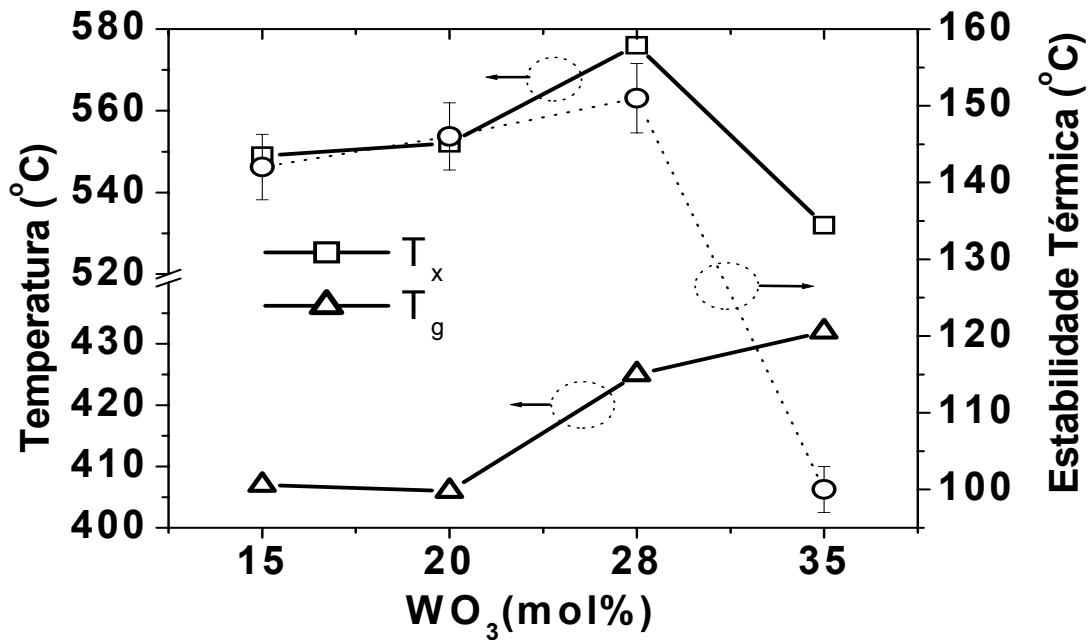


Fig. 74 Temperaturas de T_g e T_x , assim como a estabilidade térmica em função da concentração de WO_3 em vidros binários TW.

Para as concentrações de WO_3 entre 15 e 28mol%, a estabilidade térmica é sempre maior que 140°C e para concentrações de WO_3 maiores que 28mol% esta quantidade diminui até chegar em 100°C para 35mol% de WO_3 . Fibras ópticas baseadas em sistemas binários podem ser compostas de TeO_2 numa proporção de 72mol% assim como de WO_3 na proporção de 28mol% para evitar formação de cristais na fibra.

Amostras TeO_2 - WO_3 - Na_2O - Nb_2O_5 (TWNbNb)

Outro dos sistemas vítreos estudados foram os sistemas quaternários TWNbNb e neste caso a proporção das composições foram alteradas gradualmente. Na figura 75 mostramos termogramas dos sistemas vítreos onde se manteve a concentração de WO_3 em 5mol% e variou-se a concentração de Na_2O , entre 5 e 15mol%. Na mesma figura apresenta-se a curva DTA de uma amostra 100 TeO_2 (mol%)-50000ppm Nb_2O_5 (%peso) que no futuro passará a ser chamado de TeO_2 - Nb_2O_5 , e nesta curva observam-se dois picos de cristalização que começam nas temperaturas $T_{x_1} = 439^\circ\text{C}$ e

$T_{x_2} = 551^{\circ}C$, respectivamente, assim como duas temperaturas de fusão em $T_{f_1} = 631^{\circ}C$ e $T_{f_2} = 649^{\circ}C$. Nestas amostras TWNaNb contendo Na_2O entre 5mol% e 12mol%, ambos os picos de cristalização citados anteriormente aproximam-se formando somente um pico que em conjunto se deslocam para direita e desta forma, a estabilidade térmica aumenta para esta faixa de concentrações.

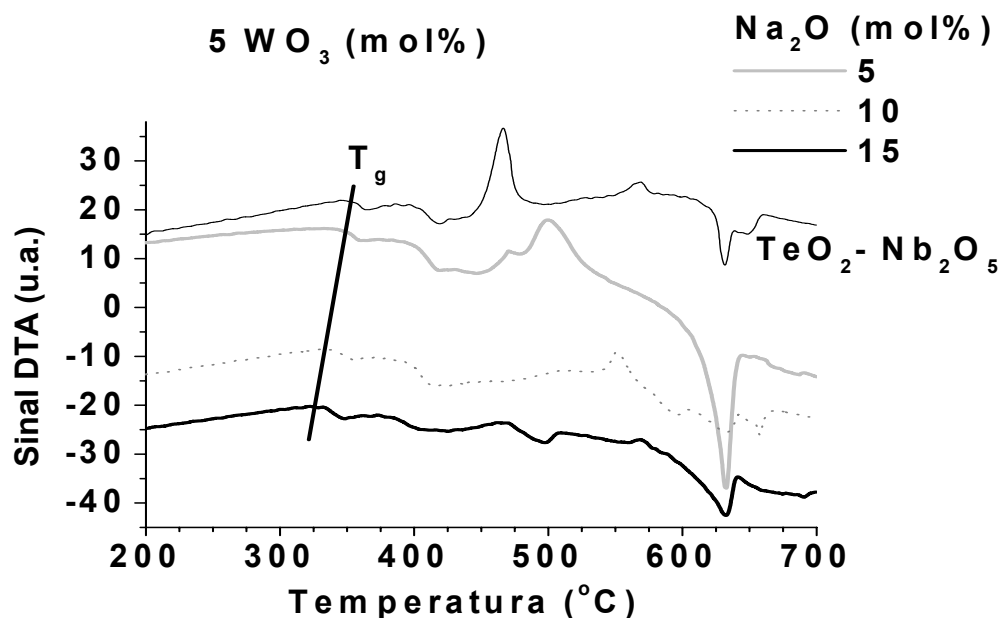


Fig. 75 Termogramas DTA das amostras $(100-x)TeO_2-5WO_3-xNa_2O$. $x = 5, 10, 15$.

Para concentrações de Na_2O acima de 15mol% começa aparecer próximo da temperatura de transição vítrea, outro pico de cristalização, o qual é influenciado pelo aumento excessivo de Na_2O . Na figura 76 mostramos os termogramas dos sistemas vítreos onde se manteve a concentração de WO_3 em 10mol% e variou-se a concentração de Na_2O , entre 5 e 20mol%.

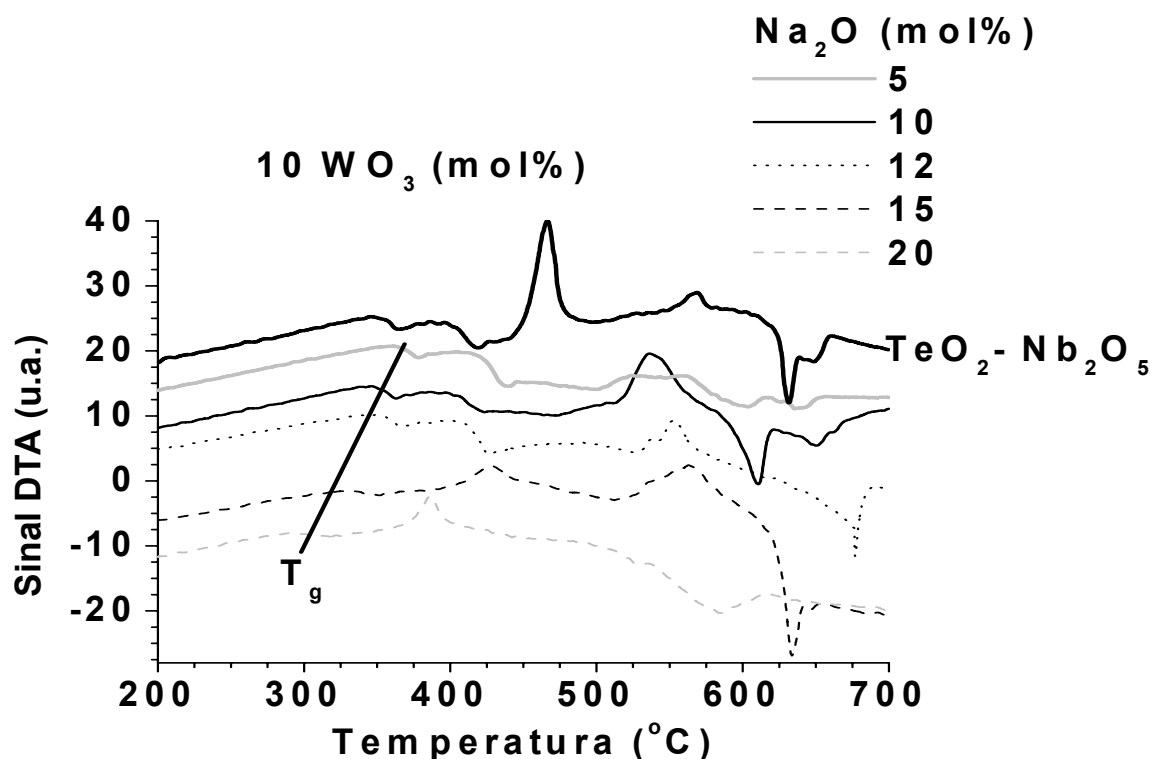


Fig. 76 Termogramas DTA das amostras $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$. $x = 5, 10, 12, 15, 20$.

O comportamento de ambos os picos descritos, para o caso da amostra $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, é similar ao caso de amostras TWNaNb contendo 5mol% de WO_3 , onde se observa que os dois picos se aproximam para formar somente um pico e que este conjunto se desloca para direita para finalmente aumentar a estabilidade térmica. Similarmente para concentrações de Na_2O entre 5 e 12mol% a estabilidade térmica aumenta e para concentrações de Na_2O acima de 15mol% começa aparecer próximo da temperatura de transição vítrea outro pico de cristalização, tal como se observa na figura 76, para o caso das amostras contendo uma quantidade fixa de WO_3 em 10mol%.

Na figura 77 mostramos os termogramas dos sistemas vítreos onde se manteve a concentração de WO_3 em 15mol% e variou-se a concentração de Na_2O , entre 5 e 20mol%.

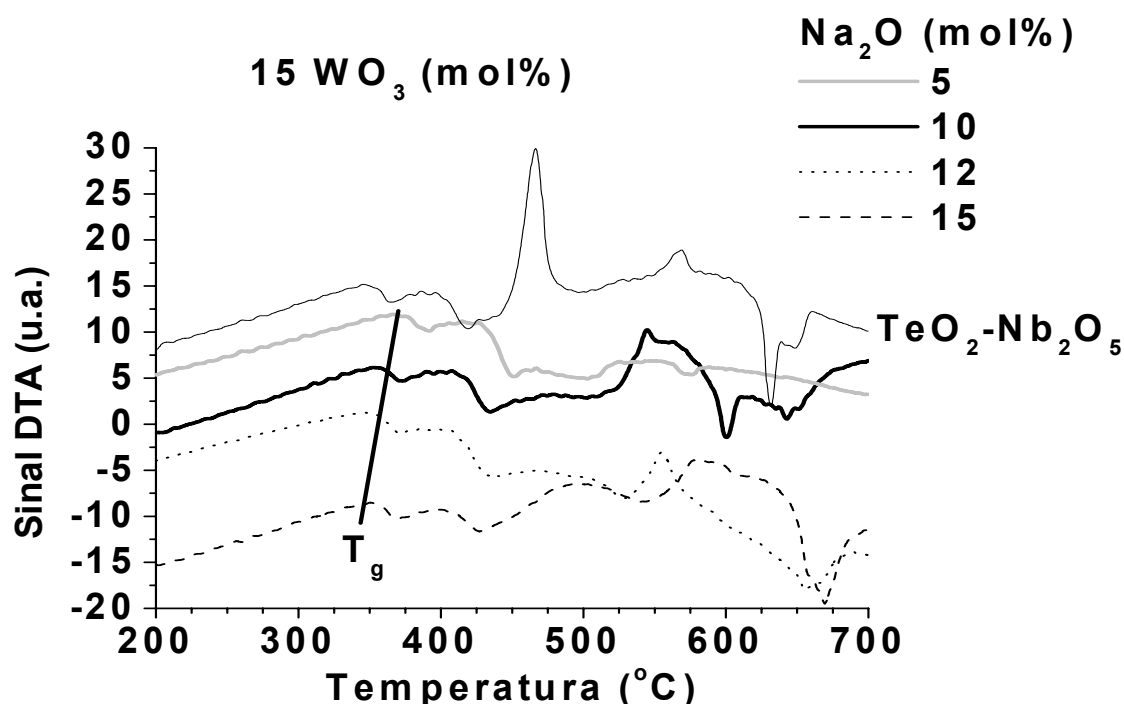


Fig. 77 Termogramas DTA das amostras $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$. $x= 5, 10, 12, 15$.

Similar às amostras TWNaNb com concentrações de 5 e 10 mol% de WO_3 , a estabilidade térmica das amostras TWNaNb com 15 mol% de WO_3 , aumenta para as concentrações de Na_2O entre 5 e 12 mol% e para as concentrações de Na_2O acima de 15 mol% começa aparecer próximo da temperatura de transição vítrea outro pico de cristalização que abrange uma faixa de temperatura grande.

Para os três casos de composições de WO_3 apresentados nas figuras 75, 76 e 77, observa-se que a temperatura de transição vítrea sempre diminui à medida que aumenta a concentração de Na_2O entre 5 e 20 mol%, mas a estabilidade térmica aumenta para as concentrações de Na_2O entre 5 e 12 mol% e diminui para maiores concentrações.

Quando se compara as amostras $85\text{TeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{WO}_3$ (mol%) e $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}15\text{WO}_3$ (mol%) com a amostra $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, observa-se que o T_g desta última é menor. Isto é devido ao incremento de uma quantidade de WO_3 ter uma tendência de aumentar o T_g , similar ao caso das amostras vítreas binárias $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$.

4.1-2 Termogramas da análise termo-mecânica (TMA)

Amostras TeO₂-WO₃ (TW)

A importância dos termogramas da análise termo-mecânica (TMA) consiste em proporcionar parâmetros termodinâmicos que caracterizam uma matriz vítrea. Estes parâmetros são: o coeficiente de expansão térmica (α), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_d). Na figura 78 mostra-se o termograma de TMA de uma amostra binária 65TeO₂-35WO₃ (mol%). A espessura inicial da amostra na temperatura de ambiente foi de $L_0 = 2,205\text{mm}$ e usando a

expressão $\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$, podemos calcular o coeficiente de expansão térmica da amostra.

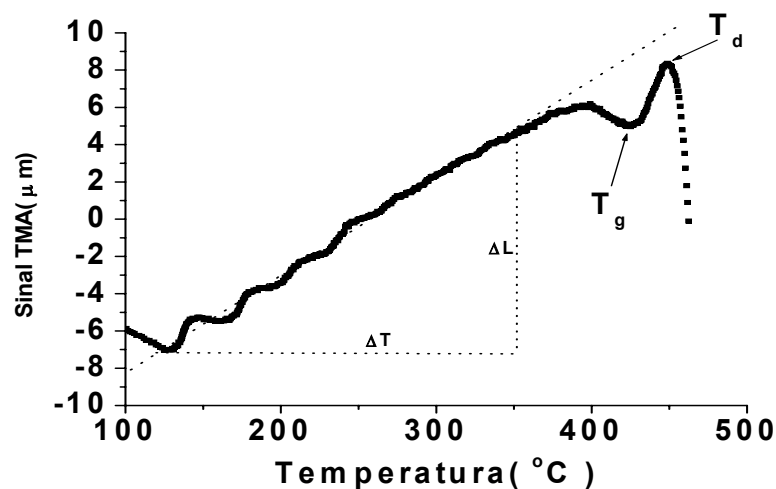


Fig. 78 Expansão térmica do vidro telurito 65TeO₂-35WO₃ (mol%)

Foram realizadas medidas do coeficiente de expansão térmica das amostras binárias, em função da composição de WO₃, e os resultados são apresentados na figura 79. O coeficiente de expansão térmica tem comportamento decrescente na medida em que aumenta a concentração de WO₃.

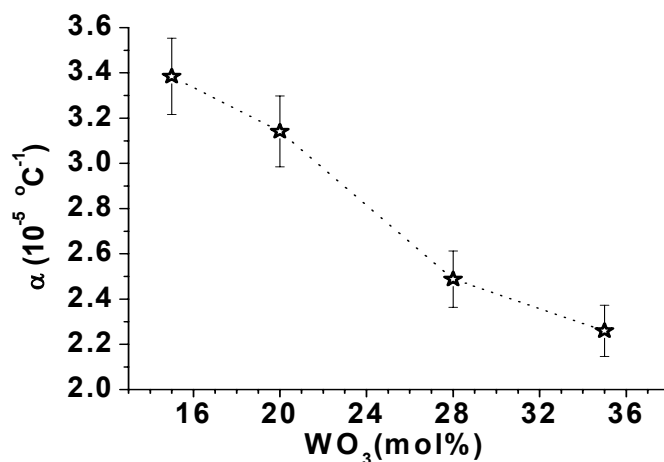


Fig. 79 Coeficiente de expansão térmica das amostras binárias TW em função de WO₃.

Este comportamento indica que sistemas binários com alta quantidade de WO₃ na composição têm maior dureza mecânica comparado com os sistemas vítreos com pouca quantidade de WO₃. Se observarmos o comportamento da temperatura de transição vítrea destas amostras binárias, vemos que a temperatura de transição vítrea aumenta à medida que aumenta a concentração de WO₃, o qual é inversamente proporcional à diminuição do coeficiente de expansão térmica.

Sistemas vítreos com valor de T_g baixo serão considerados sistemas frágeis comparados com aqueles que têm um T_g alto, os quais são considerados mecanicamente sistemas vítreos relativamente de alta dureza.

Isto é observado em sistemas vítreos contendo Na₂O, tais como aqueles dos sistemas quaternários das figuras 75, 76 e 77, os quais mostram um comportamento decrescente do T_g com um aumento de Na₂O na matriz.

4.2 Estruturas Cristalinas

4.2-1 Estruturas cristalinas em Vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

4.2-1.1 Amostras vítreas feitas em cadinhos de alumina

As imagens mostradas na figura 80 correspondem às estruturas cristalinas em vidros teluritos que se formaram naturalmente quando as amostras foram resfriadas rapidamente sobre uma placa de aço e foram observadas através de um microscópio óptico adaptado com uma câmera CCD. A figura 80- (a) corresponde a uma estrutura cristalina da amostra vítrea cuja composição foi de $100\text{TeO}_2(\text{mol}\%)\text{-}50\text{kppmNb}_2\text{O}_5$ (%peso).

A imagem na figura 80- (b) representa outra estrutura cristalina para uma composição de $68\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3\text{-}12\text{Na}_2\text{O}\text{-}50000\text{ppmNb}_2\text{O}_5$.

As imagens nas figuras 80- (b) e 80- (c) correspondem à mesma estrutura cristalina da figura 80- (b) que tem sido visto com uma maior resolução do microscópio óptico assim como em diferentes posições da amostra. As imagens das figuras (e1), (e2), (e3) e (e4) correspondem a uma mesma estrutura cristalina de uma amostra com a composição de $73\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3\text{-}12\text{Na}_2\text{O}(\text{mol}\%)\text{-}50000\text{ppmNb}_2\text{O}_5$ (%peso).

As imagens das figuras em (e) foram observadas em diferentes posições da amostras e como podemos ver, corresponde a posições diferentes (ou vista desde ângulos diferentes) de uma mesma estrutura cristalina tipo octaedro. Comparando as estruturas das imagens em (a), (b) e (e) podemos observar que a forma dos cristais é relacionada principalmente com as composições de WO_3 e Na_2O . Na imagem da figura 80-(a) é do tipo estriada, por outro lado nas figuras 80- (b) e (e) é do tipo octaedro. Para ter uma noção mais clara do assunto decidimos fabricar uma amostra com uma composição $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{WO}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}50000\text{ppmNb}_2\text{O}_5$, a qual é de baixa quantidade de WO_3 e nesta amostra observa-se que a estrutura cristalina é similar ao do tipo octaedro.

Logo, quem determina o tipo de estrutura cristalina para as amostras anteriormente descritas é basicamente a composição de Na_2O . Esta afirmação poderia estar relacionada com o fato de que o Na^+ tem maior raio iônico do que W^{6+} , W^{4+} , Nb^{5+} , Te^{4+} e Te^{6+} .

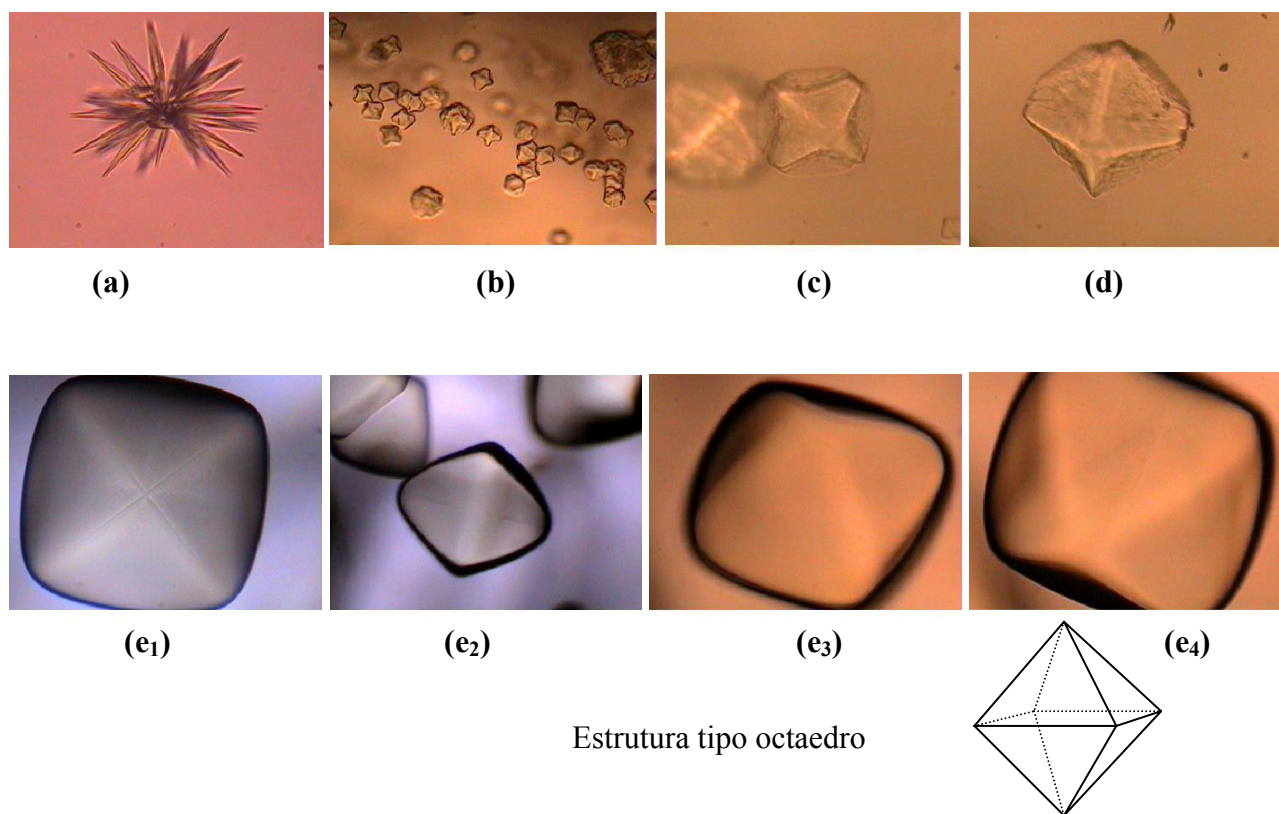


Fig. 80 Estruturas cristalinas nas amostras vítreas quaternárias TWNaNb

4.2-1.2 Amostras vítreas feitas em cadinho de Platina (Pt)

As imagens mostradas na figura 81 correspondem às estruturas cristalinas em vidros teluritos que se formaram naturalmente quando as amostras foram resfriadas rapidamente sobre uma placa de aço. Neste caso as amostras foram fundidas em um cadinho de Platina e num forno de indução. As figuras 81- (f1), (f2) correspondem às imagens vistas em posições diferentes da amostra vítrea cuja composição foi de $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}8\text{Na}_2\text{O-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%). A imagem na figura 81- (g) representa outra estrutura cristalina para uma composição de $74\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%). A imagem na figura 81- (h) representa outra estrutura cristalina para uma composição de $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%)- (90000ppm) Nb_2O_5 (%peso) qual é equivalente a uma composição de $66\text{TeO}_2\text{-}18\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}9\text{Nb}_2\text{O}_5$. A imagem na figura 81- (i) representa outra estrutura cristalina para uma composição de $68\text{TeO}_2\text{-}12\text{WO}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%). A imagem na figura 81- (j) representa outra estrutura cristalina para uma composição de $65\text{TeO}_2\text{-}17\text{WO}_3\text{-}11\text{Na}_2\text{O-}7\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%).

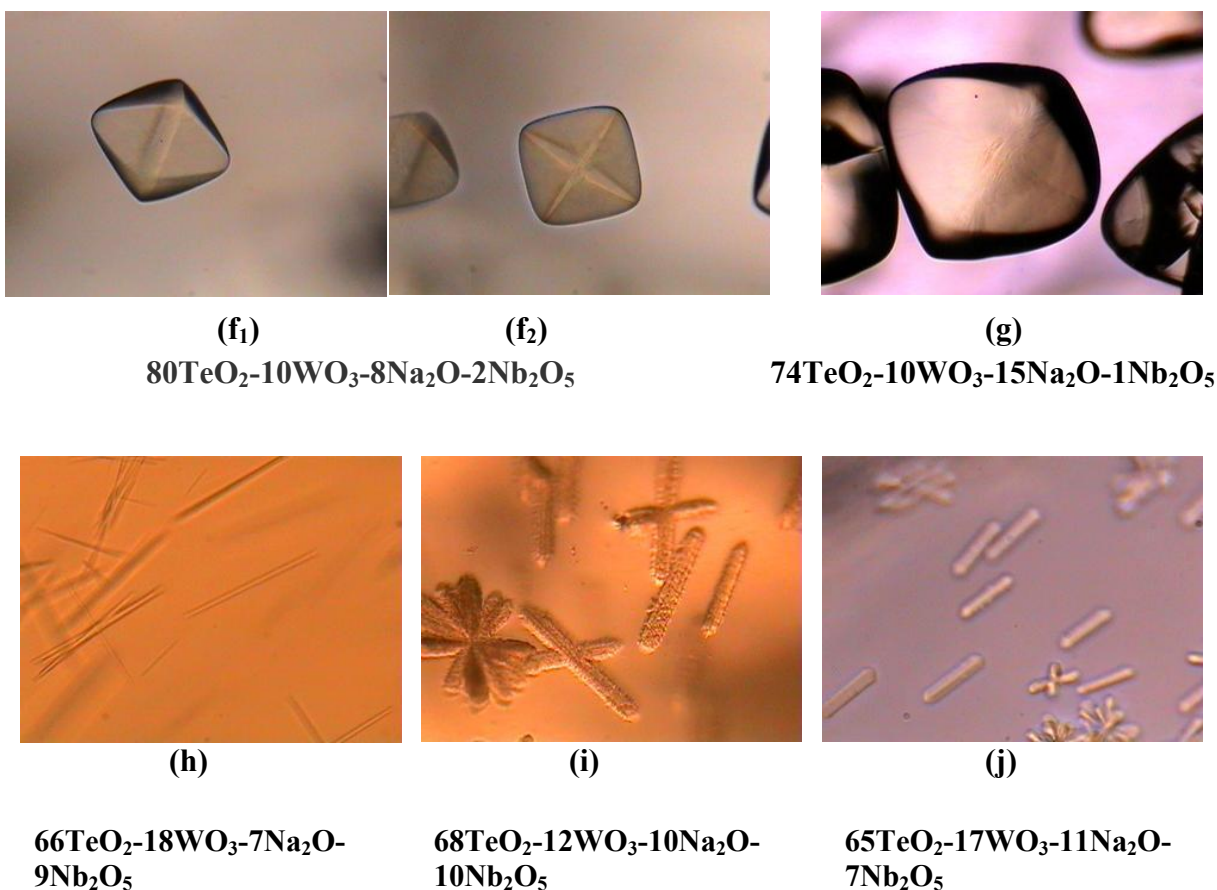


Fig. 81 Estruturas cristalinas das diversas amostras vítreas quaternárias TWNaNb.

Nas figuras 81-(f) e (g) observam-se que as estruturas cristalinas são do tipo octaédrico, o que poderia estar relacionado basicamente pela proporção das quantidades de Na₂O e Nb₂O₅ na matriz. A quantidade de Nb₂O₅ nestas matrizes é inferior à quantidade de Na₂O, além disso, o raio iônico de Na⁺ é maior que Nb⁵⁺, o qual finalmente determina a estrutura cristalina do tipo octaédrico que prevalecerá na matriz. Para concentrações de Nb₂O₅ acima de 7mol% na matriz, observa-se que a estrutura cristalina do tipo octaédrico passa para o tipo tubular, devido aos íons de Nb⁵⁺ terem o segundo maior raio iônico (0,7) depois dos íons de Na⁺ (0,95). Nas estruturas cristalinas das figuras 81-(i), (j) observa-se que as estruturas tubulares têm terminações do tipo octaédrico influenciadas pela quantidade de Na₂O em comparação com o que tem pouca quantidade de Na₂O, tal como a imagem da figura 81-(h) que não tem terminação octaédrica.



Fig. 82 Imagem de uma estrutura cristalina similar às imagens das figuras 81-(i) e (j), obtidas com maior aumento na resolução do microscópio óptico.

Na figura 82 mostra-se a imagem de uma estrutura cristalina que corresponde às composições de $68\text{TeO}_2\text{-}12\text{WO}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%) e $65\text{TeO}_2\text{-}17\text{WO}_3\text{-}11\text{Na}_2\text{O-}7\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%), obtida com uma maior resolução do microscópio óptico.

Nesta mesma figura observa-se que em ambos extremos da estrutura tubular existe uma estrutura do tipo octaédrico e a parede da estrutura tubular não é lisa, estes fatos poderiam ser influenciados pelo aumento em composição de Na_2O na matriz.

Logo, podemos concluir que uma quantidade excessiva de Na_2O poderia gerar uma estrutura do tipo octaédrico, assim como uma quantidade excessiva de Nb_2O_5 na matriz poderia gerar estruturas cristalinas tubulares.

4.3 Índice de refração linear (n) e densidade (ρ)

4.3-1 Amostras binárias $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ (TW)

Os índices de refração das amostras vítreas binárias em função da composição de WO_3 , para dois diferentes tempos de fusão e comprimentos de onda, são mostradas na figura 83. Os índices de refração que pertencem ao grupo (a) foram obtidos para um tempo de fusão de 30 min e os índices que pertencem ao grupo (b) foram obtidos para um tempo de fusão de 120 min.

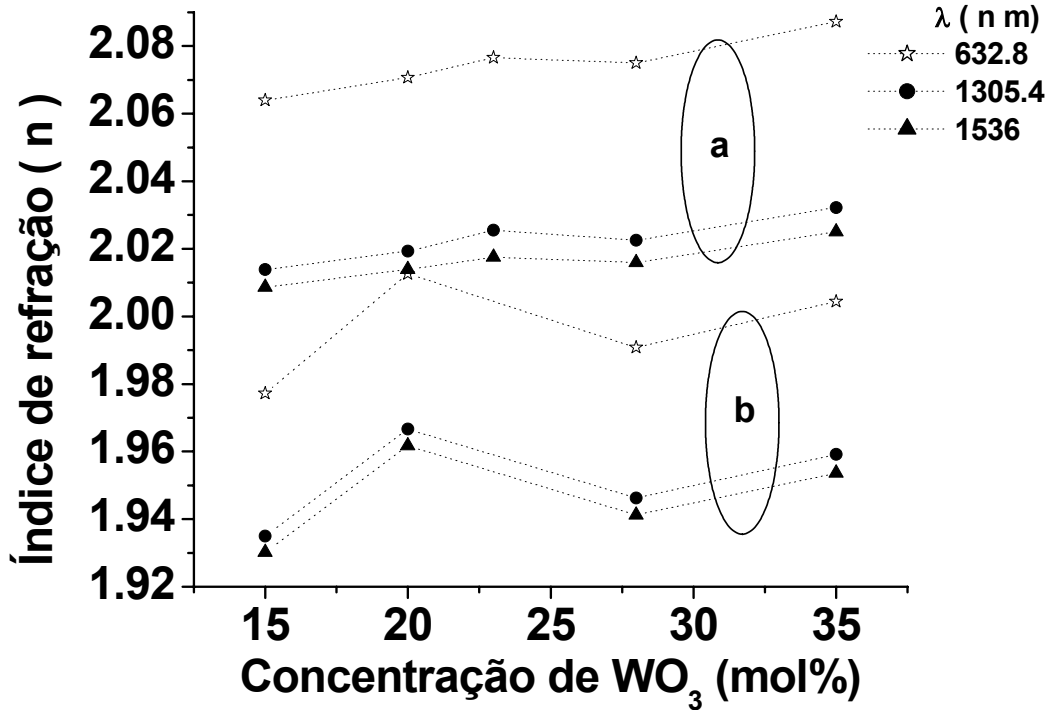


Fig. 83 Índices de refração das amostras vítreas binárias TW

A partir das medias de índice de refração em função do comprimento de onda, podemos considerar que os valores de índice de refração estão mais próximos de uma das frequências de ressonância, motivo pelo qual podemos considerar a função de ajuste somente com uma frequência de ressonância. Essa tendência do índice de refração é dada pela equação de Sellmeier com dois parâmetros “A” e “B”, tal como se observa na equação 24.

$$n(\lambda) = \left(1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B^2}\right)^{1/2} \quad (24)$$

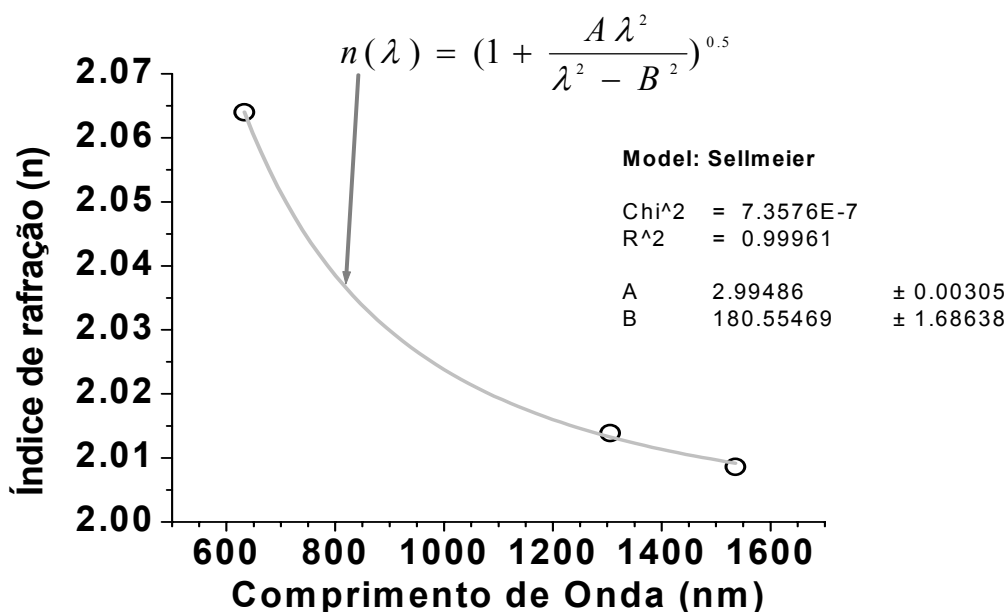


Fig. 84 O índice de refração do vidro telurito 85TeO₂-15WO₃ que pertence ao grupo (a) da figura 83

Os parâmetros de Sellmeier são obtidos a partir do ajuste da equação 24 com os dados de índice de refração obtidos experimentalmente. Na figura 84 mostram-se os dados experimentais de índice de refração para três valores de comprimento de onda e estes dados são ajustados mediante a equação 24 obtendo como resultados parâmetros de Sellmeier com os valores de **A**=2,995 e **B**=180,6 nm. O parâmetro “**A**” está relacionado com a densidade do material e o parâmetro “**B**” está relacionado com a frequência de ressonância.

Medidas de densidade das amostras vítreas binárias foram feitas em função da concentração de WO₃ para verificar a relação entre a densidade e o parâmetro A e os resultados são mostrados na figura 85-(a). Nas medidas da densidade observa-se que existe uma região de imiscibilidade (densidade com um comportamento de concavidade positiva em função de concentração de WO₃), a qual está marcada com uma circunferência pontilhada.

Comparando as medidas de densidade com as medidas experimentais de índice de refração, tal como se mostra na figura 85-(b), observa-se que ambos têm um comportamento similar para os diferentes comprimentos de onda.

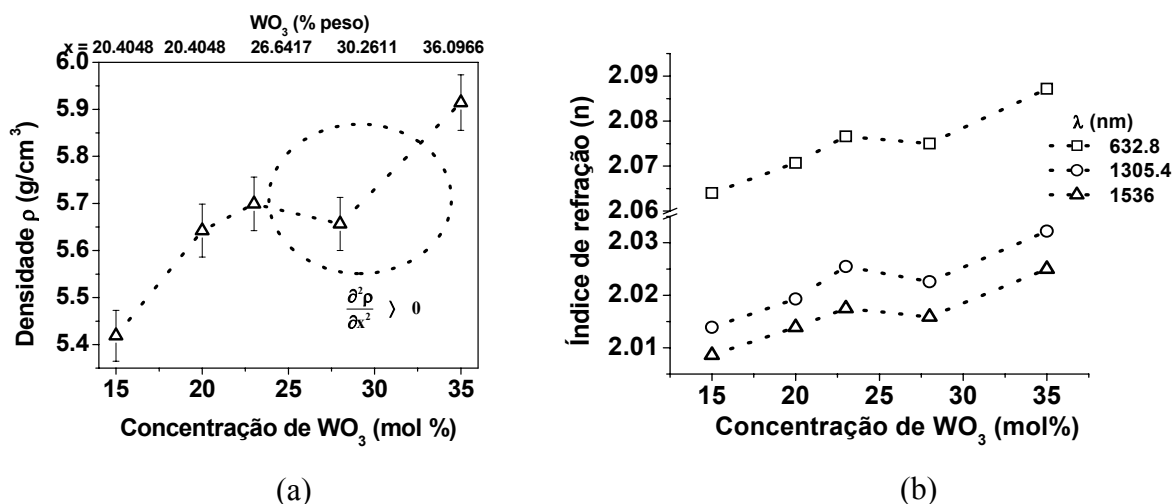


Fig. 85 Medidas experimentais de densidade e índice de refração numa amostra binária, TW.

O parâmetro “A” de Sellmeier, para as amostras com diferentes concentrações de WO₃, foi obtido usando a equação 24 e os resultados são mostrados no eixo esquerdo das ordenadas da figura 86-(a). Resultados do parâmetro $B = \lambda_0$ que se relaciona com o comprimento de onda de ressonância (λ_0) ou frequência de ressonância de plasma, são mostrados no eixo direito das ordenadas da figura 86-(a).

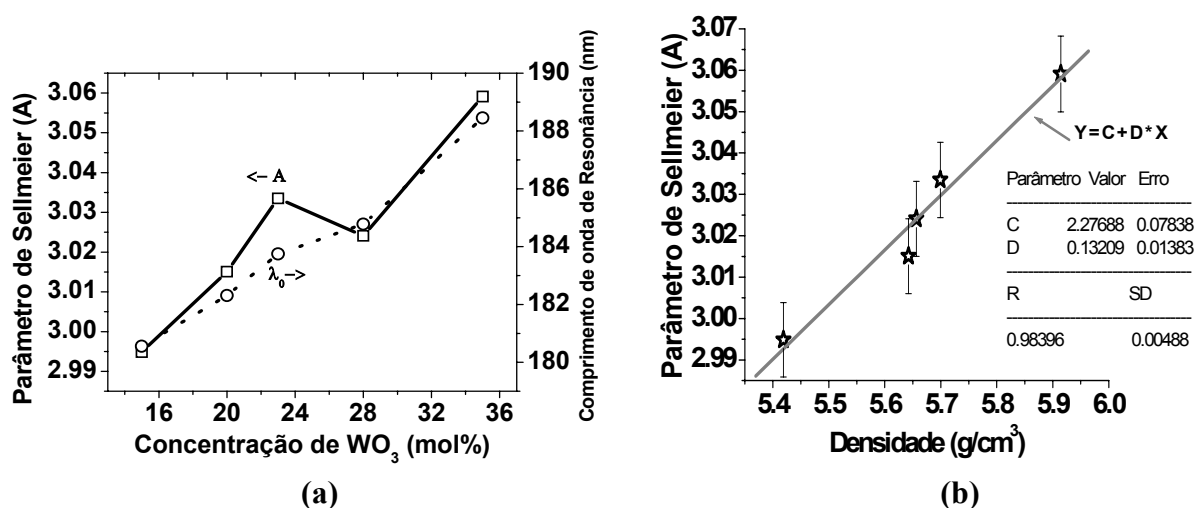


Fig. 86 Parâmetros de Sellmeier e densidade das amostras binárias TeO₂-WO₃.

Na figura 86-(b) mostra-se o comportamento linear entre a densidade e o parâmetro “A” de Sellmeier para as amostras binárias TW. Este último resultado permite relacionar o índice de

refração e a densidade como quantidades que têm comportamentos similares em função da concentração de WO_3 .

4.3-2 Amostras $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ (TWNbNb)

Na figura 87-(a) mostra-se as medidas do índice de refração de amostras vítreas quaternárias para três diferentes concentrações de WO_3 (5, 10 e 15mol%) em função da concentração de Na_2O entre 5 e 15mol%. Na figura 87-(b) mostram-se resultados experimentais das densidades das amostras vítreas quaternárias para três diferentes concentrações de WO_3 (5, 10 e 15mol%) em função das concentrações de Na_2O entre 5 e 15mol%.

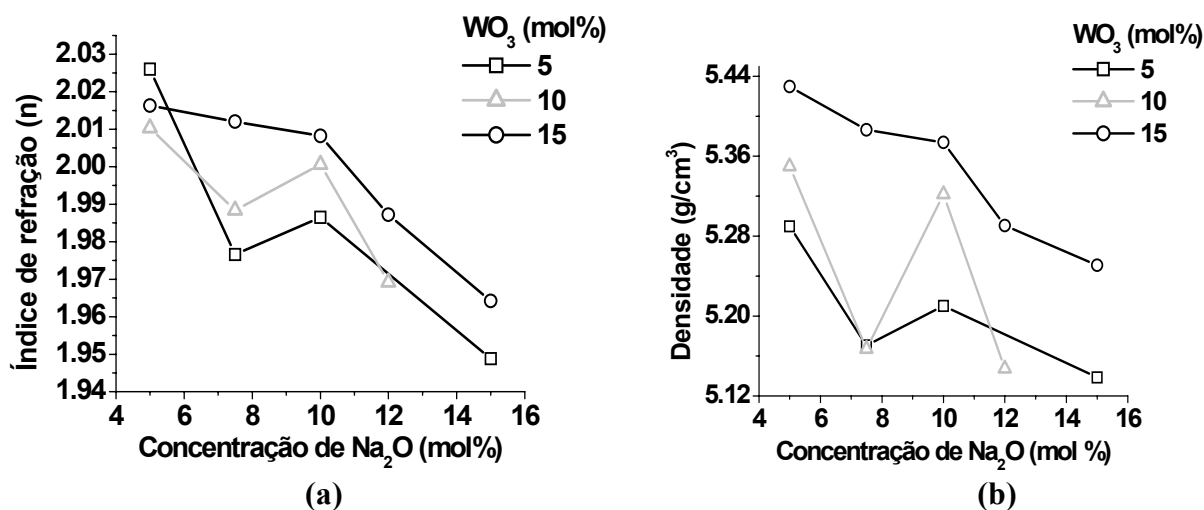


Fig. 87 Índice de refração e densidade em função da concentração de Na_2O .

Observa-se que em ambos gráficos o índice de refração e a densidade, para as diferentes concentrações de WO_3 , têm um comportamento similar na medida em que aumenta a concentração de Na_2O na matriz vítrea. O comportamento linear entre o índice de refração e a densidade, similar ao comportamento observado em sistemas binários, são observados também nestas medidas experimentais para as diversas matrizes vítreas dos sistemas quaternários. Observam-se nestes gráficos que as densidades e os índices de refração das amostras com maior conteúdo de WO_3 são sempre maiores que das amostras com menor conteúdo de WO_3 .

Os valores da densidade e do índice de refração em função das concentrações de Na_2O em média diminuem, é isto poderia indicar que a qualidade óptica, das amostras vítreas, aumenta na medida em que aumenta a concentração de Na_2O .

4.3-3 Influência do Nb_2O_5 no índice de refração das matrizes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ (TWNbNb)

Na figura 88-(a) mostra-se medidas de índice de refração das amostras vítreas quaternárias em função do aumento de concentração de Nb_2O_5 para três comprimentos de onda. Nesta figura se observa que para uma concentração de 5000ppm de Nb_2O_5 (%peso) o índice de refração diminui comparado com a amostra sem conteúdo algum de Nb_2O_5 , isto é, comparado com o índice de refração da amostra $75\text{TeO}_2\text{-}18\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}$ e para concentrações de Nb_2O_5 acima de 5000ppm o índice de refração do vidro aumenta. Na figura 88-(b) mostram-se medidas do índice de refração para as amostras vítreas dopadas com íons de Er^{3+} , isto é, valores dos índices de refração das amostras vítreas $75\text{TeO}_2\text{-}18\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}$ (mol%)-5000ppm (Er_2O_3) em função da concentração de Nb_2O_5 .

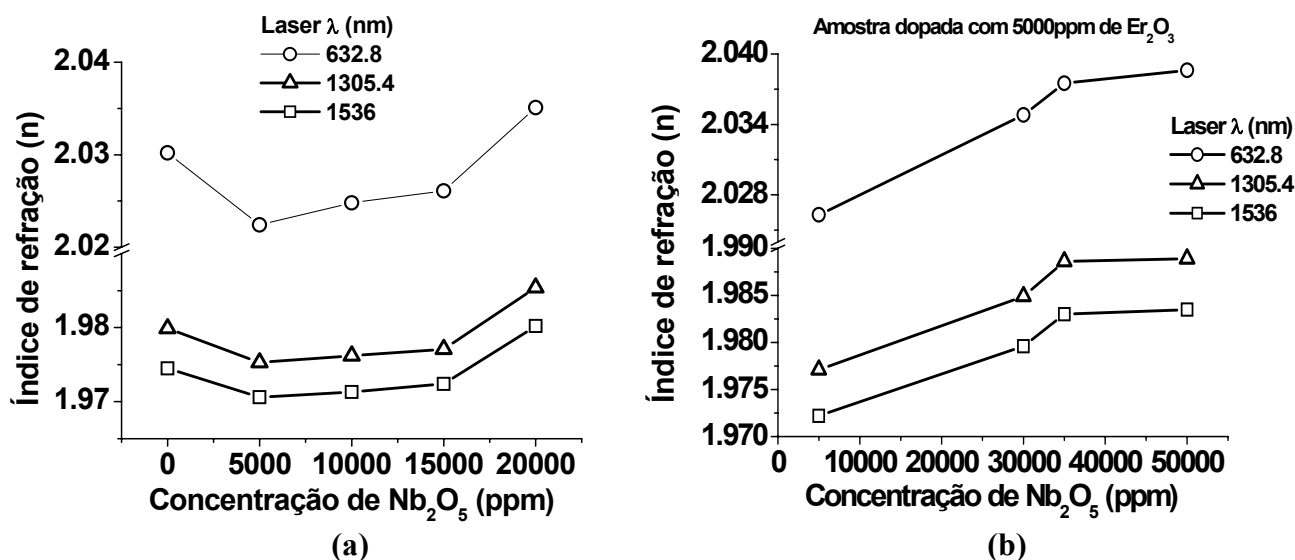


Fig. 88 Índice de refração das amostras vítreas quaternárias em função da concentração de Nb_2O_5 .

Na figura 88-(b) observa-se que apesar das amostras terem uma quantidade adicional de Er_2O_3 , o valor do índice de refração aumenta à medida que aumenta a concentração de Nb_2O_5 . Este resultado é muito importante devido ao Nb_2O_5 ser usado como modificador de índice de refração e na hora de fabricar uma fibra de vidro telurito, o núcleo da fibra tem que ser dopado com uma maior concentração de Nb_2O_5 , comparado com a casca. A casca há de ter a menor concentração de Nb_2O_5 .

4.4 Espectroscopia Raman

4.4-1 Amostras binárias $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ (TW)

Na figura 89 mostra-se o espectro Raman das amostras vítreas binárias para quatro diferentes concentrações de WO_3 . O incremento na concentração de WO_3 se reflete diretamente na proporção das intensidades das bandas, nos espectros Raman. A banda em 935 cm^{-1} está associada com as vibrações das ligações **W=O** que corresponde às unidades estruturais WO_6 do tipo octaedro e o aumento na intensidade Raman desta banda é proporcional ao aumento em concentração de WO_3 .

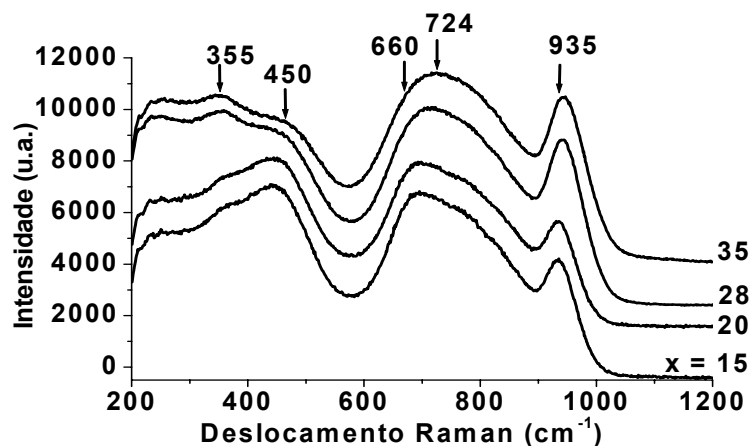


Fig. 89 Espectros Raman das amostras binárias TW em função da concentração de WO_3 .

A banda ao redor de 660 cm^{-1} está relacionada com as vibrações anti-simétricas das ligações Te-O-Te, das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} que como se observa nos espectros, diminui de intensidade à medida que aumenta a concentração de WO_3 . A intensidade ao redor de 724 cm^{-1} está relacionada com as vibrações Te-O⁻, Te=O das unidades estruturais TeO_3 , TeO_{3+1} e como se observa nos espectros Raman a intensidade desta banda aumenta quando aumenta a concentração de WO_3 . A banda em 450 cm^{-1} está relacionada com as vibrações simétricas das ligações Te-O-Te, que são formadas ao compartilhar os vértices das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 . A intensidade em 450 cm^{-1} mostra uma diminuição, a qual sugere uma redução das ligações Te-O-Te e a formação das ligações W-O-Te, W-O-W, os quais são devidos ao aumento na concentração de WO_3 nos sistemas vítreos binários. A banda em 355 cm^{-1} indica presença de clusters que são formados de unidades estruturais WO_6 do tipo octaedro, que compartilham os vértices, e os quais aumentam nesses vidros binários devido ao aumento da concentração de WO_3 [38].

4.4-2 Amostras quaternárias $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ (TWNaNb)

Na figura 90 observam-se os espectros Raman das amostras vítreas TWNaNb que foram feitas num cadinho de Pt e fundidas num forno de indução. O espectro Raman da amostra $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}7\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) apresenta as bandas em 480 , 700 , e 935 cm^{-1} similar às observadas em sistemas vítreos binários $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$. Para as amostras $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}8\text{Na}_2\text{O}$, $68\text{TeO}_2\text{-}12\text{WO}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$, $65\text{TeO}_2\text{-}17\text{WO}_3\text{-}7\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}11\text{Na}_2\text{O-}5\text{kppm Er}_2\text{O}_3$, e $74\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ aparece outra banda em 1400 cm^{-1} , a qual esta associada com a presença de CO_3^{2-} .

Para a amostra $65\text{TeO}_2\text{-}17\text{WO}_3\text{-}7\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}11\text{Na}_2\text{O-}5\text{kppm Er}_2\text{O}_3$, adicionalmente às bandas de 480 , 700 , e 935 cm^{-1} descritas anteriormente, aparece outra em 2500 cm^{-1} , a qual poderia estar relacionada com as transições entre os níveis de Er^{3+} . Logo se observa também que a banda em 480 cm^{-1} modifica-se pela presença dos íons Er^{3+} , a qual também poderia ser proveniente das transições entre os níveis dos íons de Er^{3+} .

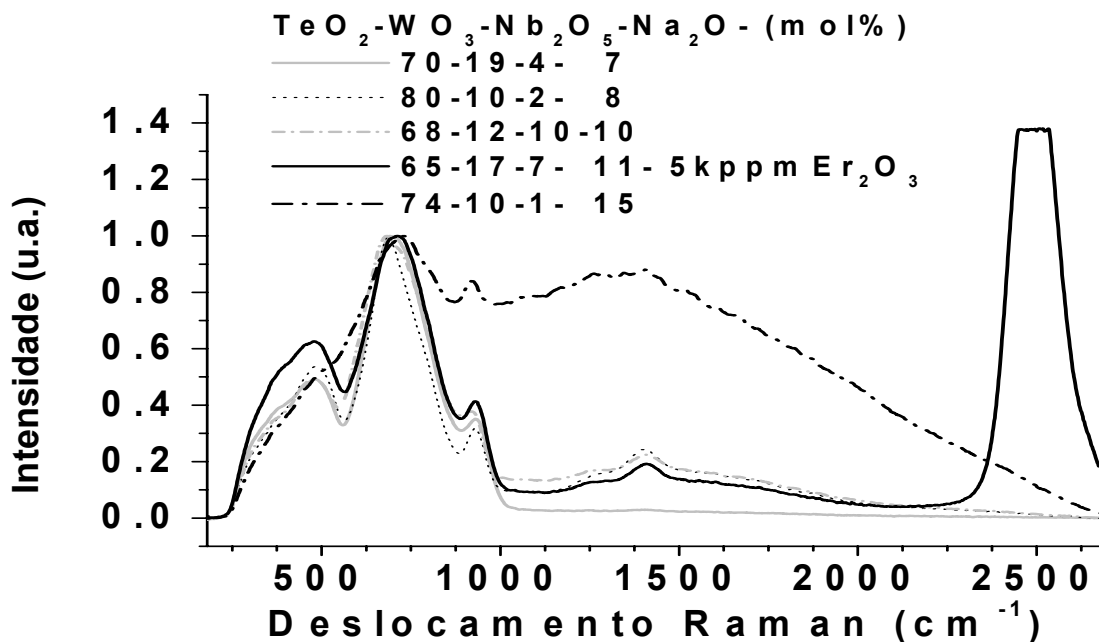


Fig. 90 Espectros Raman das amostras vítreas quaternárias TWNaNb

A banda em 1400 cm^{-1} aparece para concentrações de Na_2O acima de $8\text{mol}\%$ porque se usou, para a formação de Na_2O na matriz vítrea, como matéria prima o carbonato de sódio Na_2CO_3 e este composto tem na sua estrutura íons CO_3^{2-} . Para baixas concentrações de Na_2CO_3 , nas matrizes

vítreas, é provável que ocorra uma reação química completa com a liberação de dióxido de carbono CO_2 , para favorecer a formação de Na_2O . Quando se coloca altas concentrações de Na_2CO_3 na matriz vítrea, poderiam ocorrer reações químicas incompletas que permitiriam a presença dos íons CO_3^{2-} e como se vê nos espectros Raman da figura 90, aparecem bandas em 1400 cm^{-1} , para concentrações de Na_2O acima de 8mol% que caracterizam estes íons.

Na figura 91 mostram-se os espectros Raman de amostras que foram dopadas com íons de Er^{3+} , amostras que foram co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , assim como de uma amostra que não foi dopada com nenhum tipo de íon de terra rara.

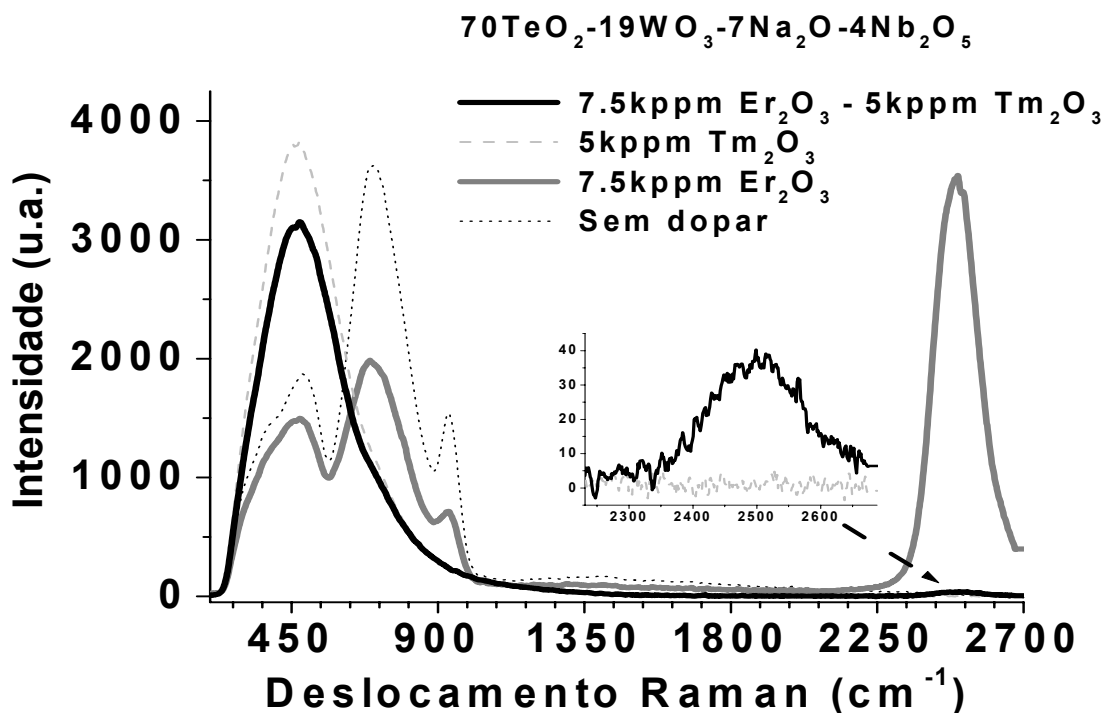


Fig. 91 Espectros Raman das amostras vítreas quaternárias dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

Para a amostra sem dopar, isto é para a amostra $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}\text{-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$, a banda do espectro Raman abrange a faixa de 200 a 1000 cm^{-1} e não se observa nenhuma banda entre 1000 e 2700 cm^{-1} . Para a amostra dopada com íons de Er^{3+} , $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}\text{-}4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}7.5\text{kppmEr}_2\text{O}_3$, observa-se adicionalmente uma banda em 2500 cm^{-1} e a proporção entre as intensidades das bandas em volta de 480 e 700 cm^{-1} diminui, quando se compara com a mostra $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O}\text{-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$, devido às transições entre os níveis dos íons de Er^{3+} .

Observa-se que para uma amostra dopada com íons de Tm^{3+} , $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{kppmTm}_2\text{O}_3$, predomina a intensidade Raman em 470 cm^{-1} , a qual é maior que as próprias intensidades Raman da matriz vítrea. Não se observaram bandas na região de 2500 cm^{-1} (curva mais clara no gráfico adjunto da figura 91), a qual sugere que a intensidade em volta de 470 cm^{-1} seja devido às transições entre os níveis de Tm^{3+} .

Finalmente, para as amostras co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}7.5\text{kppmEr}_2\text{O}_3\text{-}5\text{kppmTm}_2\text{O}_3$, predominam as intensidades Raman em 470 e 2500 cm^{-1} , devido às transições entre os níveis de Tm^{3+} e Er^{3+} respectivamente. Para a amostra co-dopada a intensidade adicional em 2500 cm^{-1} se observa, no gráfico adjunto da figura 91, como uma curva mais escura.

4.5 Espectros de Transmitância e Absorbância

Espectros de atenuação são obtidos a partir de espectros de transmitância que são diretamente obtidos com um espectrofotômetro lambda 9. Considerando simplesmente a espessura da amostra vítrea e a transmitância é possível calcular a atenuação, usando a expressão matemática dada pela equação 25.

$$\mu = - \frac{\ln(10) \log\left(\frac{T(\%)}{100\%}\right)}{L} \quad (25)$$

Onde, $T(\%) = \frac{I_t}{I_0} 100\%$ é a transmitância medido entre 0 e 100%, L é a espessura da amostra

plana em centímetros e μ é o coeficiente de atenuação óptica em cm^{-1} . Na figura 92 mostra-se, no lado esquerdo do eixo das ordenadas, o espectro de transmitância e no lado direito, o coeficiente de absorção, este último obtido usando a equação 25. Para esta amostra, o máximo valor da transmitância foi de 73% e como resultado da análise do espectro de atenuação, esta amostra apresenta uma perda de intensidade de 2 decibéis por cada centímetro (2 dB/cm). $1\text{dB} = 10 \log(100 / T\%)$

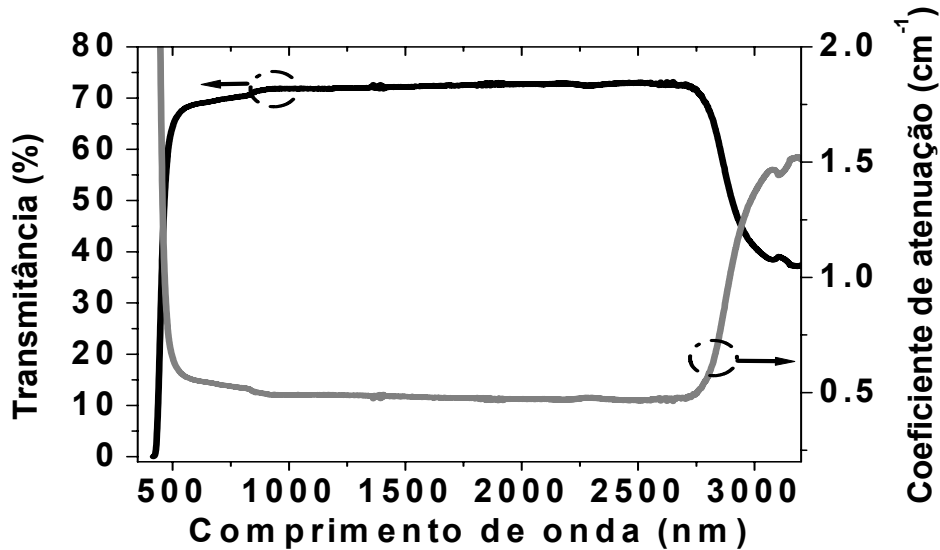


Fig. 92 Transmitância e coeficiente de atenuação da amostra vítrea $80\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}50\text{kppm Nb}_2\text{O}_5$ com 0.675cm de espessura.

4.5-1 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} na região UV-VIS-IV a partir dos espectros de transmitância

A partir dos espectros de atenuação e a concentração dos íons de Er^{3+} presentes na matriz vítrea é possível calcular a secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} ($\sigma_a(\lambda)$). Para calcular a secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} , é indispensável primeiramente calcular o coeficiente de atenuação dos íons de Er^{3+} ($\mu_{\text{Er}}(\lambda)$). Este último se consegue discriminando o coeficiente de atenuação da matriz vítrea ($\mu_m(\lambda)$) a partir do coeficiente de atenuação total ($\mu(\lambda)$) que inclui a absorção da matriz vítrea assim como dos íons de Er^{3+} , tal como se observa na figura 93. O coeficiente de absorção da matriz vítrea é ajustado com uma função do tipo apresentado na equação 26, usando os pontos fora da região de absorção dos íons de Er^{3+} , tal como se observa na figura 94.

$$\mu_m(\lambda) = y_0 + A_1 e^{-\frac{\lambda}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{\lambda}{t_2}} + A_3 e^{-\frac{\lambda}{t_3}} \quad (26)$$

Logo, o coeficiente de absorção dos íons de Er^{3+} é dado pela relação:

$\mu_{\text{Er}}(\lambda) = \mu(\lambda) - \mu_m(\lambda)$, que discrimina a absorção da matriz vítrea.

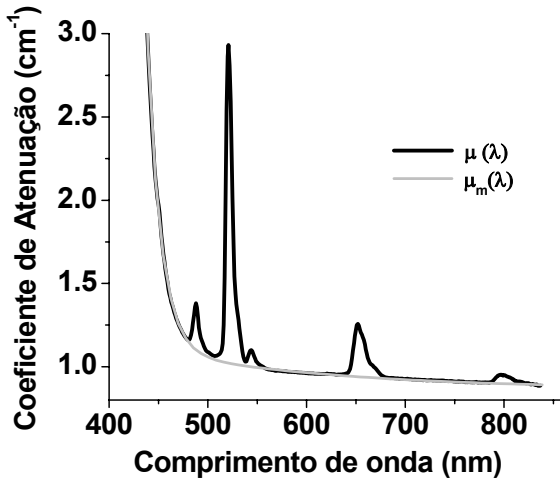


Fig. 93 Coeficiente de absorção da amostra $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{mol}\%)\text{-}2500\text{ppm Er}_2\text{O}_3$ (%peso).

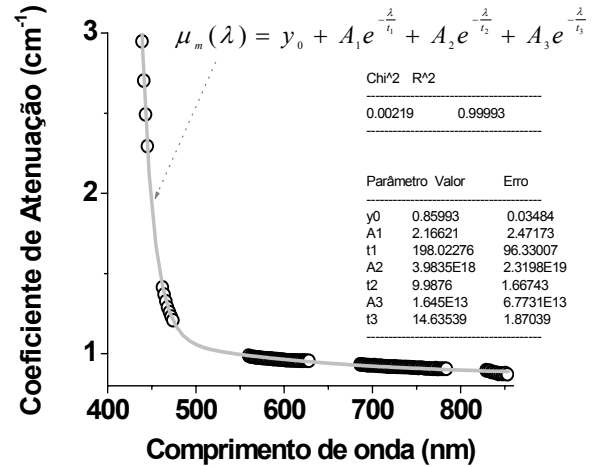


Fig. 94 Ajuste da linha de tendência do coeficiente de absorção, da matriz vítrea $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%).

As funções de ajuste da figura 94 foram consideradas do tipo exponencial decrescente, devido a esta região de absorção da matriz vítrea em função do comprimento de onda pertencer à cauda de absorção ultravioleta (UV) e este tipo de tendência se aproxima muito bem.

Uma vez discriminado o coeficiente de absorção da matriz vítrea, o seguinte passo é calcular a secção eficaz de absorção usando a equação 27.

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\mu_{Er}(\lambda)}{C}; \quad (27)$$

Onde $C = \frac{2N_a \chi \rho}{\bar{M}_T}$ é a concentração de Er^{3+} (íons/cm³), $N_a = 6,023 \times 10^{23}$ o número de Avogadro

(íons /mol), $\chi = \frac{n_{Er_2O_3}}{n_{Total}}$ a fração molar de Er_2O_3 na matriz vítrea, ρ a densidade (g/cm³), e

finalmente $\bar{M}_T$ o peso molecular total (g/mol). Nas figuras 95 e 96 são mostrados os espectros de secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} numa matriz vítrea 70TeO₂-19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ (mol%), dopado com 2500ppm de Er_2O_3 . Na tabela 10 apresentamos os dados necessários para o cálculo da secção eficaz de absorção desta amostra vítrea, considerando uma massa total igual a 63,15g para a composição química dos óxidos constituintes.

Tabela 10 Dados necessários para cálculo da concentração de íons de Er^{3+} numa matriz vítrea

$n_{Er_2O_3}$	n_{Total}	$\chi = \frac{n_{Er_2O_3}}{n_{Total}}$	$\bar{M}_T$ (g/mol)	ρ (g/cm ³)	C (íons/cm ³)
0,00039	0,3846	0,001	164,19	5,40	$4,1 \times 10^{19}$

Usando a equação 27 e os dados da tabela 10 calculamos os espectros da secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} presentes na matriz vítrea, para as diversas transições entre os níveis excitados e o fundamental $^4I_{15/2}$. Os resultados destas secções eficazes de absorção são mostrados nas figuras 95 e 96 para os comprimentos de onda que correspondem às regiões, infravermelha (IV), visível (VIS) e Ultravioleta (UV).

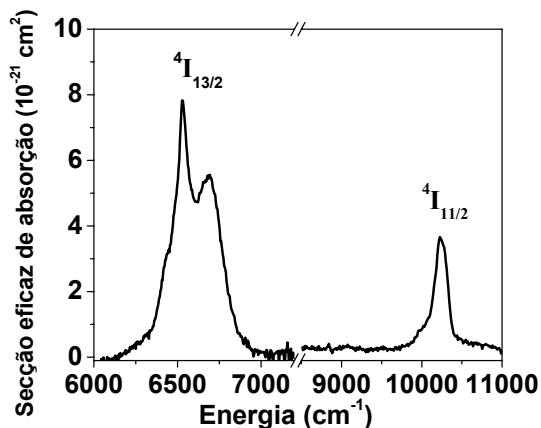


Fig. 95 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} na região IV, para uma amostra dopada com 2500ppm de Er_2O_3

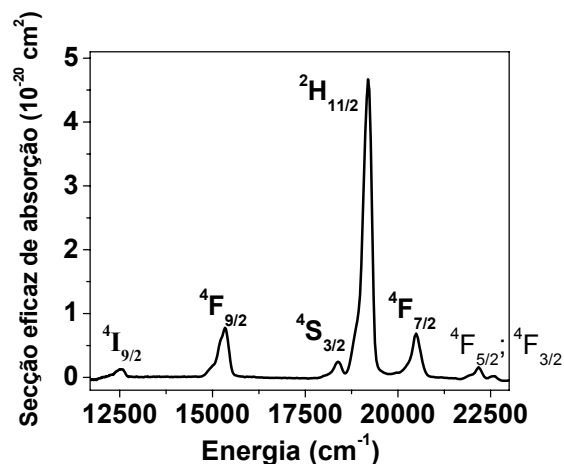


Fig. 96 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} na região UV-VIS-IV, para uma amostra dopada com 2500ppm de Er_2O_3

Os espectros de absorção mostrados nas figuras anteriores foram expressos em função de uma quantidade proporcional à energia, isto é útil devido aos cálculos que serão realizados posteriormente e especificamente com a finalidade de calcular a força do oscilador da interação dipolar-elétrica.

A conversão de comprimento de onda (unidades de nm) em uma quantidade proporcional à energia

(unidades de cm^{-1}) foi realizada usando a seguinte relação: $E(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})}$.

Está claro que a energia do fóton é expressa como $E_f = \frac{hc}{\lambda}$, onde $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ Js}$ é a constante

de Planck, e $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ a velocidade da luz no vácuo, sendo que a energia do fóton

$E_f = hcE(\text{cm}^{-1}) = 19.86 \times 10^{-24} E(\text{cm}^{-1})$ é expressa em unidades de Joule (J).

Indistintamente em espectroscopia é comum expressar espectros de absorção ou emissão em função da quantidade proporcional à energia $E(\text{cm}^{-1})$.

4.5-2 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} numa matriz de vidro telurito

4.5-2.1 Amostra binária $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ (TW)

Estudamos a influência do óxido WO_3 na secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} numa matriz binária, para uma concentração de 5000ppm de Er_2O_3 . Os resultados mostraram que não existe diferença significativa na forma da secção eficaz de absorção para as diversas concentrações de WO_3 que variam entre 15 e 28 mol%.

Na figura 97 são mostradas as secções eficazes de absorção para as concentrações de 15 e 28 mol% em amostras binárias e notamos que o campo cristalino para estas duas concentrações não afeta a largura de banda dos espectros de absorção. Podemos afirmar que os sítios para as diversas concentrações de WO_3 entre 15 e 28mol% são os mesmos, pois não existe alargamento inhomogêneo do espectro de absorção.

Nessa faixa de concentrações de WO_3 , é possível fabricar vidros teluritos com aplicações em amplificadores de grande largura de banda, sem problemas de cristalização, pois este último fator tem influência na qualidade óptica dos vidros teluritos. Estes problemas de cristalização limitam a quantidade de WO_3 na matriz vítrea binária, de forma que para concentrações de WO_3 menores que 15mol% e maiores que 28mol%, a estabilidade térmica diminui.

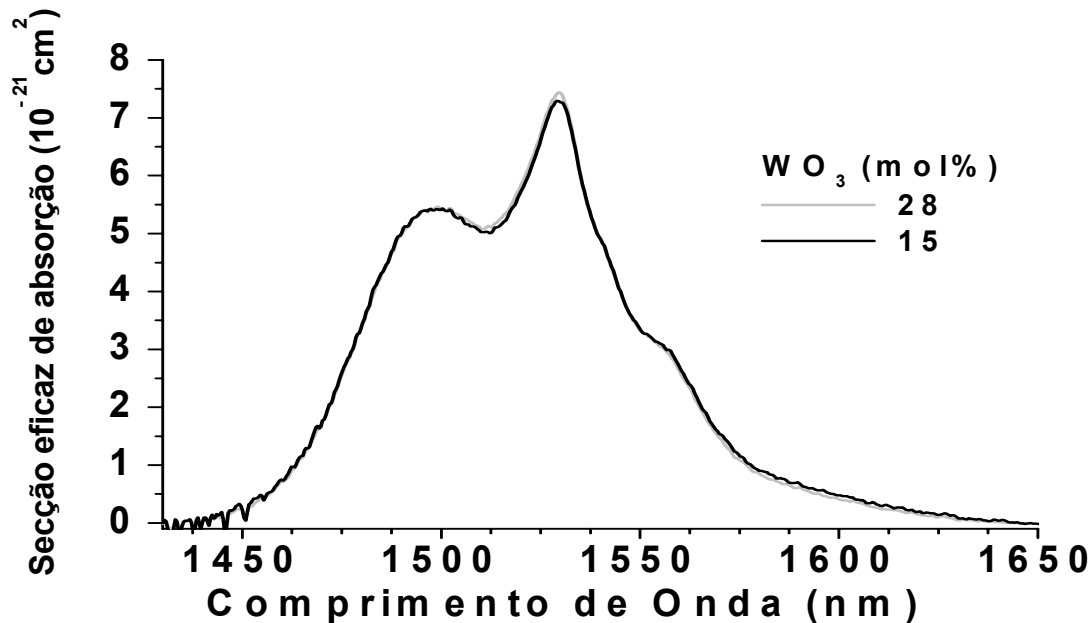


Fig. 97 Secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} nas matrizes binárias com 15 e 28mol% de WO_3 .

4.5-2.2 Amostras 70TeO₂-19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ (TWNaNb4) e 72TeO₂-28WO₃ (TW28)

As secções eficazes de absorção em duas diferentes amostras vítreas foram comparadas, com o intuito de estabelecer a influência do campo cristalino na largura de banda. Na figura 98 apresenta-se as secções eficazes para amostras vítreas 70TeO₂-19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ (mol%) e 72TeO₂-28WO₃ (mol%) e como resultado obteve-se uma largura de banda na metade do máximo valor ($\Delta\lambda_{FWHM}$) da secção eficaz de absorção igual a 64nm em ambos os casos, apenas com uma diferença de 1nm.

Da mesma forma observa-se que existe um ligeiro alargamento da banda em 1530nm para o caso dos íons de Er³⁺ na matriz binária TeO₂-WO₃ que demonstra a influência do campo cristalino própria da matriz binária sobre a secção eficaz de absorção. Outro resultado obtido é um ligeiro deslocamento do pico da banda de absorção em 1530nm que para caso da matriz TWNaNb4 fica em 1531nm (6531 cm⁻¹) e para o caso da matriz TW28 fica em 1529nm (6537 cm⁻¹). Apesar destes dois últimos resultados, a largura de banda é influenciada minimamente para as concentrações de TeO₂ em volta de 70mol% e as concentrações dos outros constituintes tais como Na₂O, WO₃, Nb₂O₅ que em conjunto somam aproximadamente 30mol%. Isto significa que o valor de $\Delta\lambda_{FWHM}$ não muda significativamente, o qual indica que o campo cristalino é principalmente ligado à concentração de TeO₂.

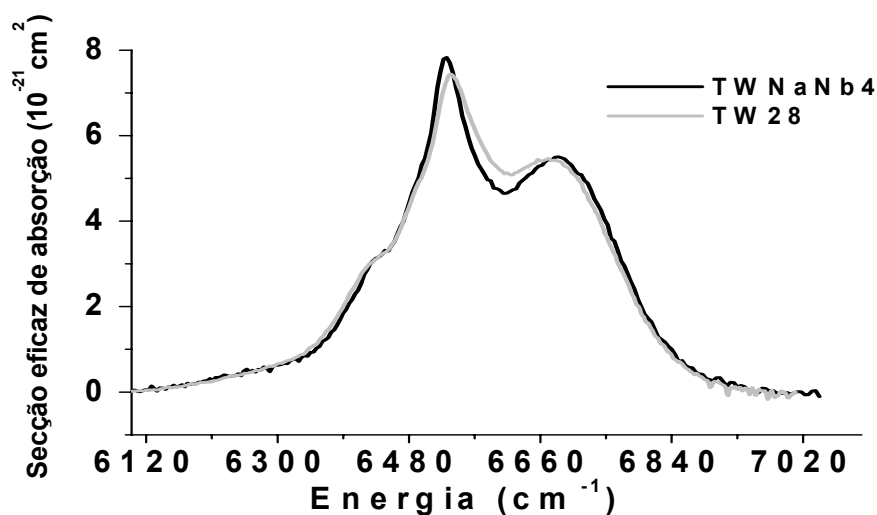


Fig. 98 Secções eficazes de absorção das amostras TWNaNb4 e TW28

Este resultado importante permite procurar matrizes vítreas com boas qualidades de transmissão óptica, isto é, uma mínima dispersão de material, assim como matrizes que não apresentem problemas de cristalização na hora de fabricar as fibras ópticas.

4.5-3 Espectros de atenuação em sistemas vítreos quaternários (TWNbNb)

Após os resultados obtidos na seção anterior, foram fabricadas amostras vítreas com diversas concentrações dos constituintes TeO_2 , WO_3 , Na_2O e adicionalmente uma quantidade fixa de Nb_2O_5 , a qual foi estabelecida em 50000ppm (peso%). O objetivo é procurar uma matriz vítrea com boa qualidade óptica. Uma forma usual de expressar qualquer composição destas matrizes vítreas é através da notação: αTeO_2 - βWO_3 - $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm) Nb_2O_5 , onde $\alpha+\beta+\gamma=100$.

Para analisar a qualidade óptica das amostras vítreas obtiveram-se espectros de transmitância e logo se derivaram a partir destes os espectros de atenuação, os quais deram uma idéia quantitativa da absorção óptica das matrizes vítreas, a qual esta relacionada com a dispersão do material.

Na figura 99 se mostra os espectros de atenuação das amostras vítreas αTeO_2 - 5WO_3 - $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm) Nb_2O_5 , com $\alpha+\gamma=100$. Observamos que a atenuação é mínima para uma concentração de Na_2O de 10mol%, logo subitamente aumenta para uma concentração de Na_2O de 15mol%.

Este aumento no espectro de atenuação, para uma concentração de 15mol% de Na_2O , é associado com o efeito de cristalização, qual foi observado nos espectros DTA. Na figura 100 se mostram os espectros de atenuação das amostras vítreas αTeO_2 - 10WO_3 - $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm) Nb_2O_5 , com $\alpha+\gamma=100$.

Observamos que a atenuação é mínima para uma concentração de Na_2O ao redor de 12mol%.

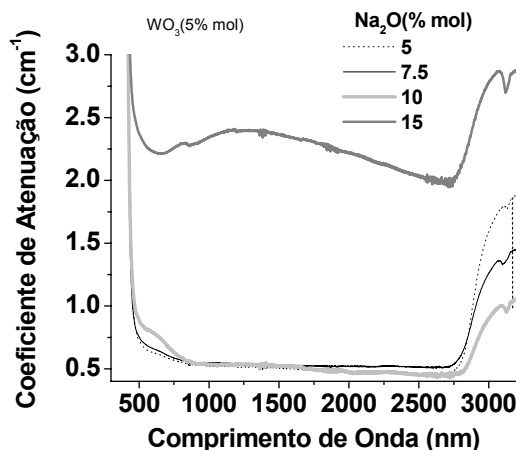


Fig. 99 Amostra vítrea αTeO_2 - 5 WO_3 -
 $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm) Nb_2O_5

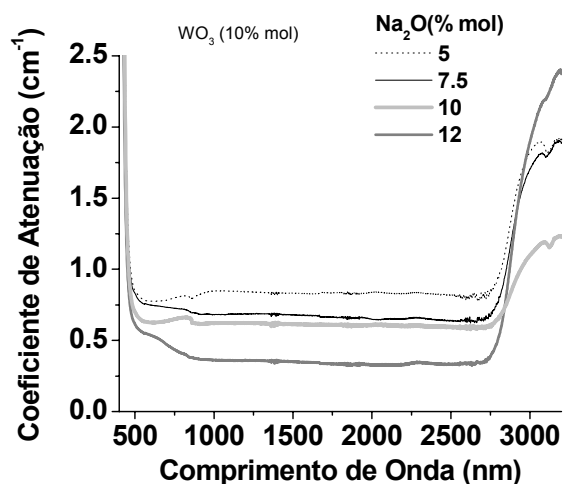


Fig. 100 Amostra vítrea αTeO_2 - 10 WO_3 -
 $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm) Nb_2O_5

Na figura 101 se mostram os espectros de atenuação das amostras vítreas αTeO_2 - 15 WO_3 - $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm) Nb_2O_5 , com $\alpha+\gamma=100$. Observamos que a atenuação é mínima para uma concentração de Na_2O em volta de 12mol% e subitamente aumenta para uma concentração de Na_2O de 15mol%, logo este aumento no espectro de atenuação é relacionado ao efeito de cristalização que é observado nos espectros DTA.

Nas três figuras mostradas anteriormente a atenuação diminui com o aumento da concentração de Na_2O até aproximadamente 12mol%, logo, aumenta para maiores concentrações, este aumento da atenuação está relacionado com o aumento do espalhamento das amostras vítreas cristalizadas. Fisicamente o efeito de cristalização é relacionado com o espalhamento, no fato de existir uma distribuição de densidade que depende da posição dos cristais formados e esta densidade que varia no espaço determina a dispersão do material [74].

De igual forma nas três figuras observa-se que a atenuação é mínima e quase constante na região infravermelha, isto é, entre 1000 e 2500nm, a qual define a janela das comunicações ópticas. Na região de comprimento de onda superior a 2700nm, aumentos significativos nos espectros de atenuação são observados nas três figuras, isto é devido à absorção dos íons OH^{-1} , que estão presentes na matriz vítrea.

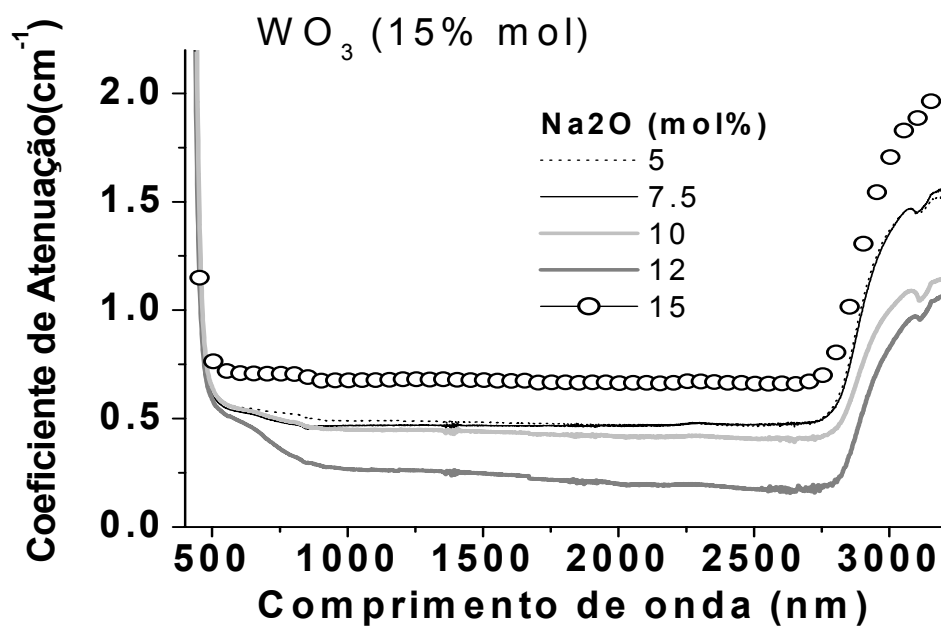


Fig. 101 Amostra vítrea αTeO_2 - 15WO₃- $\gamma\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) -(50000ppm)Nb₂O₅

Estes resultados permitem direcionar nossa pesquisa no sentido de enfocar estudos relacionados com a qualidade de formação vítrea das matrizes.

4.6 Amostras vítreas de boa qualidade

Um parâmetro que determina a qualidade vítrea de uma amostra é dado pelo número de Hraby (K_H) [75], este parâmetro térmico usa os resultados das temperaturas características obtidos dos espectros DTA. O número de Hraby é dado pela equação 28, onde as temperaturas características T_g , T_x , e T_m já foram definidas na seção anterior.

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (28)$$

Vidros teluritos que apresentam uma grande estabilidade térmica ($T_x - T_g$), assim como grande qualidade vítrea (maior número de Hraby) são os melhores candidatos para a fabricação de fibras ópticas de vidros teluritos. Vidros teluritos com valores de K_H acima de 2,3 que foram achados empiricamente, são bons para a fabricação de tubos pelo método de centrifugação. Pelo contrário vidros teluritos com valores de K_H menores a 1,0 resultaram péssimos para a fabricação de tubos pelo mesmo método devido à facilidade com que ocorre o processo de cristalização.

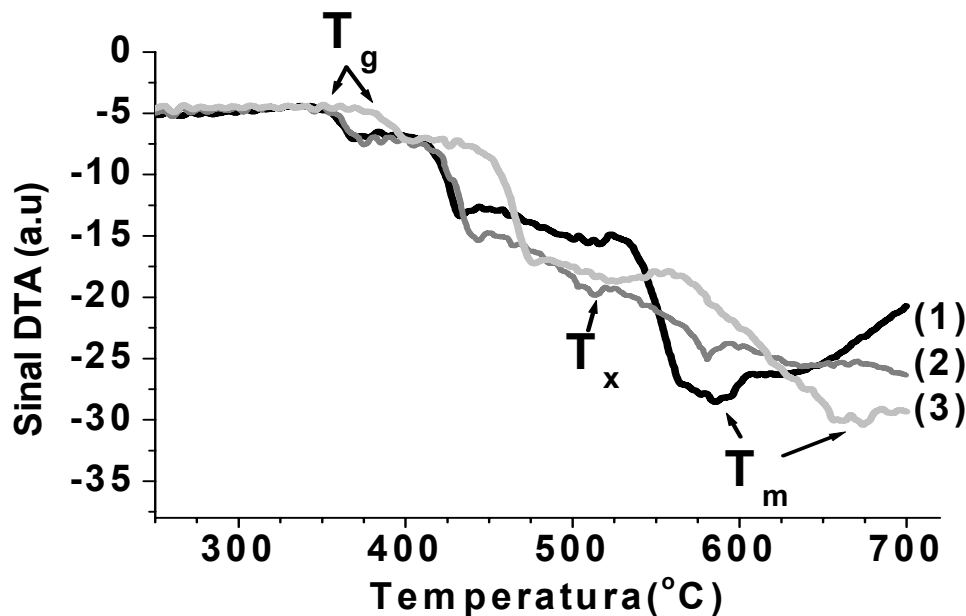


Fig. 102 Espectros DTA de amostras vítreas quaternárias TWNaNb com grande estabilidade térmica

A partir dos espectros DTA, mostrados na figura 102, foram obtidas as temperaturas características das amostras vítreas de teluritos e são mostrados na tabela 11. As amostras vítreas (1) e (2), em comparação com a amostra (3), apresentam o número de Hruby maior e estas amostras (1) e (2) são os candidatos diretos para a fabricação de tubos de vidros teluritos pelo método de centrifugação.

Tabela 11 Temperaturas características e número de Hruby das amostras vítreas quaternárias TWNaNb

Amostra	Composição (%mol)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _m (°C)	K _H
(1)	71TeO ₂ -22,5WO ₃ - 5Na ₂ O-1,5Nb ₂ O ₅	352	517	585	2,42
(2)	70TeO ₂ -19WO ₃ - 7Na ₂ O-4Nb ₂ O ₅	353	513	580	2,38
(3)	66TeO ₂ -18WO ₃ - 7Na ₂ O- 9Nb ₂ O ₅	380	526	674	0,98

Após ter estudado as diferentes propriedades físicas dos vidros teluritos TWNaNb, foi escolhida uma composição adequada da amostra vítrea para a fabricação de fibras ópticas convencionais de casca e núcleo considerando aquele com o número de Hruby igual a 2,38 e a qual corresponde à amostra vítrea 70TeO₂- 19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ (%mol).

Por outro lado, a composição da amostra vítrea quaternária para a fabricação de fibras fotônicas, foi escolhida considerando aquela amostra vítrea com o número de Hruby maior, e que corresponde à amostra vítrea 71TeO₂- 22,5WO₃-5Na₂O-1,5Nb₂O₅ (%mol). Neste caso o critério predominante foi a qualidade vítrea da amostra, mas que as outras propriedades, devido à possibilidade de fabricação dos tubos da pré-forma sem ocorrer problemas de cristalização.

4.7 Fabricação de tubos dos vidros teluritos

Na figura 103 mostram-se as imagens dos tubos de vidros teluritos 70TeO_2 - 19WO_3 - $7\text{Na}_2\text{O}$ - $4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mol) feitos pelos métodos de sucção, tal como se vê na imagem (a) e centrifugação, tal como se vê na imagem (b). Como se observa na imagem (a) os tubos feitos pelo método de sucção são de péssima qualidade, pois estes tubos apresentam defeitos ou irregularidades, assim como o diâmetro interno destes tubos não é uniforme ao longo do comprimento.

No entanto uma vantagem deste método é devido à facilidade com que se podem fabricar os tubos de vidros teluritos. Pelo contrário, na imagem (b) se observam os resultados dos tubos de vidros teluritos feitos pelo método de centrifugação, com diferentes diâmetros externos, e se vê que os tubos são de uma boa qualidade morfológica comparado com os tubos da imagem em (a).

Os tubos em (b) têm um diâmetro interno e externo uniforme e não apresentam irregularidades ao longo do comprimento, os quais permitem a fabricação de fibras micro-estruturadas ou fotônicas de vidros teluritos.

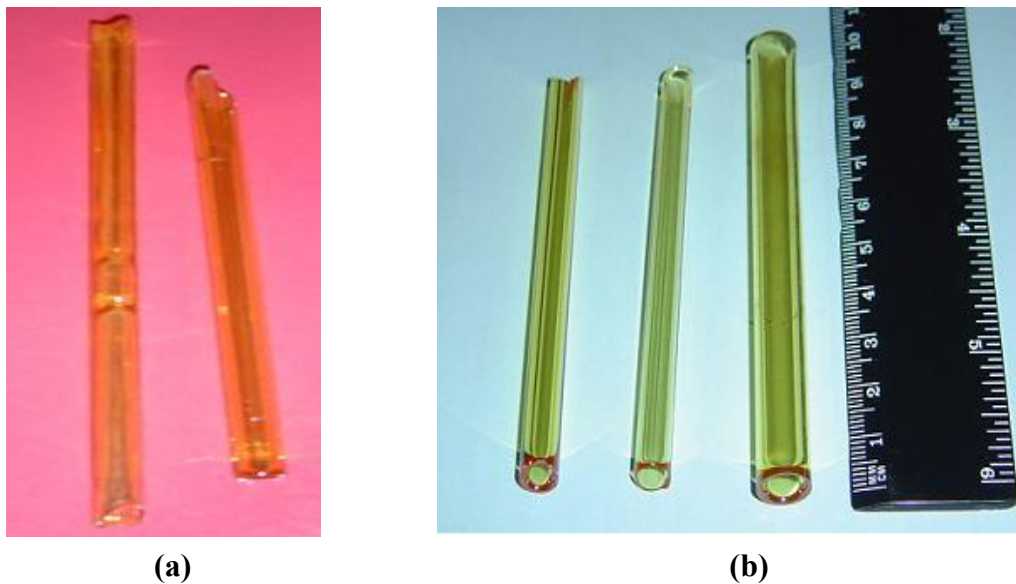


Fig. 103 Tubos de vidros teluritos feitos pelos métodos de Sucção (a) e Centrifugação (b)

O comprimento dos tubos em ambos os casos foram em volta de 10 cm, assim como os diâmetros externos conseguidos foram de 7 e 10 mm.

4.8 Fibras ópticas convencionais dos vidros teluritos

As fibras ópticas convencionais de casca e núcleo de vidros teluritos foram feitas usando pré-formas de bastão dentro de um tubo externo, “Rod in Tube”. Os tubos e as barras, de 7 mm de diâmetro externo, que compõem as pré-formas foram feitos usando o método de sucção. Para fabricar uma fibra de aproximadamente 125 μ m de diâmetro externo e diâmetro do núcleo com aproximadamente 6 μ m, tal como se observa na figura 104, usou-se uma pré-forma composta de um bastão (núcleo) dentro de um tubo (casca). O bastão de 0.6mm de diâmetro foi puxado previamente, numa torre Heathway, a partir de uma barra de 7 mm de diâmetro externo. O tubo externo que representa a casca tem um diâmetro interno de aproximadamente 1.5 mm, assim como diâmetro externo de 7 mm. Esta pré-forma constituída de casca-núcleo foi puxada na torre Heathway, numa temperatura de 560°C, para fabricar finalmente as fibras ópticas, de diversas características, de vidro telurito, as quais se observam na figura 104-(a).

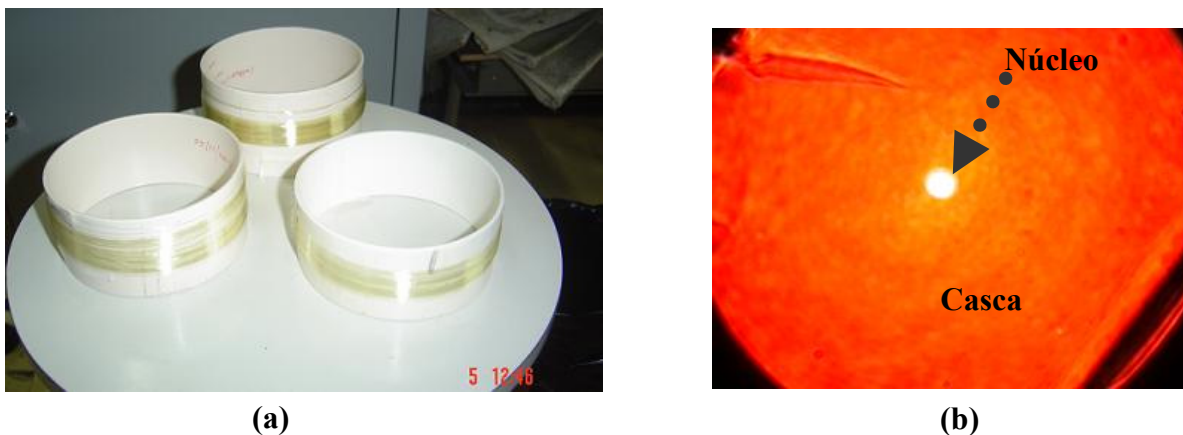


Fig. 104 Em (a), algumas das fibras ópticas convencionais produzidas em nosso laboratório. Em (b), o guiamento de luz pela secção transversal de uma fibra óptica convencional de casca-núcleo de vidro telurito.

Na figura 104-(b) observa-se também o guiamento de luz pelo núcleo da fibra óptica de vidro telurito, o qual se consegue acoplando os núcleos da fibra telurito e de uma outra fibra de sílica mono-modo que guia luz completamente pelo núcleo. O guiamento de luz pelo núcleo da fibra de vidro telurito neste caso foi possível pela diferença de índice de refração entre o núcleo e a casca. Essa diferença entre os índices de refração conseguiu-se, aumentando uma quantidade máxima de 80000ppm na composição Nb_2O_5 no núcleo.

No presente trabalho fabricou-se duas classes de fibras dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , com os propósitos de estudar os efeitos de amplificação devido às emissões espontâneas na banda de 1550nm, as quais são mostradas na tabela 12.

Tabela 12. Fibras de vidros teluritos dopadas com íons de Er^{3+} e co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

	Amostra	$\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ (mol%)	Er_2O_3 (ppm)	Tm_2O_3 (ppm)
Fibra dopada	Casca	70-19-7-4	-----	-----
	Núcleo (1)	70-19-7-4(+80000ppm)	1000 -10000	-----
Fibra co-dopada	Casca	70-19-7-4	-----	-----
	Núcleo (2)	70-19-7-4(+80000ppm)	7500	2500 -15000

Na tabela anterior mostram-se as composições das fibras que foram classificadas em duas classes: as fibras dopadas com íons de Er^{3+} que contem no núcleo (1) entre 1000 e 1000ppm de Er_2O_3 e as fibras co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} que contêm no núcleo (2) uma quantidade fixa de 7500ppm de Er_2O_3 , assim como diversas quantidades de Tm_2O_3 entre 2500 e 15000ppm.

4.8-1 Modos guiados numa fibra óptica convencional de vidro telurito

Para a fibra óptica, cuja secção transversal corresponde à imagem da figura 104, foram obtidos os diversos modos guiados no núcleo, para um laser de He-Ne cujo comprimento de onda é 632,8nm e esses diversos modos guiados no núcleo são mostrados na figura 105. Para esta fibra encontrou-se o valor da frequência normalizada ($V= 6,45$) através de $V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA$, onde $a = 3\mu\text{m}$ é o raio do núcleo, $NA=0,22$ a abertura numérica e $\lambda=632,8\text{nm}$ o comprimento de onda do laser He-Ne.

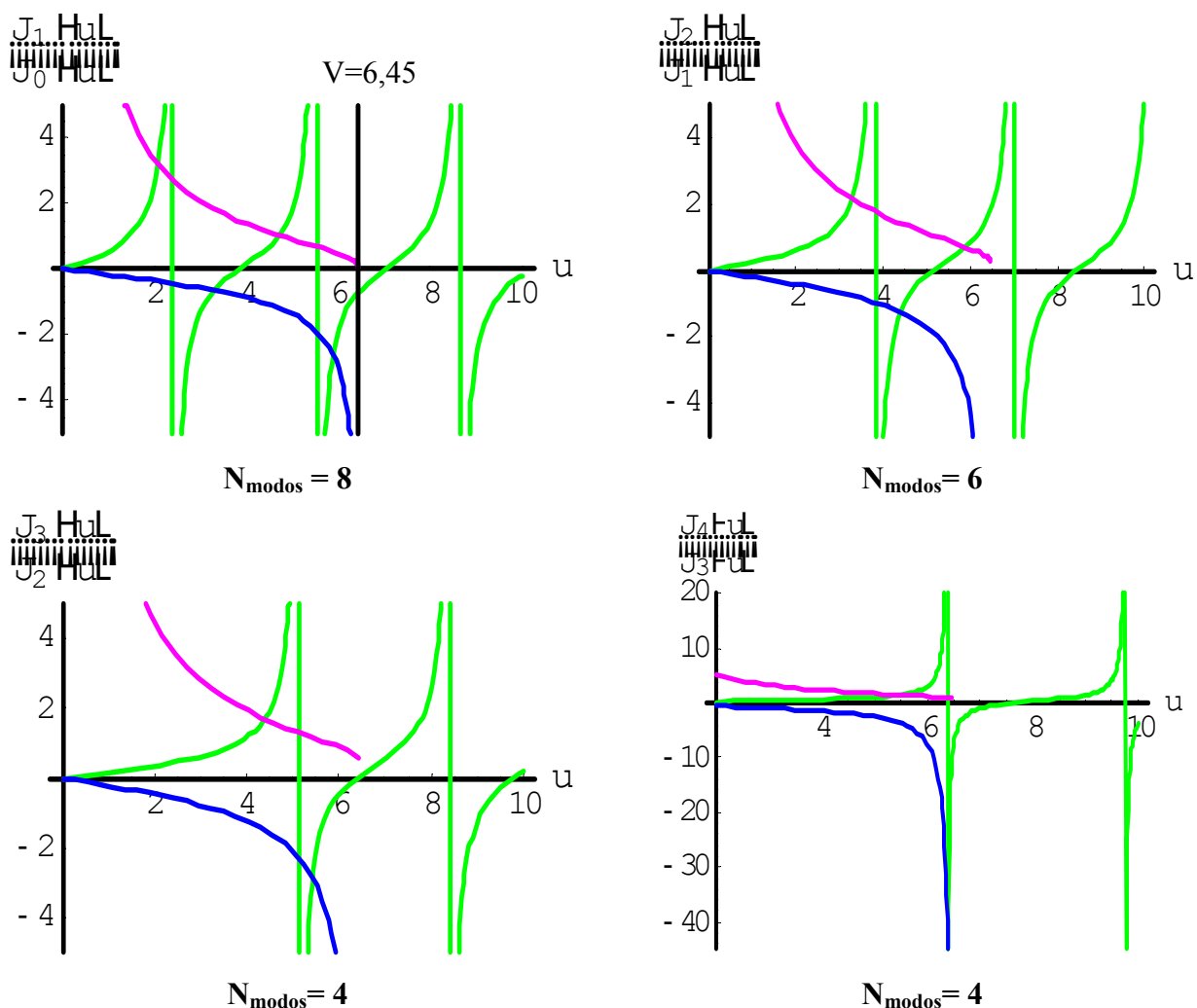


Fig. 105 Número de modos calculados para uma fibra óptica de vidro telurito com parâmetro $V=6,45$

Para o valor de frequência normalizada $V=6,45$ encontrou-se o número de modos a partir das intersecções das curvas que representam as soluções da equação de dispersão e são mostrados nos gráficos da figura 105. O número total de modos guiados é igual a 22. Alguns destes modos foram observados usando um microscópio óptico, da figura 58, com alta resolução e as imagens, capturadas com uma câmera CCD acoplada ao microscópio, são mostradas na figura 106. Os modos guiados pelo núcleo da fibra (figura 104-b), correspondem a um comprimento de onda de do laser de 632,8nm, que foi acoplado angularmente através de uma objetiva (x10) por um dos extremos ao núcleo da fibra de telurito. Pelo outro extremo observou-se a distribuição de intensidade (modos) com o microscópio descrito anteriormente.

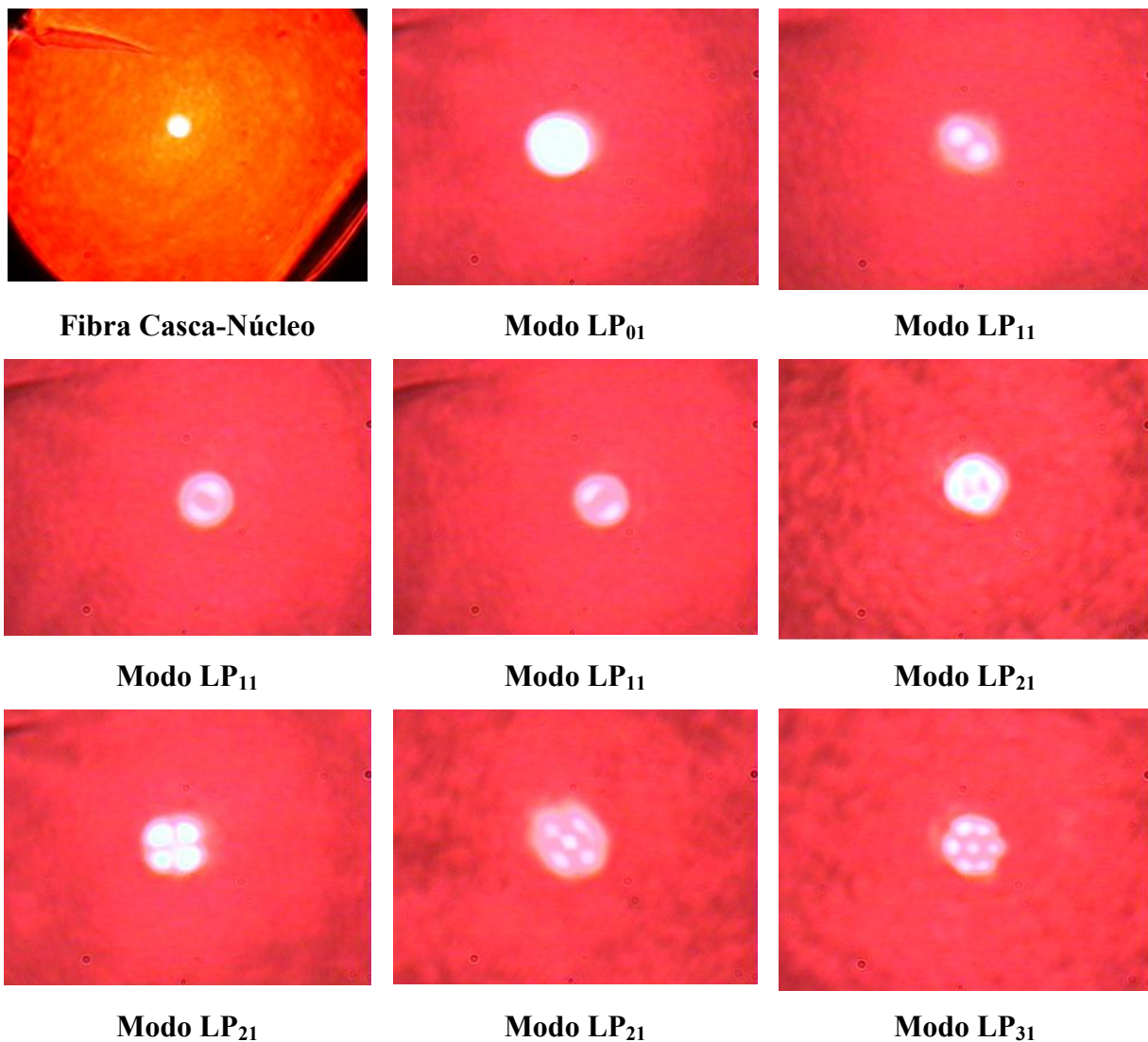


Fig. 106 Modos guiados no núcleo de uma fibra cuja secção transversal mostra-se na figura 104.

4.8-2 Modos guiados numa fibra óptica convencional de vidro telurito, cujo núcleo é dopado com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

Para calcular o número de modos guiados pelo núcleo (2) da Tabela 12, dopado com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , de uma fibra óptica convencional é importante mostrar resultados tais com a abertura numérica e os diâmetros dos núcleos. Devido à frequência normalizada (V) depender da abertura numérica, diâmetro do núcleo da fibra e do comprimento de onda. As quantidades que são relacionadas com a frequência normalizada são mostradas na tabela 13.

Tabela 13 Índice de refração do núcleo e da casca, assim como o diâmetro do núcleo, de uma fibra co-dopada em função da concentração de Tm_2O_3 .

Er_2O_3 (1000ppm)	Tm_2O_3 (1000ppm)	Índice de refração $n(\lambda(\text{nm}))$ Núcleo			Índice de refração $n(\lambda(\text{nm}))$ Casca			Diâmetro do núcleo (μm)
		632,8	1305,4	1536	632,8	1305,4	1536	
7,5	0	2,1384	2,0777	2,0709	2,1295	2,0708	2,0641	12
7,5	2,5	2,1367	2,0762	2,0693	2,1295	2,0701	2,0639	10.8
7,5	5	2,1369	2,0767	2,0698	2,1298	2,0703	2,0638	10.5
7,5	7,5	2,136	2,0757	2,0691	2,13	2,0705	2,0641	10.8
7,5	10	2,1327	2,0729	2,0665	2,1291	2,0697	2,0638	12
7,5	15	2,1309	2,0716	2,0649	2,129	2,0701	2,0639	14

Como se pode observar na tabela 13, os valores do índice de refração da casca são aproximadamente constantes para cada comprimento de onda, mas o índice de refração do núcleo diminui na medida em que aumenta a concentração de Tm_2O_3 . A diminuição do índice de refração do núcleo devido ao aumento na concentração de Tm_2O_3 tal como se observa na figura 107-(a) faz com que a abertura numérica tenha um comportamento decrescente em função da concentração de Tm_2O_3 , tal como se vê na figura 107-(b).

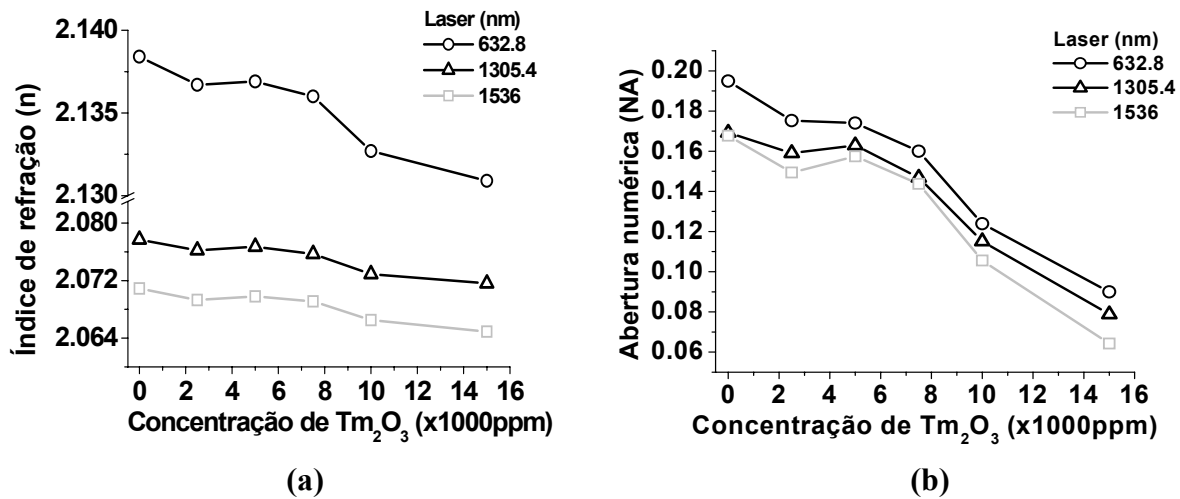


Fig. 107 Índice de refração do núcleo e abertura numérica da fibra co-dopada.

Estas quantidades permitem calcular o número total de modos guiados pelo núcleo das fibras co-dopadas para um comprimento de onda e conhecer a partir de qual comprimento de onda estas fibras guiam somente o modo LP_{01} (figura 106), para um diâmetro do núcleo conhecido com antecedência. Sabendo o valor da abertura numérica para um comprimento de onda, podemos fabricar uma fibra com diâmetro desejado, tal que para esse comprimento de onda a fibra seja mono-modo, isto é com $V \leq 2,405$, logo a abertura numérica permite modelar fibras mono-modo de guiamento fraco. Na tabela 14 mostra-se o número total de modos guiados pelo núcleo de cada uma das fibras ópticas convencionais.

Tabela 14 Número total de modos guiados pelo núcleo (2) de uma fibra óptica convencional, para $\lambda=1536\text{nm}$.

Er₂O₃ (1000ppm)	Tm₂O₃ (1000ppm)	Diâmetro do núcleo (µm)	Frequência Normalizada (V)	Número Total de Modos
7,5	0	12	4,10	10
7,5	2,5	10,8	3,29	6
7,5	5	10,5	3,37	6
7,5	7,5	10,8	3,16	6
7,5	10	12	2,58	6
7,5	15	14	1,83	2

4.9 Fibras ópticas micro-estruturadas de vidro telurito

Imagens das secções transversais das fibras fotônicas dos vidros teluritos 71TeO_2 - 22.5WO_3 - $5\text{Na}_2\text{O}$ - $1.5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mol) são mostradas nas figuras 108 e 109. As duas imagens mostradas na figura 108 correspondem às fibras de $125\mu\text{m}$ de diâmetro cujo núcleo central é dopado com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} . A imagem do lado direito, mostra o guiamento de luz branca confinado pelos 4 orifícios em volta do núcleo de $14\mu\text{m}$ de diâmetro.

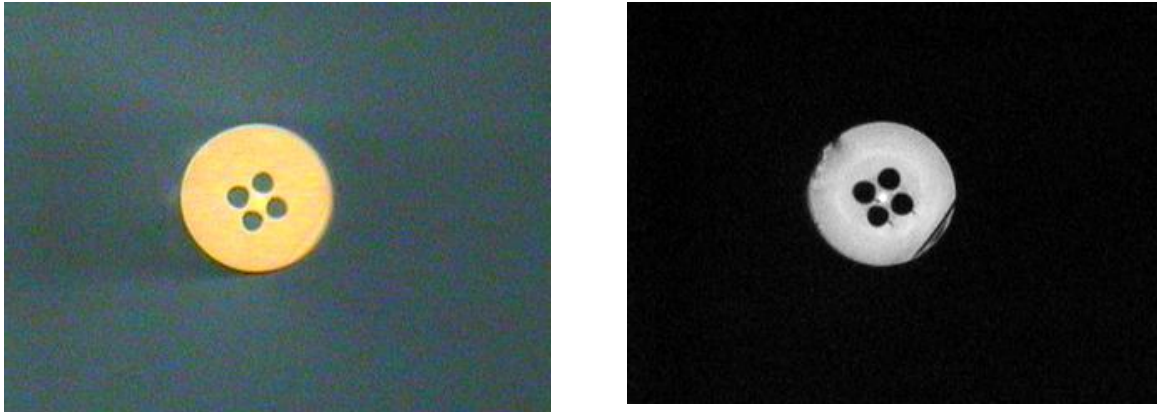


Fig. 108 Imagem das secções transversais das fibras fotônicas dos vidros teluritos, no lado esquerdo sem guiamento e no lado direito com guiamento de luz.

As imagens mostradas na figura 109 correspondem às fibras fotônicas de vidro telurito de $125\mu\text{m}$ de diâmetro, cujo núcleo central não foi dopado com íons de terras raras, em ambos os casos. No lado esquerdo, observa-se a imagem de uma fibra fotônica com 6 orifícios de ar em volta do núcleo e no lado direito com dois períodos de orifícios em volta do núcleo, em total 18 orifícios de ar.

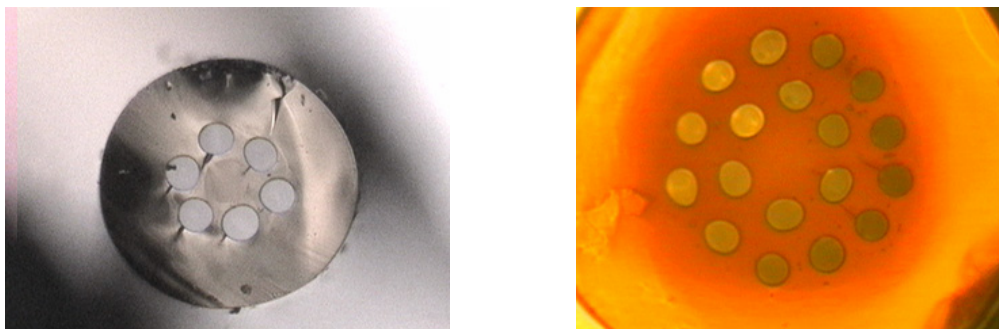


Fig. 109 Secções transversais das fibras fotônicas com núcleo central não dopado.

4.10 Amostras vítreas 70TeO₂-19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ (mol%) dopadas com íons de Er³⁺

Após ter encontrado uma amostra vítrea com boa qualidade vítrea, nosso seguinte passo foi dopar estas amostras com diferentes concentrações de íons de Er³⁺ para estudar certos parâmetros ópticos que determinam a eficiência do amplificador.

Os parâmetros que influenciam a eficiência do amplificador são: a concentração de íons de Er³⁺ na fibra, o tempo de vida e a eficiência quântica. Na tabela 15 mostramos os dados de uma matriz vítrea que foi dopada com concentrações de Er₂O₃ entre 1000 e 10000ppm, como os valores de densidade das amostras vítreas, das concentrações dos íons de Er³⁺ e os valores de índice de refração das amostras vítreas contendo íons de Er³⁺.

Tabela 15. Matriz vítrea 70TeO₂-19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ dopada com diversas concentrações de Er³⁺.

Er ₂ O ₃ (ppm)	Densidade (g/cm ³)	Concentração de Er ³⁺ (10 ¹⁹ íons/cm ³)	<i>n</i>		
			(632,8 nm)	(1305,4 nm)	(1536 nm)
1000	5,34	1,57	2,0357	1,9856	1,9803
2500	5,40	4,10	2,0412	1,9914	1,9856
5000	5,42	8,10	2,0496	1,9990	1,9931
7500	5,43	12,13	2,0406	1,9907	1,9856
10000	5,47	16,27	2,0476	1,9970	1,9914

Na figura 110 mostram-se os espectros de transmitância das amostras vítreas dopadas com as diversas concentrações de Er₂O₃ e a partir destes espectros de transmitância obtemos as secções eficazes de absorção dos íons de Er³⁺ para os diferentes comprimentos de onda. As curvas de transmitância, na figura 110, que correspondem às dopadas com íons de Er³⁺, foram deslocadas verticalmente com a finalidade de observar o comportamento das bandas de absorção com o incremento dos íons de Er³⁺.

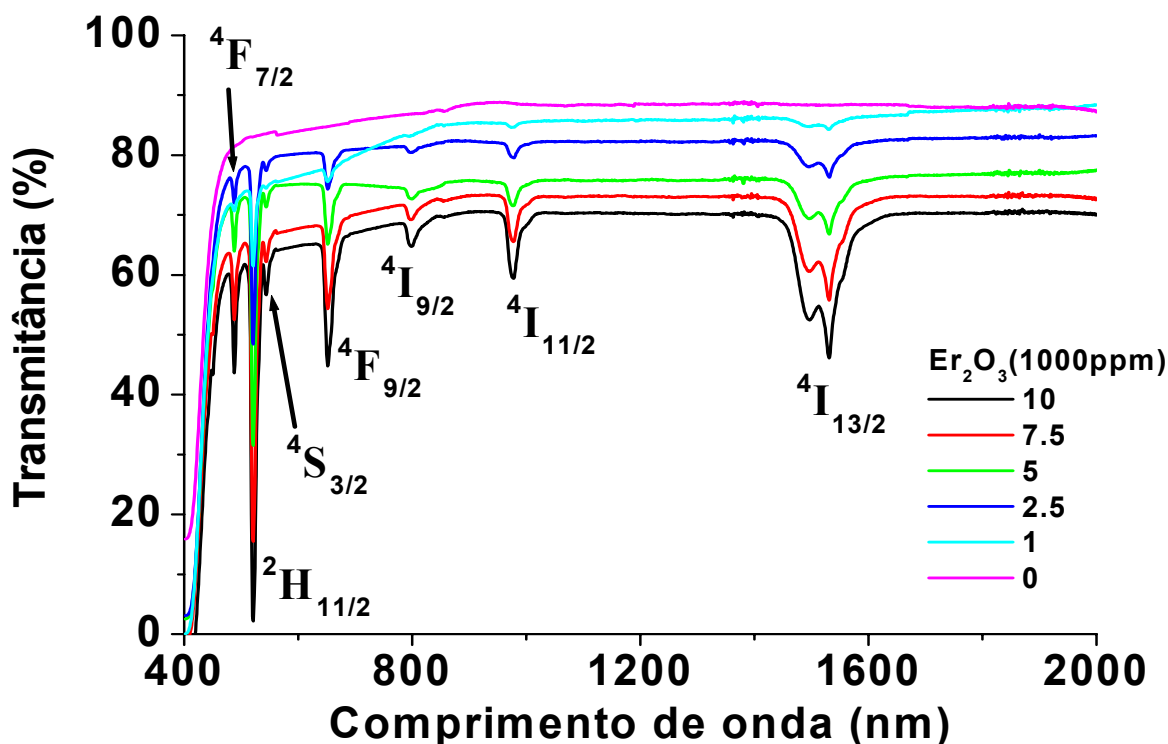


Fig. 110 Espectros de transmitância de amostras vítreas TWNaNb dopadas com diversas concentrações de Er_2O_3

4.10-1 Parâmetros de Judd-Ofelt

Usando a teoria de Judd-Ofelt calculamos os parâmetros de Judd-Ofelt e os resultados dos parâmetros em função da concentração dos íons de Er^{3+} são mostrados na figura 111. Os três parâmetros (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) têm uma tendência a diminuir para concentrações de Er_2O_3 entre 1000 e 5000ppm, logo estes três parâmetros têm uma tendência de se manterem quase constantes para as concentrações de Er_2O_3 entre 5000 e 10000ppm. É possível também observar que o parâmetro Ω_6 é sempre menor que os parâmetros Ω_4 e Ω_2 . Estes parâmetros permitem calcular o tempo de vida radiativo de todos os níveis excitados dos íons de Er^{3+} . Como nosso propósito é estudar as propriedades dos amplificadores na janela das comunicações ópticas, então, enfatizaremos os nossos cálculos de tempo de vida radiativo para a transição entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} .

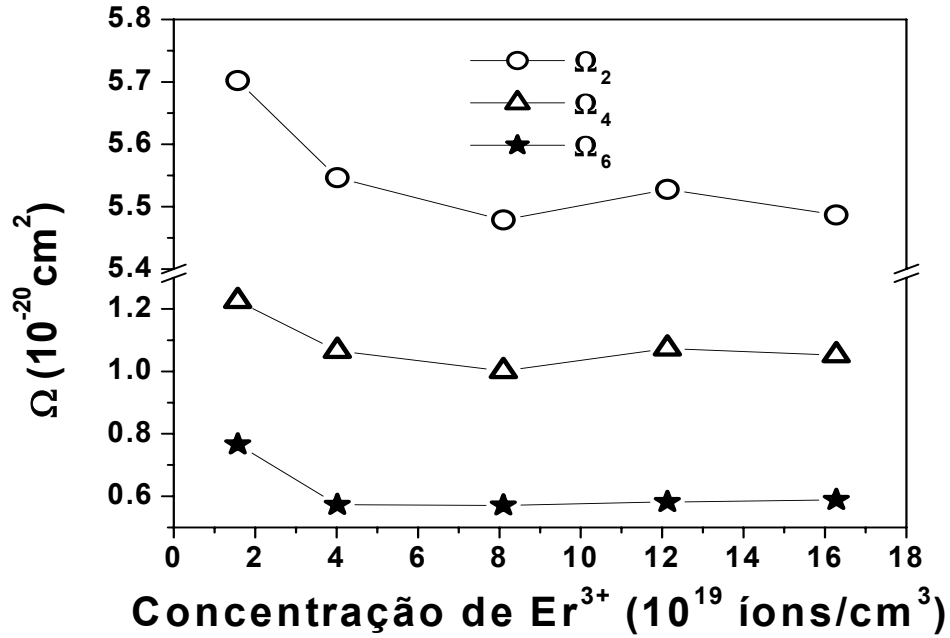


Fig. 111 Parâmetros de Judd-Ofelt da matriz vítrea quaternária TWNaNb

4.10-2 Medidas do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ com fonte de laser de 980nm

Fazendo uso da montagem experimental apresentada na figura 66 (parte experimental), mostramos um dos resultados obtidos de medida de tempo de vida. Na figura 112 mostra-se a intensidade de luminescência modulada para uma amostra vítrea dopada com 7500ppm de Er_2O_3 , a qual foi obtida com um modulador mecânico de 22 Hz de frequência e um laser de bombeio de 980nm de comprimento de onda com 120mW de potência. Logo, na figura 113 faz-se o ajuste da intensidade de luminescência no processo de queda, através de uma função de ajuste do tipo:

$$I(t) = a + be^{-\frac{t}{c}}$$
, onde $I(t)$ é a intensidade de luminescência dependente do tempo no processo de queda, a e b são as constantes de ajuste da função exponencial e c é o tempo de vida medido em unidades de segundo. Para o caso da intensidade de luminescência modulada para uma fibra dopada com 7500ppm de Er_2O_3 , a qual é mostrada na figura 112, o valor do tempo de vida, calculado usando a função de ajuste $I(t)$, foi $c = 5,18ms$.

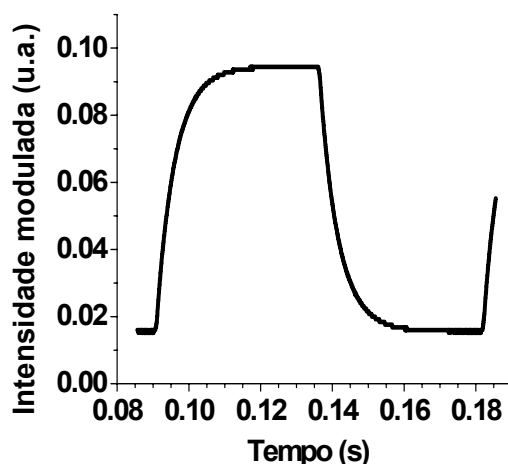


Fig. 112 Luminescência modulada da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} , numa fibra dopada com 7500ppm Er_2O_3 .

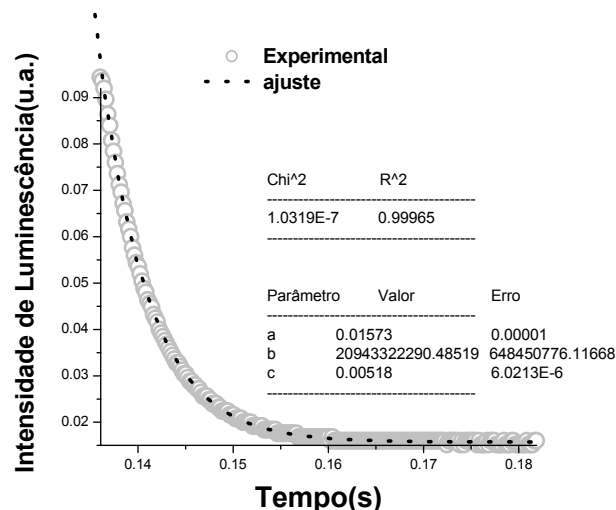


Fig. 113 Medida do tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} , para uma fibra dopada com 7500ppm de Er_2O_3 .

Os resultados das medidas experimentais do tempo de vida (tempo de vida experimental), isto é, medidas que foram obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais de intensidade de luminescência modulada, para as amostras $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com diversas concentrações de Er_2O_3 entre 1000 e 10000ppm, são mostrados na figura 114. Resultados do tempo de vida são coerentes com os obtidos por S. Shen [9], ao redor de 5ms para vidros teluritos. No caso de vidros de sílica é como que os valores de tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} sejam próximos de 10ms [76]. O fato de que o tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} mude para as diversas matrizes está relacionado com o efeito do campo cristalino entorno dos íons de Er^{3+} . A redução do tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} , em vidros teluritos, é relacionado diretamente com o mecanismo de alargamento espectral da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Na mesma figura se mostram os valores calculados do tempo de vida (tempo de vida calculado), isto é, usando a teoria de Judd-Ofelt, para as mesmas amostras. A curva que representa o tempo de vida experimental mostra o máximo valor para uma concentração de Er_2O_3 com 7500ppm, por outro lado, o tempo de vida calculado mostra o máximo valor para uma concentração com 2500ppm.

A posição dos valores máximos do tempo de vida experimental e calculado não coincide, isto é, devido a que possivelmente nos cálculos, usando a teoria de Judd-Ofelt, vários dos parâmetros foram introduzidos com certas aproximações e que estas se traduzem em pequenos erros, os quais foram omitidos nos cálculos.

Entretanto, observamos que os valores da curva do tempo de vida calculado, sempre são maiores que os valores da curva do tempo de vida experimental e a diferença entre esses tempos estão relacionados com o processo de transição não radiativa entre os níveis dos íons de Er^{3+} .

Esta diferença permite calcular a eficiência quântica, a qual já foi definida anteriormente, assim como a taxa de probabilidade de transição não radiativa, os quais são mostrados na figura 115. A eficiência quântica tem o máximo valor para uma concentração de Er_2O_3 com 7500ppm e este resultado importante permite modelar um amplificador óptico, baseado na fibra óptica de vidro telurito, com uma concentração de Er_2O_3 definida.

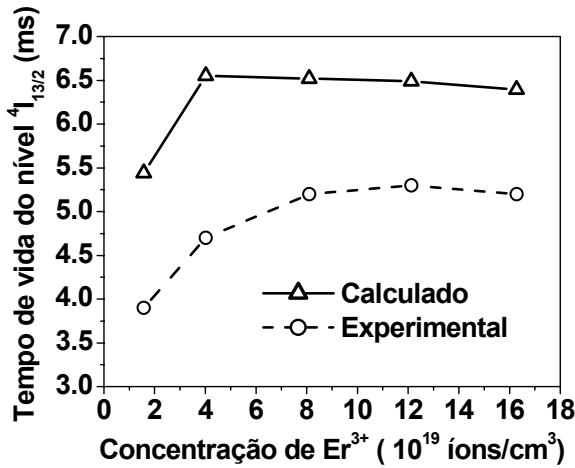


Fig. 114 O tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$, medido e calculado em função da concentração dos íons de Er^{3+} .

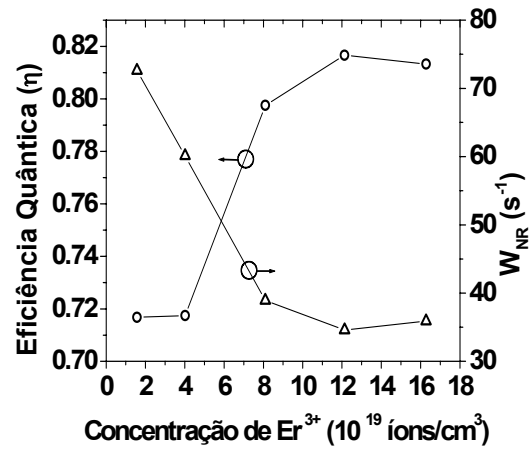


Fig. 115 Eficiência quântica e probabilidade de transição não radiativa do nível $^4\text{I}_{13/2}$, em função da concentração dos íons de Er^{3+} .

A taxa de probabilidade de transição não radiativa mostrada na figura 115 apresenta o valor mínimo para uma concentração de Er_2O_3 com 7500ppm.

A diminuição do tempo de vida medido experimentalmente, mostrado na figura 114, para as concentrações de Er_2O_3 menores que 7500, poderiam estar relacionadas com o efeito de alargamento in-homogêneo, os quais são observados nos espectros de secção eficaz de absorção da figura 116 como um aumento na largura de banda.

Para baixas concentrações de Er_2O_3 na matriz vítrea, a diminuição do tempo de vida está relacionada com o alargamento in-homogêneo, os quais são observados nos espectros de absorção, e este alargamento in-homogêneo estaria relacionado com a influência do campo cristalino na degenerescência dos níveis dos íons de Er^{3+} .

Mas para altas concentrações de Er_2O_3 na matriz vítrea, a diminuição do tempo de vida, medido experimentalmente, estaria associada com o processo de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} .

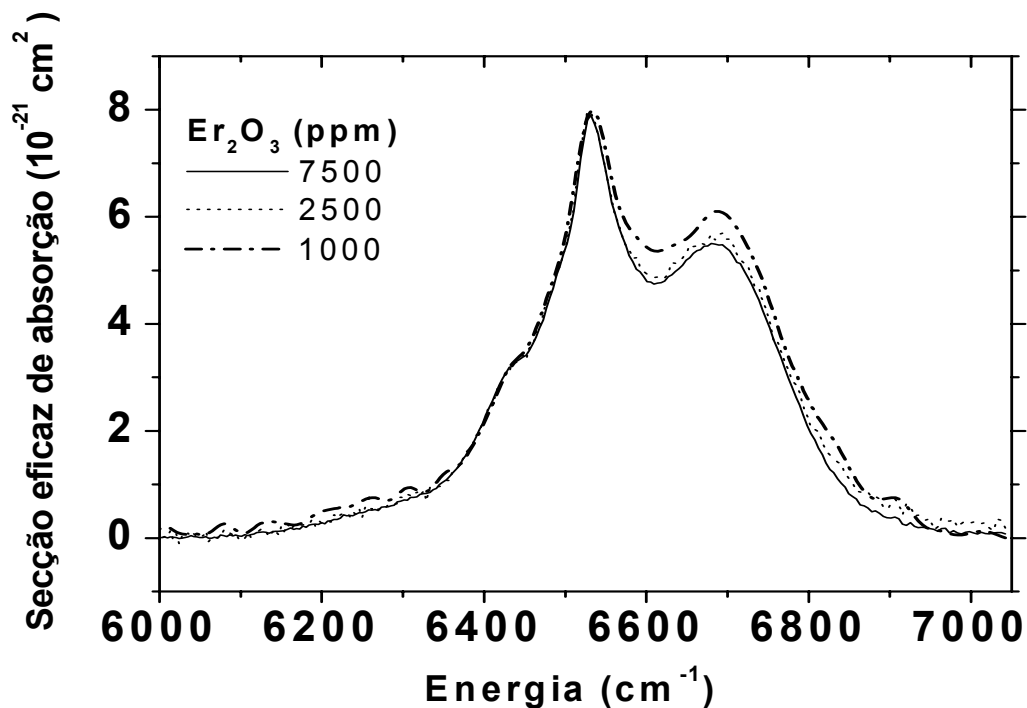


Fig. 116 Espectros de secção eficaz de absorção dos íons de Er^{3+} , para diferentes concentrações de Er_2O_3 na matriz vítrea.

4.11 Amostras vítreas $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%) dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+}

Após ter avaliado a eficiência quântica de probabilidade de transição radiativa nas matrizes vítreas dopadas com íons de Er^{3+} , o próximo passo foi fabricar fibras ópticas de vidros teluritos e caracterizá-las, principalmente com ênfase na largura de banda de emissão. Nosso interesse principal de agora em diante é fabricar uma fibra dopada com íons de Er^{3+} com a maior largura de banda de emissão possível.

No intuito de aumentar essa largura de banda de emissão co-dopamos as fibras de vidros teluritos $70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ com íons de Er^{3+} (7500ppm de Er_2O_3) e Tm^{3+} (de 2500 a 15000ppm de Tm_2O_3). Resultados prévios dos espectros de transmitância são apresentados na figura 117 com a finalidade de determinar todos os níveis de transição, assim como outras quantidades relevantes, como as secções eficazes de absorção. As curvas foram deslocadas verticalmente com a finalidade de observar o comportamento das bandas de absorção com o aumento dos íons de Tm^{3+} .

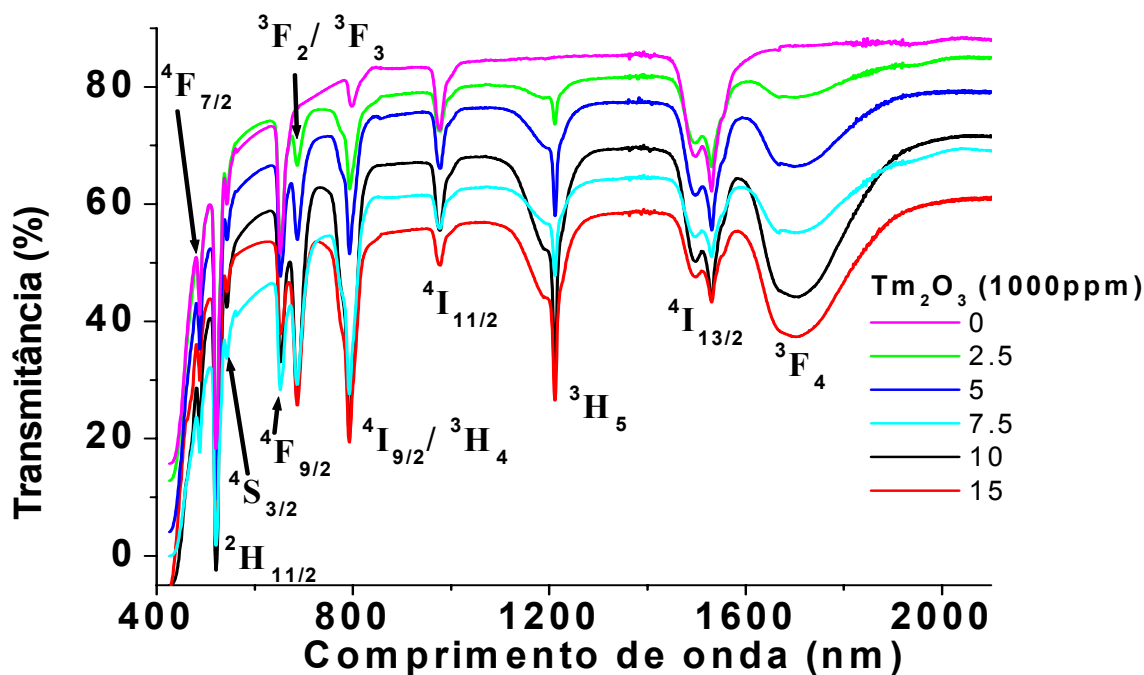


Fig. 117 Espectros de transmitância das amostras vítreas quaternárias TWNaNb co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

4.11-1 Espectros de Luminescência em sistemas vítreos co-dopados

Na figura 118 mostram-se os espectros de luminescência das fibras dopados com diversas concentrações de Tm_2O_3 (entre 2500 e 15000ppm) e uma concentração fixa de Er_2O_3 (7500ppm). Estes espectros foram normalizados com a transição de maior intensidade, que neste caso é a transição entre os níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ [Usaremos a notação ($^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$) ao invés de ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) para denotar uma transição] dos íons de Er^{3+} , cujo comprimento de onda desta transição de maior intensidade está localizado em 545nm.

Na mesma figura são observadas outras transições, tais como: ($^2\text{H}_{11/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$), ($^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$), ($^3\text{H}_4$; $^3\text{H}_6$) e ($^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$), que correspondem às transições entre níveis excitados. No caso em que ocorram as transições entre um nível excitado e o fundamental dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , estas transições serão denotadas simplesmente com as notações espectroscópicas dos níveis excitados.

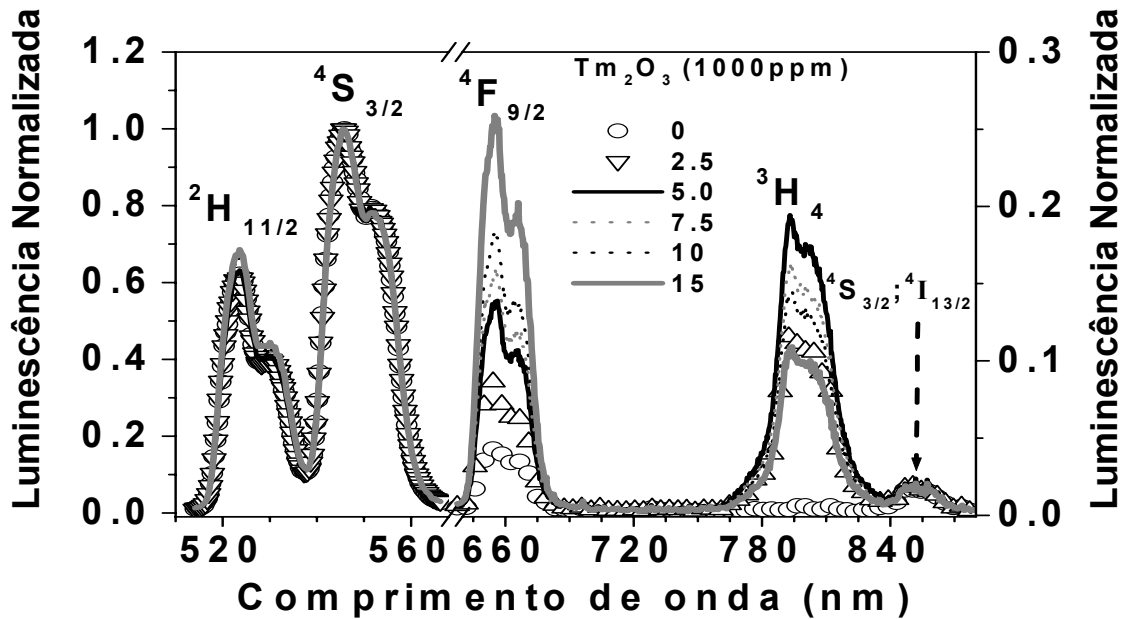


Fig. 118 Espectros de luminescência na região VIS-IV, obtidos com um espectrofotômetro USB2000, laser de bombeio de 980nm e 120mW de potência em fibras co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

Na transição ($^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$) é observado um aumento de intensidade à medida que aumenta a concentração de Tm_2O_3 entre 2500 e 15000ppm. Na transição ($^3\text{H}_4$; $^3\text{H}_6$) observa-se um aumento de intensidade até uma concentração de 5000ppm de Tm_2O_3 e logo uma diminuição de intensidade para maiores concentrações que 5000ppm de Tm_2O_3 .

A transição ($^4S_{3/2}; ^4I_{11/2}$) é uma de menor intensidade e a mudança do comportamento desta intensidade em função da concentração de Tm_2O_3 é imperceptível. As variações de intensidade nas transições que acabamos de descrever estão relacionadas diretamente com os processos de transferência de energia entre os níveis excitados mais próximos possíveis, dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

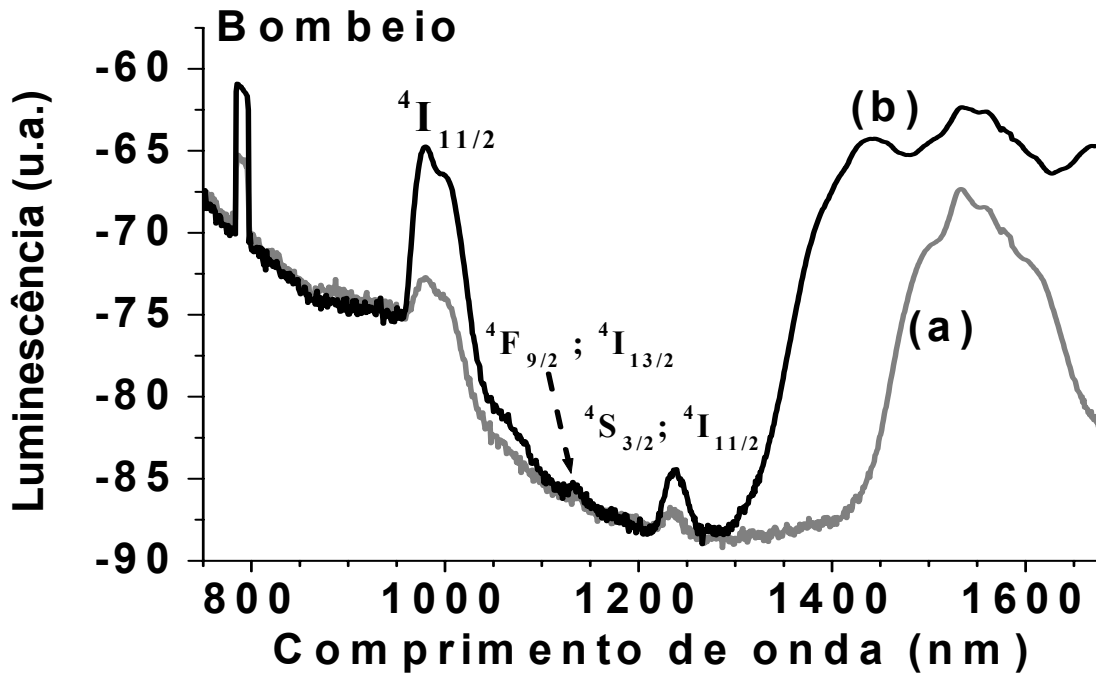


Fig. 119 Fibra dopada com íons de Er^{3+} (curva (a)) e fibra co-dopada com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} (curva (b)), ambos bombeados com laser de 790nm. Espectros obtidos com um OSA na região infravermelha.

Na figura 119 mostram-se os espectros de luminescência na região IV, os quais foram obtidos usando a montagem experimental da figura 65 (Parte experimental). Na curva (a) são observadas bandas que correspondem às transições ($^4I_{11/2}; ^4I_{15/2}$), ($^4S_{3/2}; ^4I_{11/2}$), ($^4I_{13/2}; ^4I_{15/2}$). Por sua vez na curva (b) são observadas claramente bandas que correspondem às transições ($^4I_{11/2}; ^4I_{15/2}$), ($^4F_{9/2}; ^4I_{13/2}$), ($^4S_{3/2}; ^4I_{11/2}$), ($^4I_{13/2}; ^4I_{15/2}$). No lado esquerdo da banda que corresponde à transição ($^4I_{13/2}; ^4I_{15/2}$) aparece uma banda que corresponde à transição ($^3H_4; ^3F_4$), e no lado direito da banda que corresponde à transição ($^4I_{13/2}; ^4I_{15/2}$) aparece outra banda que corresponde à transição ($^3F_4; ^3H_6$). A partir dos espectros de transmitância (figura 117) e luminescência (figuras 118 e 119) é possível obter uma tabela de dados com todas as transições existentes, cujas intensidades máximas sejam definidas com os respectivos comprimentos de onda, tal como se observa na tabela 16.

Tabela 16 Comprimentos de onda de absorção e emissão das diferentes transições entre os níveis dos íons de Er^{3+} assim como dos íons de Tm^{3+} .

íon	Absorção		Emissão	
	Transição	Comprimento de onda (nm)	Transição	Comprimento de Onda (nm)
Er^{3+}	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1531	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	977	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1236
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	798	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1135
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	652	$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1002
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	543	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	852
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	521	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	657
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	488	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	545
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow (^4\text{F}_{5/2}, ^4\text{F}_{3/2})$	450	$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	523
Tm^{3+}	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	1707	$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$	1213	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$	
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	792	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	794
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$	687		
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$	661		
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$	472		

4.11-2 Níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+}

Identificada todas as transições entre os níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , o próximo passo é construir um diagrama de níveis de energia, no qual sejam representados todos os possíveis processos, tais como os processos de absorção, emissão, e transferência de energia. Na figura 120 mostra-se o diagrama de níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

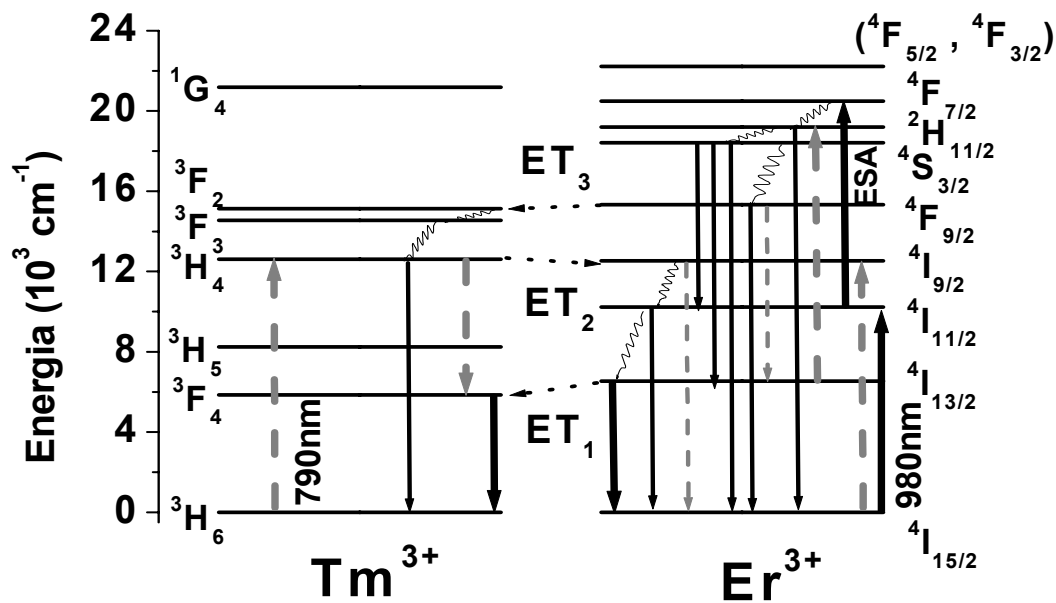


Fig. 120 O diagrama de níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} assim como os processos de absorção, emissão e transferência de energia entre os níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

4.11-2.1 Fibra óptica de telurito dopado com íons de Er^{3+}

Bombeio com laser de 980nm

Quando as fibras dopadas com íons de Er^{3+} são bombeadas com um laser de 980nm de comprimento de onda, ocorrem transições que aparecem com linhas contínuas entre os níveis dos íons de Er^{3+} , assim como se observa na figura 120.

Quando a fibra dopada com íons de Er^{3+} é bombeada com um laser de 980nm, o nível $^4\text{I}_{11/2}$ é populado por elétrons que absorvem o laser de bombeio estando no nível fundamental (GSA), logo, devido aos processos de transição radiativa e não radiativa decorrentes a população do nível $^4\text{I}_{11/2}$ diminui.

A partir do nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$ ocorrem transições não radiativas que permitem popular o nível $^4\text{I}_{13/2}$, assim como transições radiativas de emissão espontânea para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. A partir do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em forma similar ocorrem transições radiativas de emissão espontânea e não radiativas ao nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. A transição não radiativa é devida principalmente a dois possíveis mecanismos, um deles é relacionado com a transição multi-fônon o qual está relacionado com os fônons da matriz vítrea.

Outro mecanismo é relacionado com uma transferência de energia aos níveis excitados dos íons de OH^{-1} [77], com uma posterior transição multi-fônon, como é mostrado na figura 121. A presença dos íons OH^{-1} na matriz vítrea de telurito é observada nos espectros de atenuação, através do aumento de absorção na região de 3000nm, como se observa nas figuras 99, 100 e 101.

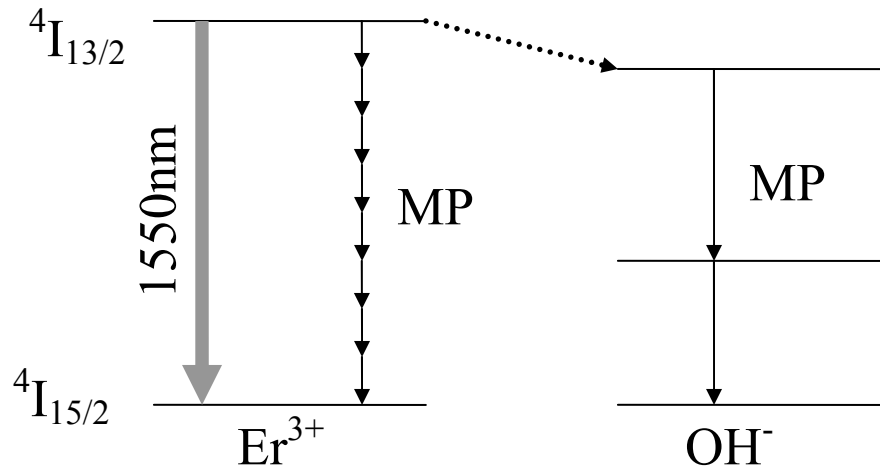


Fig. 121 Processos não radiativos devidos à transição multi-fônon e transferência de energia entre os níveis mais próximos dos íons de Er^{3+} e OH^{-1} .

Outro processo mais importante que tem influência na eficiência de um amplificador é aquele relacionado com a absorção de estado excitado (ESA) do nível ${}^4I_{11/2}$. Neste processo os elétrons do nível ${}^4I_{11/2}$ absorvem o laser de bombeio de 980nm para consequentemente popular o nível de maior energia ${}^4F_{7/2}$. A partir do nível ${}^4F_{7/2}$, ocorre uma transição não radiativa ao nível ${}^2H_{11/2}$ e a partir deste ocorrem duas transições, uma radiativa ao nível fundamental ${}^4I_{15/2}$, e outra não radiativa a ${}^4S_{3/2}$. Do nível ${}^4S_{3/2}$ ocorrem três transições radiativas aos níveis ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$, assim como uma transição não radiativa ao nível ${}^4F_{9/2}$. Do nível ${}^4F_{9/2}$ ocorre uma transição radiativa a ${}^4I_{15/2}$, assim como não foi observada transição alguma de ${}^4I_{9/2}$ a ${}^4I_{15/2}$. Estas afirmações são corroboradas pelas transições apresentadas nos espectros de luminescência das figuras 122 e 123.

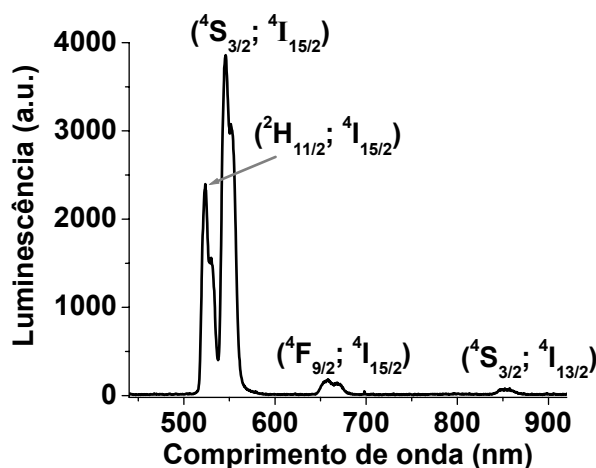


Fig. 122 Intensidade de luminescência das transições como consequência de absorção de estado excitado $^4I_{11/2}$.

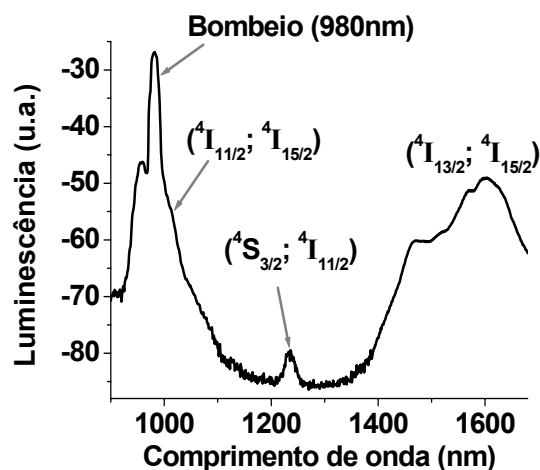


Fig. 123 Intensidade de luminescência das transições devido às absorções do estado excitado $^4I_{11/2}$ e fundamental $^4I_{15/2}$.

Bombeio com laser de 790nm

Quando as fibras dopadas com íons de Er^{3+} são bombeadas com um laser de 790nm de comprimento de onda, adicionalmente ocorrem transições que aparecem na figura 120, com linhas pontilhadas entre os níveis dos íons de Er^{3+} . Estas novas transições ($^4I_{9/2}$; $^4I_{15/2}$) e ($^4F_{9/2}$; $^4I_{13/2}$) são identificadas a partir dos espectros de luminescência, tal como se indicam na figura 124.

A transição ($^4I_{9/2}$; $^4I_{15/2}$), não foi observada quando a fibra dopada com íons de Er^{3+} era bombeada com um laser de 980nm, esta afirmação é compatível com a curva com símbolo de circunferência no espectro de luminescência da figura 118. Em forma similar a transição ($^4F_{9/2}$; $^4I_{13/2}$) não foi observada em nenhuma das curvas de luminescência quando a fibra dopada com íons de Er^{3+} era bombeada com um laser de 980nm.

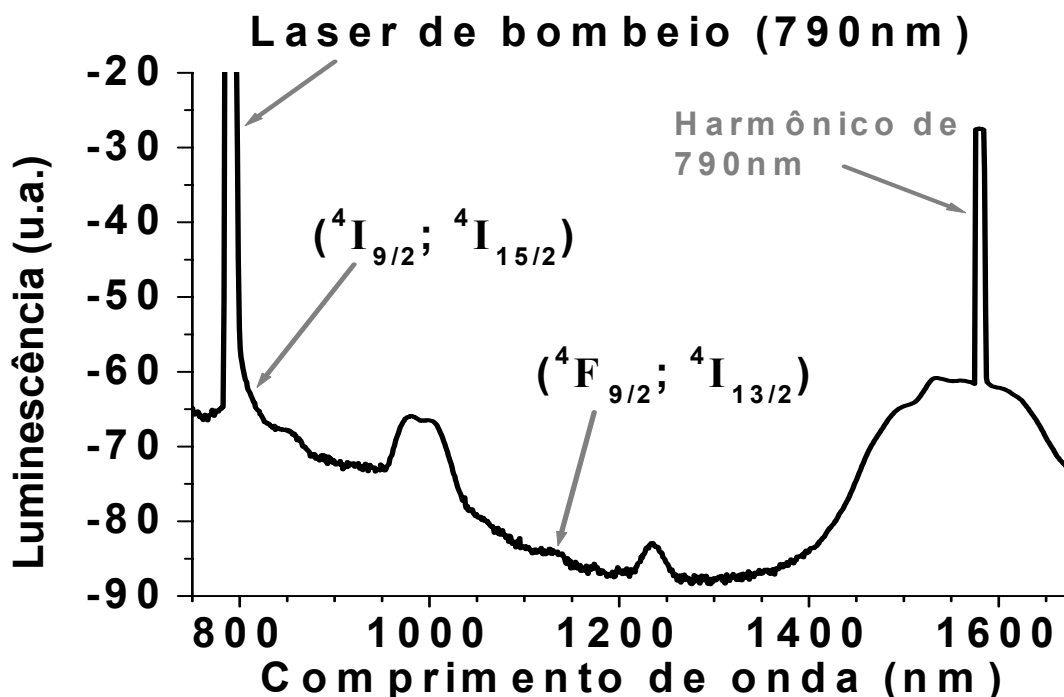


Fig. 124 Intensidade de luminescência das transições entre os níveis de Er^{3+} , na região IV, obtidos com laser de bombeio em 790nm.

4.11-2.2 Fibra óptica telurito co-dopada com íons de Er^{3+} e Tm^{3+}

Bombeio com laser de 980nm

Quando fibras co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} são bombeadas com um laser de 980nm, ocorrem todos os processos de absorção e emissão entre os níveis de Er^{3+} descritos anteriormente (figura 120) e adicionalmente os níveis dos íons de Tm^{3+} são populados por processos de transferência de energia. Na figura 120 observa-se o primeiro processo de transferência de energia (TE_3) entre os níveis mais próximos $^4\text{F}_{9/2}$ e $^3\text{F}_2$ dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} respectivamente.

A transferência de energia entre estes níveis permite popular o nível $^3\text{F}_2$, para consequentemente popular mediante processos não radiativos aos níveis $^3\text{F}_3$ e $^3\text{H}_4$ dos íons de Tm^{3+} .

A partir do nível $^3\text{H}_4$ ocorre uma transição radiativa entre os níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{H}_6$, a qual é plenamente corroborada pela presença de uma banda de emissão em 794nm nos espectros de luminescência da figura 118. A diminuição de intensidade da banda em 794nm, tal como se observa na figura 118, foi atribuída ao processo de transferência de energia (TE_2) entre os níveis $^3\text{H}_4$ e $^4\text{I}_{9/2}$ dos íons de Tm^{3+} e Er^{3+} respectivamente. O aumento de intensidade da banda em 657nm (figura 118) foi atribuído ao

aumento de população do nível $^4F_{9/2}$. Esse aumento de população do nível $^4F_{7/2}$ indiretamente é devido ao ESA do nível $^4I_{11/2}$, que foi populado através do processo TE₂. Nenhuma transição entre os níveis 3H_4 e 3F_4 foi observada em fibras co-dopadas, usando um laser de bombeio de 980nm. Nos espectros de luminescência na região IV foram observadas transições entre os níveis 3F_4 e 3H_6 , como consequência do processo de transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ e 3F_4 dos íons de Er³⁺ e Tm³⁺ respectivamente, como serão mostrados posteriormente.

Bombeio com laser de 790nm

Quando as fibras co-dopadas são bombeadas com laser de 790nm, ambos os níveis 3H_4 e $^4I_{9/2}$ dos íons de Er³⁺ e Tm³⁺ respectivamente podem ser populados simultaneamente por processo de absorção dos níveis fundamentais.

Neste caso, as linhas pontilhadas da figura 120 representam as transições adicionais quando uma fibra óptica dopada com íons de Er³⁺ e Tm³⁺ é bombeada com um laser de 790nm.

Ambas as bandas de absorção dos íons de Er³⁺ e Tm³⁺ estão localizadas em 798 e 794nm respectivamente, a qual permite a absorção simultânea do laser de bombeio de 790nm.

Adicionalmente uma única transição (3H_4 ; 3F_4) não observada anteriormente, isto é, usando laser de bombeio de 980nm em fibras ópticas co-dopadas assim como em fibra óptica dopada somente com íons de Er³⁺, faz-se presente em fibras co-dopadas quando são bombeadas com laser de 790nm.

A curva (b) da figura 119 mostra esta transição (3H_4 ; 3F_4) que fica superposta ao lado esquerda da transição ($^4I_{13/2}$; $^4I_{15/2}$).

4.12 Estudo da emissão espontânea em fibras ópticas de vidros 70TeO₂-19WO₃-7Na₂O-4Nb₂O₅ (mol%) dopados com íons de Er³⁺ e Tm³⁺

As concentrações dos íons de Er³⁺ e Tm³⁺ em fibras de vidros teluritos co-dopadas foram calculadas usando a relação $C = \frac{2N_a \chi \rho}{\bar{M}_T}$, e os resultados são mostrados na tabela 17.

Tabela 17 Concentração dos íons de Er³⁺ e Tm³⁺ nas fibras co-dopadas.

Er ₂ O ₃ (1000ppm)	Tm ₂ O ₃ (1000ppm)	$\chi_{Er_2O_3}$	$\chi_{Tm_2O_3}$	Densidade ρ (g/cm ³)	$\bar{M}_{Total}$ (g/mol)	$C_{Er^{3+}}$ (10 ²⁰ íons/cm ³)	$C_{Tm^{3+}}$ (10 ²⁰ íons/cm ³)
7,5	0	0,00317	0	5,49	176,045	1,19	0
7,5	2,5	0,00317	0,00104	5,57	176,265	1,20	0,39
7,5	5	0,00316	0,00209	5,56	176,485	1,20	0,79
7,5	7,5	0,00316	0,00313	5,51	176,703	1,19	1,18
7,5	10	0,00316	0,00417	5,62	176,922	1,21	1,60
7,5	15	0,00315	0,00625	5,56	177,357	1,19	2,36

A partir destes resultados, junto com as secções eficazes de absorção de cada uma das transições dos íons de Er³⁺, podemos calcular os parâmetros de Judd-Ofelt, assim como o tempo de vida do nível ⁴I_{13/2} dos íons de Er³⁺ para uma fibra dopada com 7500ppm de Er₂O₃. Os resultados mostrados na tabela 15 também permitirão calcular a distância de separação entre os íons de Er³⁺ e Tm³⁺.

4.12-1 Espectros de emissão espontânea amplificada (ASE)

Quando ambos os extremos de uma fibra dopada com íons de Er³⁺ e Tm³⁺ são clivados e por um dos extremos bombeia-se com um laser, esta representa uma cavidade óptica de geometria do tipo cilíndrico. Se a potência do laser de bombeio é o suficiente como para saturar os níveis excitados dos íons Er³⁺ e Tm³⁺, a cavidade começa a amplificar em alguma região do comprimento de onda definida pela diferença de energia entre os níveis excitados (saturados) e o nível

fundamental. As características desta fibra amplificadora e fibra laser estarão definidas pelo comprimento da fibra, o diâmetro da cavidade cilíndrica e a potência do laser de bombeio.

A mínima potência do laser de bombeio para saturar os níveis excitados é chamada de potência de saturação. Em fibras ópticas de vidros teluritos dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} o comprimento de fibra, achado para gerar uma fibra laser, foi de 10 cm e a potência de saturação foi de 100mW.

Na figura 125 mostra-se o processo de amplificação na região de 1550nm com uma fibra óptica de vidro telurito dopado com íons de Er^{3+} . A intensidade ASE, a qual é útil para amplificar um sinal que se propaga pela fibra, é aquela gerada com a potência de saturação do laser de bombeio.

Esta intensidade ASE depende muito do comprimento da fibra, assim como da concentração dos íons dopantes que estão presentes na fibra.

Na figura 125 mostramos a intensidade ASE na região de 1550nm e observamos que a intensidade é muito dependente do comprimento da fibra, para uma potência de bombeio mantida em 100mW. Na figura 126 mostramos a geração de laser através de uma cavidade cilíndrica de uma fibra de 10 cm de comprimento e diâmetro do núcleo de aproximadamente $12\mu\text{m}$.

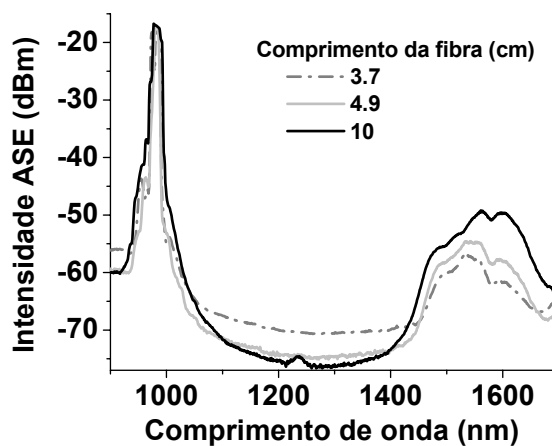


Fig. 125 Espectros de intensidade ASE em função do comprimento da fibra. Potência de bombeio 100mW.

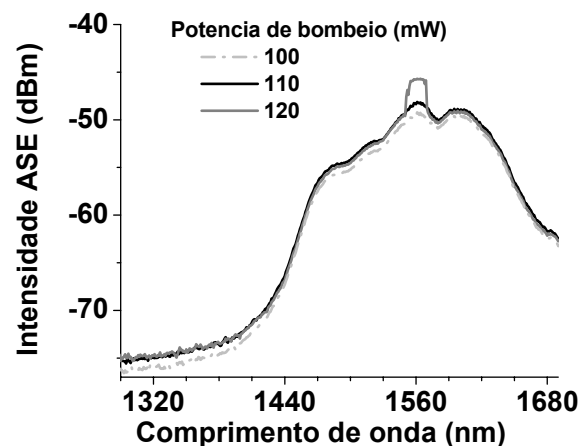


Fig. 126 Espectros de intensidade ASE em função da potência de bombeio. Laser de Fibra com comprimento de 10 cm.

A potência de saturação foi de 100mW que definirá a intensidade do espectro ASE com aplicações em processos de amplificação, para um sinal que se propagaria pela fibra. Uma forma viável de aumentar o valor da potência de saturação é aumentando o comprimento da fibra e os espectros de intensidade ASE, poderiam ser obtidos sem gerar necessariamente laser na região de amplificação.

4.12-2 Espectros de intensidade ASE, usando laser de 980nm.

Uma vez definida as condições para obter o espectro ASE em função da potência, o passo seguinte é procurar obter espectros ASE com a maior intensidade possível, e para tal propósito faremos medidas dos espectros ASE mantendo a potência do laser de bombeio em 120mW. Na figura 127 mostramos resultados de intensidade ASE em função do comprimento da fibra, para uma fibra dopada com 7500ppm de Er_2O_3 .

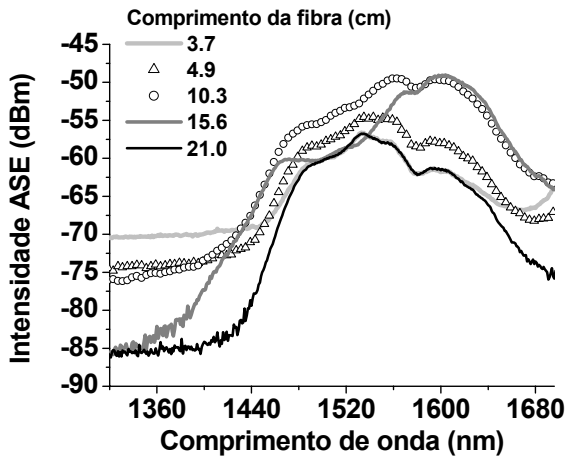


Fig. 127 A intensidade ASE em função de comprimento de fibra dopada com 7500ppm de Er_2O_3 .

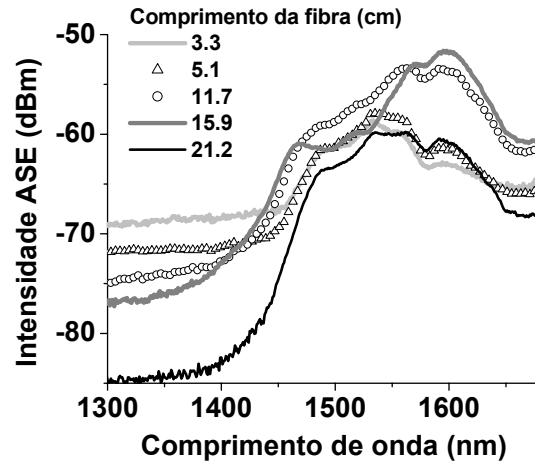


Fig. 128 A intensidade ASE em função de comprimento da fibra co-dopada com 7500ppm Er_2O_3 e 2500ppm Tm_2O_3 .

Na figura 128 mostramos resultados de intensidade ASE em função do comprimento da fibra, para uma fibra co-dopada com 7500ppm de Er_2O_3 e 2500ppm de Tm_2O_3 . Nesta figura observa-se que a intensidade ASE com a maior intensidade é para um comprimento entre 10 e 15 cm. Em fibras dopadas com íons de Er^{3+} , assim como em fibras co-dopadas o comprimento ideal para o processo de amplificação está entre 10 e 15 cm. Uma vez estabelecido o comprimento ideal das fibras o próximo passo é medir as intensidades dos espectros ASE para as fibras dopadas e as co-dopadas, com comprimentos fixos entre 10 e 15 cm.

Nas figuras 129 e 130 mostramos os resultados dos espectros de intensidade ASE para as fibras dopadas com uma quantidade fixa de Er_2O_3 (7500ppm) a diversas concentrações de Tm_2O_3 (entre 2500 e 15000ppm). Na figura 129 observa-se que quando aumenta a concentração de Tm_2O_3 , a

intensidade ASE em 1550nm sempre está diminuindo e este fato está relacionado com o processo de transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ e 3F_4 dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , respectivamente.

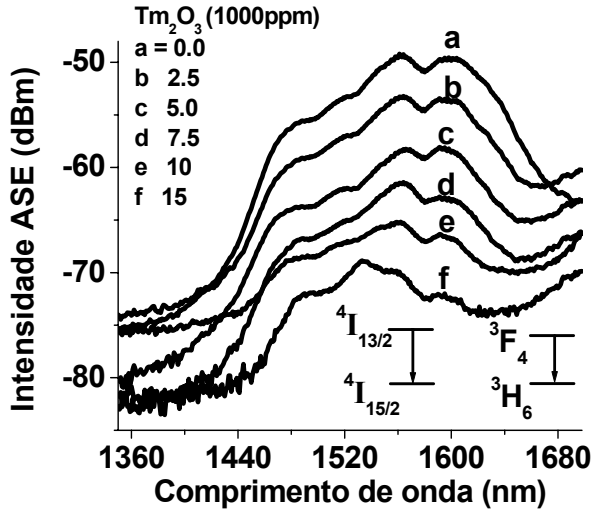


Fig. 129 Fibra telurito de 10 cm de comprimento em função da concentração de Tm_2O_3

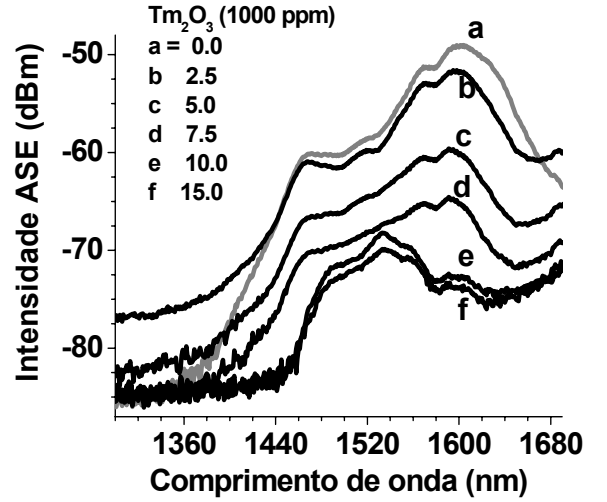


Fig. 130 Fibra telurito de 15 cm de comprimento em função da concentração de Tm_2O_3 .

Devido a este processo de transferência de energia, a população do nível $^4I_{13/4}$ de E^{3+} diminui e a população do nível 3F_4 de Tm^{3+} aumenta. Esta afirmação está de acordo com os espectros de intensidade ASE mostrados nas figuras 129 e 130.

Na curva (a)-figura 129 mostramos a intensidade do espectro ASE para uma fibra dopada somente com 7500ppm de Er_2O_3 e não observamos a banda da transição (3F_4 ; 3H_6). As curvas (b), (c), (d), (e), e (f)-figura 129 correspondem às fibras co-dopadas, adicionalmente ao 7500ppm de Er_2O_3 , com 2500, 5000, 7500, 10000, e 1500ppm de Tm_2O_3 .

Nestas curvas observamos que a cauda da banda que corresponde à transição (3F_4 ; 3H_6), está se deslocando para a esquerda à medida que a intensidade ASE está diminuindo, indicando que a intensidade da transição (3F_4 ; 3H_6) está aumentando.

Resultados mostrados na figura 130 são similares aos obtidos para fibras, de 10 cm de comprimento, co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} e as afirmações feitas anteriormente são coerentes, devido à cauda da banda corresponder à transição (3F_4 ; 3H_6), está se deslocando para a esquerda à medida que a intensidade ASE está diminuindo; isto indica que a intensidade da transição (3F_4 ; 3H_6) está aumentando.

4.12-3 Espectros ASE, usando laser de 790nm.

Para as fibras ópticas co-dopadas com uma quantidade fixa de Er_2O_3 (7500ppm) e diversas concentrações de Tm_2O_3 (entre 2500 e 15000ppm), obtiveram-se medidas de intensidade ASE para o comprimento da fibra óptica fixado em 15 cm. Os resultados dos espectros da intensidade ASE para as fibras que foram bombeadas com laser de Ti: Safira de 790nm de comprimento de onda e 420mW de potência são mostradas na figura 131.

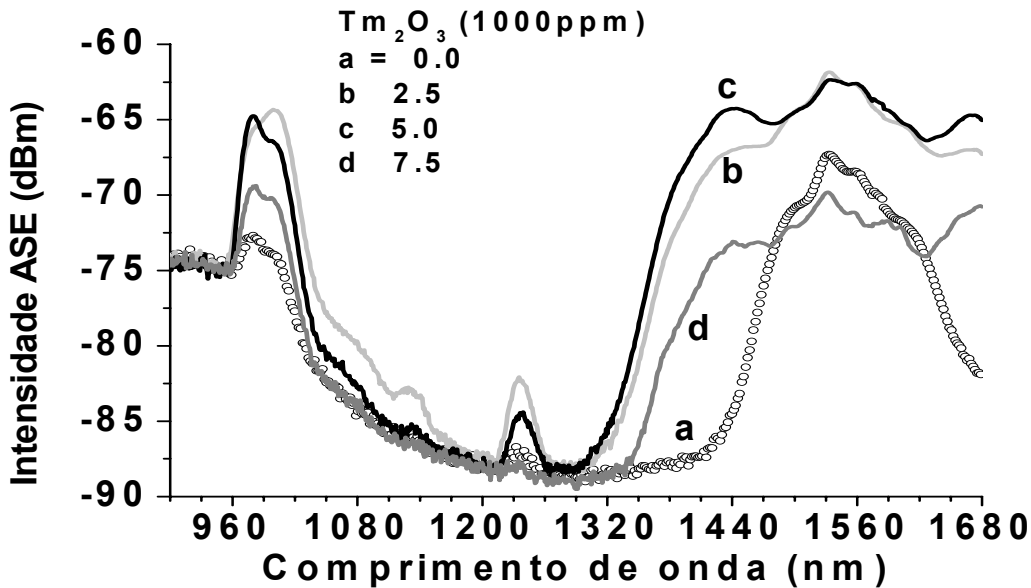


Fig. 131 Espectros de intensidade ASE em função da concentração de Tm_2O_3 para fibras de 15 cm de comprimento.

A curva (a) da figura anterior representa o espectro ASE para uma fibra dopada com 7500ppm de Er_2O_3 e esta mostra as transições ($^4\text{I}_{14/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$), ($^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{I}_{13/2}$), ($^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$), e ($^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$), na região de 900 a 1700nm. As curvas (b), (c), e (d) representam espectros de intensidade ASE para amostras co-dopadas com 2500, 5000, e 7500ppm de Tm_2O_3 respectivamente.

Nos espectros das curvas (b), (c), e (d), se observam transições ($^4\text{I}_{14/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$), ($^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{I}_{13/2}$), ($^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$) e adicionalmente se observam duas transições ($^3\text{H}_4$; $^3\text{F}_4$) e ($^3\text{F}_4$; $^3\text{H}_6$), que são identificadas pelas bandas que se encontram no lado esquerdo e direito da transição ($^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$).

A intensidade da transição ($^3\text{H}_4$; $^3\text{F}_4$) aumenta à medida que aumenta a concentração de Tm_2O_3 até 5000ppm. Isto sugere que a diferença de população entre os níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ aumenta

proporcionalmente ao aumento da concentração de Tm_2O_3 , logo, a diferença de população diminui para concentrações de Tm_2O_3 maiores que 5000ppm.

O efeito da diminuição da diferença de população se traduz numa diminuição de intensidade do espectro ASE, tal como se mostra na curva (d). Essa diminuição da diferença de população é devido ao processo de transferência de energia entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^3\text{F}_4$.

Isto permite aumentar a população do nível $^3\text{F}_4$ e uma conseqüente diminuição na diferença de população entre os níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$. Devido ao interesse de fabricar amplificadores baseados em íons de terras raras na janela de comunicações ópticas estudamos o comportamento dos espectros de intensidade ASE na região de 1400 a 1700nm.

As transições entre os níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} que permitem estudar o comportamento da largura de banda nos espectros ASE, ao redor de 1550nm, em função da concentração dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , são mostrados na figura 132.

As transições ($^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{I}_{15/2}$), ($^3\text{H}_4$; $^3\text{F}_4$) e ($^3\text{F}_4$; $^3\text{H}_6$) entre os níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , que contribuem no aumento de largura de banda nos espectros de intensidade ASE também são exibidos na figura 132.

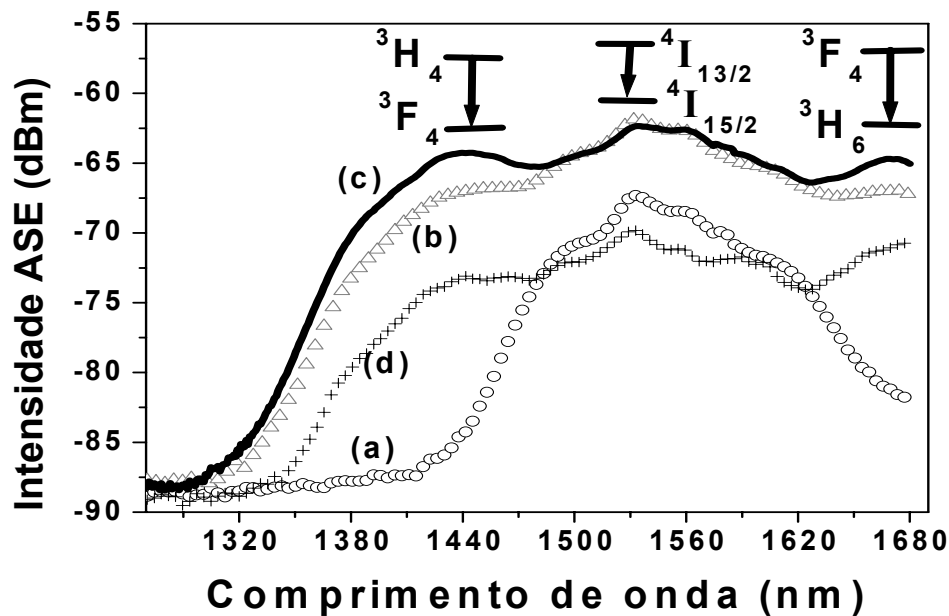


Fig. 132 Espectros da intensidade ASE e transições entre os níveis dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , obtidas bombeando fibras co-dopadas, de 15 cm de comprimento, com laser de 790nm e 420mW.

4.13 Largura de banda nos espectros de intensidade ASE

Dos espectros de intensidade ASE mostrados nas figuras 129, 130, e 132 é possível construir uma tabela de dados com os parâmetros tais como; comprimento da fibra, laser de bombeio, faixa espectral e concentrações de Er_2O_3 e Tm_2O_3 , que nos permita modelar os melhores amplificadores ópticos baseados em fibras dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} . Na tabela 18 mostramos a largura de banda dos espectros de intensidade ASE para as diferentes fibras ópticas avaliadas.

Tabela 18. Largura de banda de emissão a -3 dB da máxima intensidade ASE, para diversas concentrações de Tm_2O_3 , comprimentos de fibra e comprimentos de onda do laser de bombeio.

Laser de bombeio (nm)	Comprimento da fibra (cm)	Máxima intensidade ASE (dBm)	Tm_2O_3 (1000ppm)	Faixa espectral (nm)	Largura de banda (nm)
980	10	-49,2	0,0	1534 - 1628	94
		-53,22	2,5	1534 1622	88
		-58,08	5,0	1536 1620	84
		-61,40	7,5	1532 1616	84
980	15	-49,3	0,0	1563 1634	71
		-51,66	2,5	1558 1624	66
		-59,61	5,0	1545 1619	74
		-64,58	7,5	1531 1616	85
790	15	-67,31	0,0	1511 1585	74
		-61,84	2,5	1493 1585	92
		-62,34	5,0	1420 1607	187
		-69,80	7,5	1485 1606	121

Da tabela 18 observamos que a maior largura de banda obtida para uma fibra de 15 cm co-dopada com 7500ppm de Er_2O_3 , 5000ppm de Tm_2O_3 , bombeada com laser de Ti: Safira de 790nm e 420mW de potência foi de 187nm, na faixa espectral de 1420 a 1607nm. A maior largura de banda obtida para uma fibra de 10 cm dopada com 7500ppm de Er_2O_3 e bombeada com laser de 980nm e 120mW de potência foi de 94nm, na faixa espectral de 1534 a 1628nm.

4.14 Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ e transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ e 3F_4

O tempo de vida da transição radiativa de qualquer nível excitado de Er^{3+} ou Tm^{3+} é função de uma série de processos tais como: a taxa de decaimento através do processo multi-fônon (W_{MP}), taxa de transferência de energia entre os níveis de Er^{3+} ou Tm^{3+} e OH^{-1} ($W_{OH^{-1}}$), taxa de transferência de energia entre os próprios níveis excitados dos íons de Er^{3+} ou Tm^{3+} (W_{TE}), e o alargamento in-homogêneo que é característico da matriz vítrea.

Os íons OH^{-1} são os centros dominantes da diminuição do tempo de vida radiativo dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ em vidros dopados com íons de Er^{3+} , pois somente dois ou três fônons são suficientes para desexcitar os íons de Er^{3+} .

Nos vidros co-dopados com os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} o processo de transferência de energia, entre os níveis excitados $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} e 3F_4 de Tm^{3+} , é outro dos processos que diminui o tempo de vida radiativo do nível $^4I_{13/2}$. Isto é devido ao casamento entre estes níveis excitados que são os mais próximos dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} na região de 1550nm.

Com a finalidade de estudar os efeitos da diminuição de intensidade dos espectros ASE na banda de 1550nm, com um aumento da concentração de Tm_2O_3 em fibras ópticas co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , decidiu-se fazer medidas do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ com lasers de bombeio de 790nm e 980nm em forma separada.

Para isto usaram-se as montagens experimentais que já foram descritas anteriormente. No eixo esquerdo da figura 133 mostramos os resultados das medidas do tempo de vida na banda de 1550nm em função da concentração de Tm_2O_3 , para as fibras co-dopadas que foram bombeadas separadamente com lasers de 790 e 980nm.

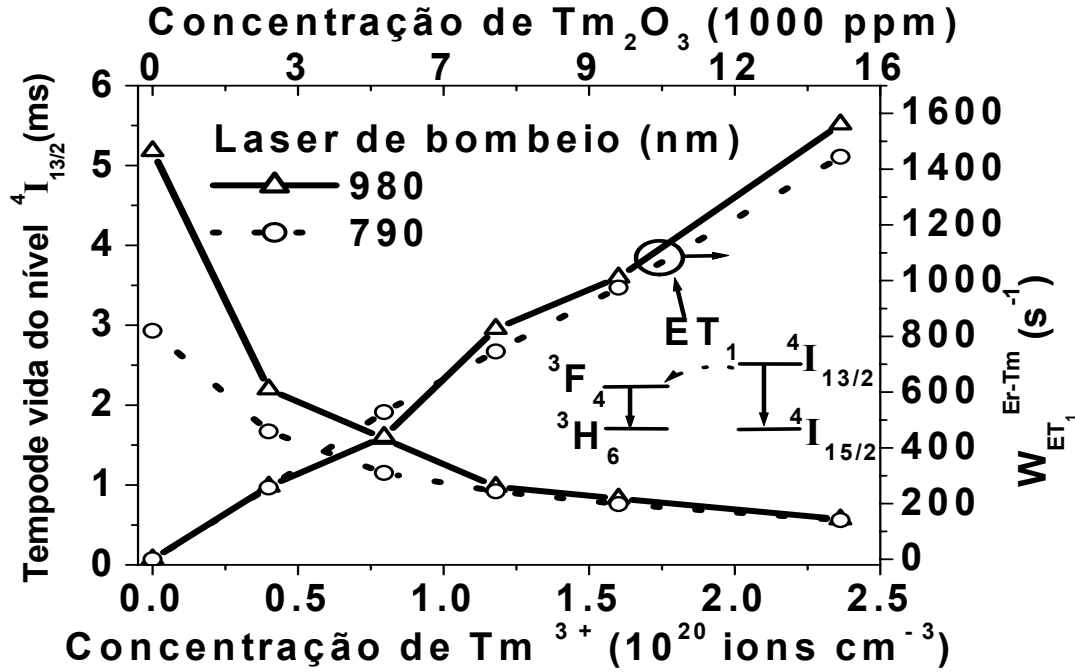


Fig. 133 O tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ e a taxa de probabilidade de transferência de energia entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ Er^{3+} e $^3\text{H}_6$ Tm^{3+} .

O tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ para concentrações menores que 7500ppm de Tm_2O_3 , usando bombeio de 980nm, é sempre maior para o bombeio de 790nm.

O fato de que o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ é maior usando um laser de bombeio de 980nm é devido à população do nível $^4\text{I}_{13/2}$ diminuir pelo processo de ESA e consequentemente aumenta a população do nível $^2\text{H}_{11/2}$, quando a fibra co-dopada é bombeada com laser de 790nm. Entretanto, para concentrações acima de 7500ppm de Tm_2O_3 , os tempos de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ são aproximadamente iguais e independentes do laser de bombeio, o qual está relacionado com a influência do processo TE.

Neste caso, o processo TE é dominante e faz com que ambos os valores do tempo de vida radiativo, para concentrações de Tm_2O_3 maiores que 7500ppm, sejam iguais. Também observamos que para ambos os casos do laser de bombeio, o tempo de vida diminui à medida que a concentração de Tm_2O_3 aumenta.

A influência do tempo de vida radiativo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} com o processo de transferência de energia na presença dos íons de Tm^{3+} é relacionado através das taxas de probabilidade de transição radiativa e não radiativa, assim como da eficiência quântica.

Para as fibras ópticas dopadas somente com íons de Er^{3+} , é possível calcular a probabilidade de transição radiativa (W_R) através dos parâmetros de Judd-Ofelt, e a probabilidade não radiativa (W_{NR}), medindo experimentalmente o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ (τ_e) e usando a equação 23.

$$\tau_e^{-1} = W_R + W_{NR}$$

Para as fibras ópticas dos vidros teluritos co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , o procedimento de cálculo do processo de transferência de energia entre os níveis excitados $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} e $^3\text{F}_4$ de Tm^{3+} é mais complicado. Uma forma aproximada de calcular a probabilidade de transferência de energia entre níveis de energia mais próximos de Er^{3+} e Tm^{3+} é baseada na equação 29.

$$W_{TE}^{Er-Tm} = \tau_e^{-1}(1 - \eta) - W_{NR}^{Er} \quad (29)$$

Aqui, $\eta = \tau_e / \tau_c = W_R \tau_e$ representa a eficiência quântica e $\tau_c^{-1} = W_R$ é calculado pelos parâmetros de Judd-Ofelt, usando os mesmos procedimentos que foram descritos anteriormente, e W_{NR}^{Er} representa todas as probabilidades de transição não radiativa para íons de Er^{3+} numa matriz vítrea. Para calcular W_{TE}^{Er-Tm} em função da concentração de Tm_2O_3 dopamos as matrizes de vidro telurito com uma quantidade fixa de 7500ppm de Er_2O_3 e co-dopando com diversas quantidades de Tm_2O_3 entre 2500 e 15000ppm.

Os parâmetros de Judd-Ofelt são calculados a partir do espectro de absorção, para uma concentração de Er_2O_3 com 7500ppm ($1,19 \times 10^{20}$ íons/ cm^3) e ajustando o índice de refração do vidro com uma função de Sellmeier do tipo $n(\lambda) \approx \left(1 + \frac{3,24\lambda^2}{\lambda^2 - 193^2}\right)^{1/2}$ que varia em função do comprimento de onda.

Os valores dos três parâmetros de Judd-Ofelt obtidos foram de:

($\Omega_2 = 5,54$; $\Omega_4 = 1,05$; $\Omega_6 = 0,58$) 10^{-20}cm^2 , logo o tempo de vida calculado a partir destes resultados foi de $\tau_c = W_R^{-1} = 5,6 \text{ ms}$. O tempo de vida medido experimentalmente para uma fibra dopada somente com íons de Er^{3+} foi de 5,18ms para laser de bombeio de 980 nm e 2,93ms para laser de 790nm.

A partir destes resultados, obtemos a probabilidade de transição não radiativa $W_{NR}^{Er} = 163 \text{ s}^{-1}$ para o

bombeio de 790nm e $W_{NR}^{Er} = 14 \text{ s}^{-1}$ para 980nm, usando a expressão $W_{NR} = \left(\frac{1}{\tau_e} - \frac{1}{\tau_c}\right)$.

No lado direito do eixo das coordenadas da figura 133 mostramos os valores da taxa de probabilidade de transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} e 3F_4 de Tm^{3+} ($W_{TE_1}^{Er-Tm}$), os quais foram calculados usando a fórmula 29.

Observamos que $W_{TE_1}^{Er-Tm}$ mostra uma tendência linear crescente à medida que a concentração de Tm_2O_3 aumenta e independe do comprimento do laser de bombeio assim como da potência, isto é, $W_{TE_1}^{Er-Tm}$ somente tem uma dependência da concentração dos íons de Tm^{3+} e este resultado era de se esperar.

A influência desta taxa de probabilidade de transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} e 3F_4 de Tm^{3+} é na máxima intensidade ASE, a qual diminui à medida que esta quantidade aumenta.

A intensidade ASE dos espectros mostrados na figura 129, os quais são analisados para um comprimento de onda fixo em 1532nm, diminui linearmente à medida que $W_{TE_1}^{Er-Tm}$ aumenta e os resultados são mostrados na figura 134.

Observamos também na mesma figura que quando $W_{TE_1}^{Er-Tm}$ aumenta em 1600 s^{-1} aproximadamente, a intensidade ASE, fixa em 1532nm, diminui em 20 dB somente por efeito do aumento de concentração de Tm_2O_3 em 15000ppm.

O efeito de aumentar a concentração de Tm_2O_3 numa fibra óptica co-dopada e bombeada com laser de 980nm é um limitante da eficiência de um amplificador óptico baseado em fibras co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , devido ao processo de transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} e 3F_4 de Tm^{3+} .

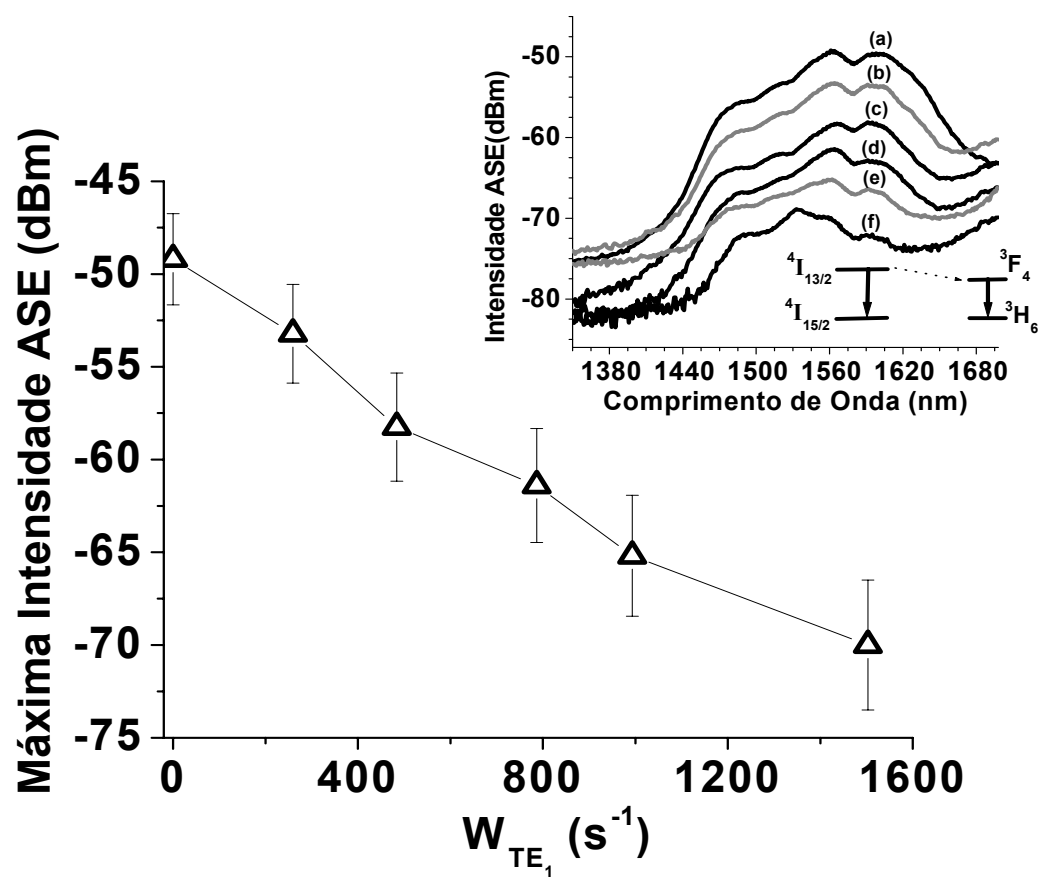


Fig. 134 A máxima intensidade ASE em função da taxa de probabilidade de transição.

4.15 Distância de separação entre íons de Er^{3+} e Tm^{3+} numa matriz vítrea de telurito

Para calcular a distância de separação entre os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , isto é, considerando uma interação do tipo dipolar-elétrica em sistemas diluídos, é necessário primeiro calcular a secção eficaz de absorção do íon Tm^{3+} , assim como a secção eficaz de emissão do íon de Er^{3+} .

A secção eficaz de absorção do íon Tm^{3+} é calculada a partir do espectro de transmitância de uma matriz vítrea co-dopada, entretanto, a secção eficaz de emissão do íon de Er^{3+} é calculada usando a expressão sugerida por Miniscalco [78].

O cálculo da secção eficaz de emissão de Er^{3+} é feito através da equação (30) que envolve termos tais como a luminescência normalizada, o tempo de vida medido experimentalmente e o índice de refração na região de 1530nm. O espectro de luminescência foi obtido bombeando a fibra dopada com íons de Er^{3+} com um laser de 790nm e coletando a intensidade de luminescência com um analisador óptico de espectros (OSA).

A equação 30 pode-se expressar em termos da energia (em cm^{-1}) para calcular o valor da secção eficaz máxima (σ_0), de forma que o valor do tempo de vida medido experimentalmente seja considerado no cálculo:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu \quad (30)$$

Nesta equação, τ é o tempo de vida medido experimentalmente, c a velocidade da luz no vácuo, ν a frequência da luz no meio (em s^{-1}), n o índice de refração do meio, e σ_e a secção eficaz de emissão dos íons de Er^{3+} . A equação 30 transforma-se na equação 31 usando as relações $\nu = c \bar{\nu}$ e $\bar{\nu} = 10^7 / \lambda$, onde $\bar{\nu}$ é o número de onda (em cm^{-1}) e λ é o comprimento de onda (em nm).

$$\frac{1}{\tau} = 8\pi n^2 c \int \bar{\nu}^2 \sigma_e(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (31)$$

A secção eficaz de emissão pode-se expressar em termos da luminescência normalizada (σ_N) usando a relação $\sigma_e(\nu) = \sigma_0 \sigma_N(\nu)$ e substituindo na equação 31 é possível obter o valor da secção eficaz máxima (σ_0).

$$\sigma_0 = \frac{1}{\tau [8\pi n^2 c \int \bar{\nu}^2 \sigma_N(\bar{\nu}) d\bar{\nu}]} \quad (2)$$

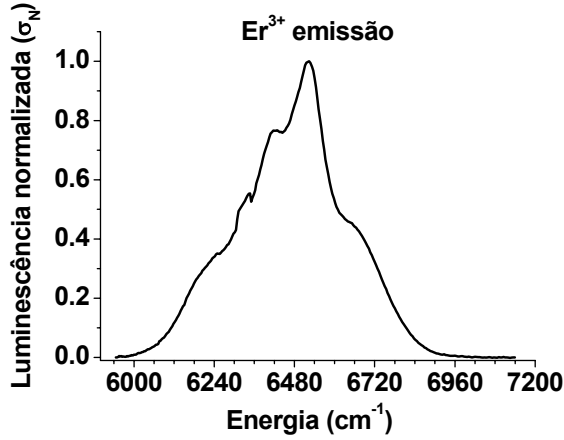


Fig. 135 A intensidade de luminescência normalizada

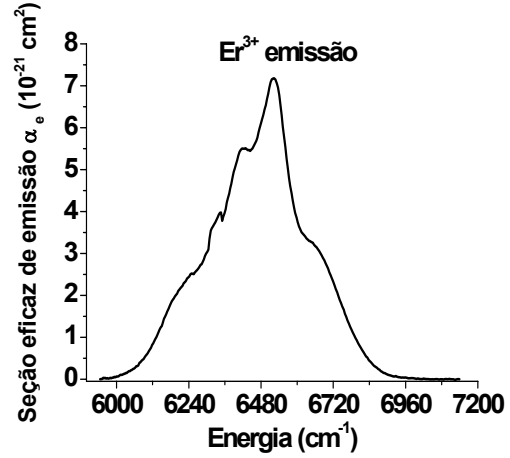


Fig. 136 A secção eficaz de emissão, qual foi obtida usando a equação 32.

Neste caso, o espectro de luminescência dos íons de Er^{3+} (fibra óptica dopada com 7500ppm de Er_2O_3) foi obtido com um laser de Ti: Safira de 790nm, o tempo de vida medido experimentalmente com laser de 790nm foi $\tau = 2,93\text{ms}$, e o índice de refração do material dopado foi $n = 2,0709$.

Os resultados da luminescência normalizada e a secção eficaz de emissão dos íons de Er^{3+} , usando esses dados e as equações anteriormente descritas, são mostrados nas figuras 135 e 136 respectivamente. Similarmente conseguiu-se calcular o valor da secção eficaz máxima e cujo resultado foi $\sigma_0 = 7,2 \times 10^{-21} \text{cm}^2$.

Com os resultados de secção eficaz de emissão dos íons de Er^{3+} e a secção eficaz de absorção dos íons de Tm^{3+} e a probabilidade de transferência de energia considerando uma interação do tipo dipolar-elétrica entre os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , é possível finalmente calcular a distância de separação. A taxa de probabilidade de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} relaciona-se com as secções eficazes de emissão de Er^{3+} (σ_e) e de absorção de Tm^{3+} (σ_a), o tempo de vida do nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} (τ_e) e o índice de refração (n) do material hospedeiro dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} . Esta quantidade é dada pela equação (20).

$$W_{TE} = \frac{1}{\tau_e} \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 R_{ea}^6} \int \left(\frac{f_e(E) f_a(E)}{E^4} \right) dE$$

Onde $f_e(E)$ e $f_a(E)$ são as funções das secções eficazes normalizadas, tal que $\int f_e(E) dE = 1$ e $\int f_a(E) dE = 1$. As quantidades $f_a(E)$ e $f_e(E)$ estão relacionadas com as secções eficazes de absorção dos íons de Tm^{3+} e emissão dos íons de Er^{3+} respectivamente, tal que $\int f_a(E) dE = \int \frac{\sigma_a(E)}{Q_A} dE = 1$ e $\int f_e(E) dE = \int \frac{\sigma_e(E)}{Q_E} dE = 1$.

R_{ea} é distância de separação entre os íons de Er^{3+} (emissor) e Tm^{3+} (absorvedor).

A equação anterior pode-se expressar em termos de uma quantidade definida com a distância de interação crítica (R_0) e esta distância crítica pode-se expressar por sua vez em função das secções eficazes de absorção e emissão, tal como a energia (em cm^{-1}).

$$W_{TE} = \frac{1}{\tau_e} \left(\frac{R_0}{R_{ea}} \right)^6 \quad (33)$$

$$R_0^6 = \frac{3}{4\pi n^4} \frac{\int \left(\frac{\sigma_e(\bar{\nu}) \sigma_a(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} \right) d\bar{\nu}}{\int \sigma_e(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}$$

Onde a energia $E = hc \bar{\nu}$ é função do número de onda $\bar{\nu}$.

Para calcular o valor de R_0 usamos resultados das secções eficazes de emissão dos íons de Er^{3+} e absorção dos íons de Tm^{3+} que se sobrepõem numa faixa de comprimento de onda ou energia, os quais são mostrados na figura 137.

O valor do índice de refração $n(1536\text{nm}) = 2,0709$ assim como o maior valor do tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ igual a $\tau = 5,18\text{ms}$, foram consideradas quantidades constantes para o caso de bombeio de 980nm.

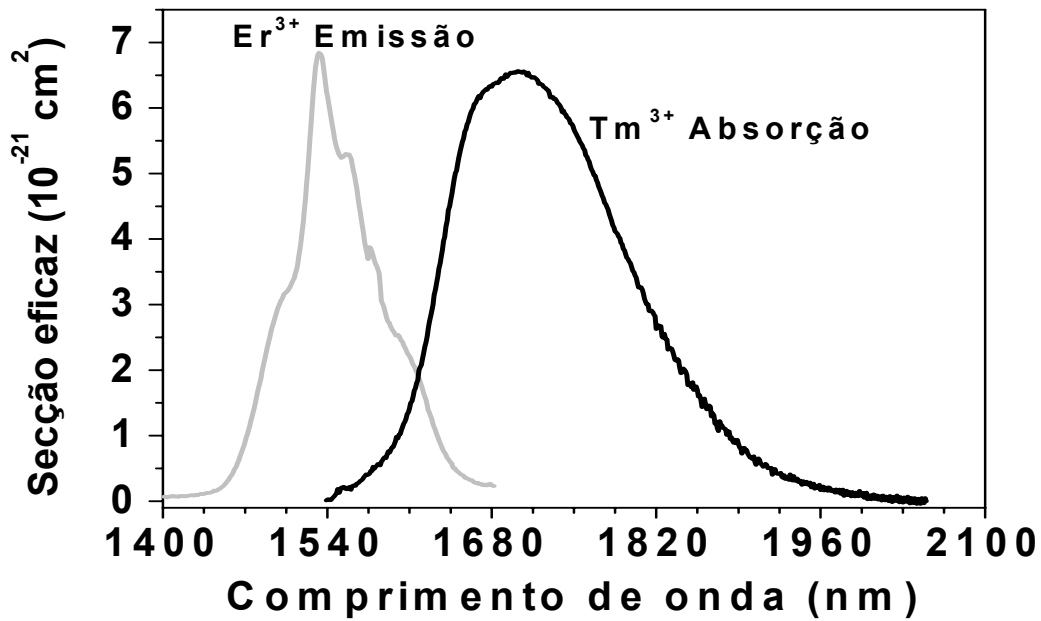


Fig. 137 Seções eficazes de emissão e absorção dos íons de Er³⁺ e Tm³⁺ respectivamente

A distância crítica de separação entre os íons de Er³⁺ e Tm³⁺, tal que a taxa de probabilidade de transferência de energia seja igual a 1, é neste caso igual a $R_0 = 1,17\text{nm}$.

A distância de separação entre os íons de Er³⁺ e Tm³⁺ (R_{ea}), à medida que aumenta a concentração de Tm₂O₃ na matriz, é calculada usando a equação 33, onde os valores da taxa de probabilidade de

transição foram obtidos da figura 133. Os resultados da distância média ($R_{ea} = \frac{(R_{980} + R_{790})}{2}$) de

separação entre os íons de Er³⁺ e Tm³⁺ mostram-se na figura 138.

Nesta figura, observa-se que a distância de separação entre os íons de Er³⁺ e Tm³⁺ diminui quando aumenta a concentração de Tm₂O₃, a qual é próxima dos resultados de distância de separação entre íons vizinhos (R_{NN}), mostrados por C. Y. Chen, para uma distribuição aleatória de íons numa matriz vítrea [79].

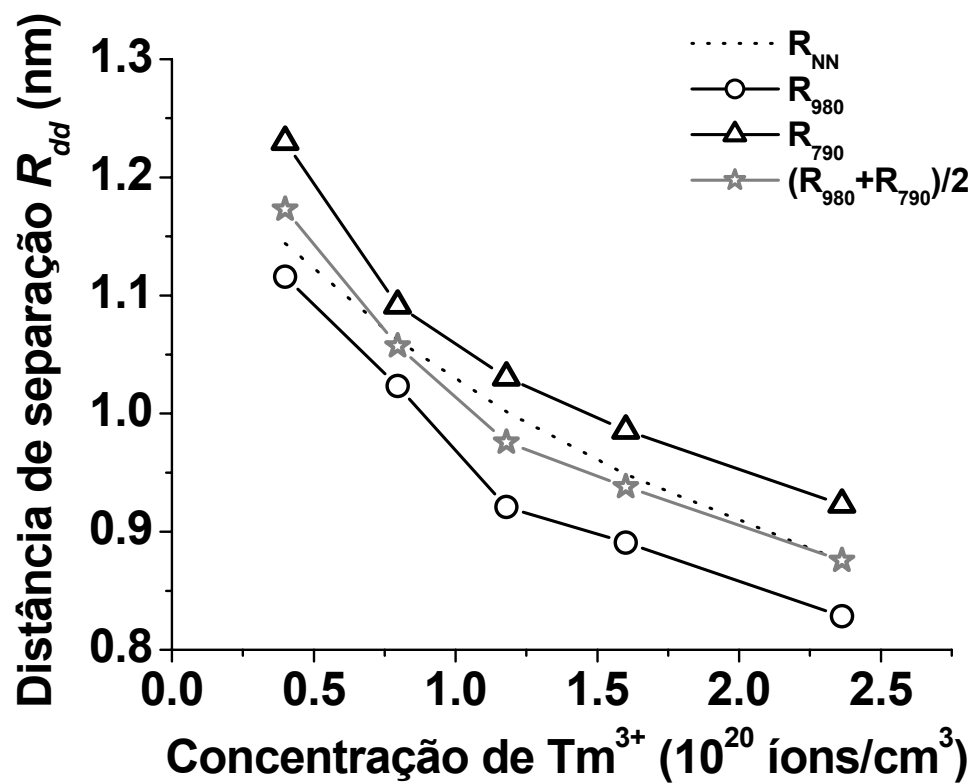


Fig. 138 Distância de separação entre os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} em função da concentração de Tm_2O_3 , numa fibra óptica co-dopada.

4.16 Espectros ASE em 1550nm, usando uma fibra fotônica dopada com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} .

Os espectros de emissão espontânea amplificada, usando uma fibra fotônica dopada com íons de Er^{3+} (5000ppm de Er_2O_3) e Tm^{3+} (5000ppm de Tm_2O_3), bombeadas com lasers de 980 e 790nm, são mostrados na figura 139. Na figura 139-(a), os espectros foram obtidos para diferentes comprimentos da fibra fotônica, usando o laser de bombeio de 980nm (120mW).

A partir destes espectros conseguiu-se medir a largura de banda, entre pontos que se encontram a -3 dB da intensidade ASE máxima e como resultado, obteve-se 100nm, uma largura de banda máxima para uma fibra de 30 cm.

Na figura 139-(b), os espectros foram obtidos em forma similar para diferentes comprimentos de fibra e laser de bombeio de 790nm (400mW). A partir destes espectros conseguiu-se medir uma largura de banda máxima de 187nm de largura de banda para uma fibra de 15 cm.

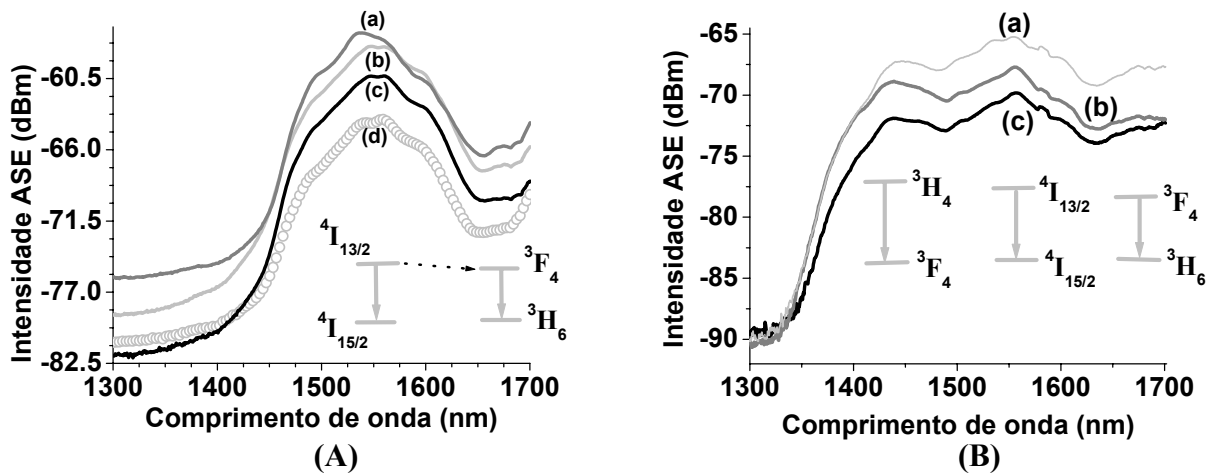


Fig. 139 Espectros de intensidade ASE. Em (A), comprimento das fibras fotônicas (a)=15, (b)=30, (c)=50 e (d)=110 cm. Em (B), comprimento das fibras fotônicas (a)=15, (b)=24 e (c)=50 cm.

Capítulo V

5 *Conclusões*

5.1 Propriedades físicas dos vidros teluritos $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

O comportamento das propriedades físicas destes vidros depende das proporções de cada um dos constituintes, tal como foi mostrado na parte dos resultados, apesar de ter TeO_2 em maior concentração dentro do vidro.

A partir de estudos com vidros binários, $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, mostrou-se que WO_3 tem uma influência direta no coeficiente de expansão térmica, de tal forma que com um aumento na concentração de WO_3 o coeficiente de expansão térmica diminui e desta forma diminui a fragilidade do vidro.

Por outro lado os vidros com altas concentrações de WO_3 são mecanicamente são mais resistentes. A influência de WO_3 também está relacionada com o aumento na largura de banda nos espectros de emissão, devido à existência de muitos sítios dos íons de Er^{3+} que foram formados pela existência das unidades estruturais TeO_3 e WO_6 que são de baixa simetria. Altas concentrações de WO_3 no vidro telurito são favoráveis para um aumento na estabilidade térmica.

A partir de estudos com vidros quaternários, $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, mostrou-se que Na_2O tem influência direta na qualidade óptica do vidro, isto é, um aumento até 12mol% de Na_2O em vidros quaternários, diminui o coeficiente de atenuação.

A diminuição do índice de refração está relacionada com o aumento de Na_2O . Altas concentrações de Na_2O no vidro telurito tornam o vidro frágil e são desfavoráveis para o aumento da estabilidade térmica.

Pequenas quantidades de Nb_2O_5 em vidros teluritos quaternários incrementam o índice de refração, o que é útil para controlar a diferença de índice de refração entre a casca e o núcleo.

Foram estas propriedades que determinaram a escolha das concentrações apropriadas de cada um dos constituintes do vidro telurito e que foram estabelecidas nas proporções que se mostram em seguida:

$70\text{TeO}_2\text{-}19\text{WO}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%) para o caso de uma fibra óptica convencional e

$71\text{TeO}_2\text{-}22,5\text{WO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (mol%) para o caso de uma fibra fotônica.

5.2 Fabricação de tubos de vidros teluritos pelo método de sucção e centrifugação

Tubos de vidros teluritos foram fabricados usando os métodos de sucção e centrifugação. Usou-se o método de sucção para a fabricação de tubos com um diâmetro interno pequeno, pela facilidade de fabricação.

Neste caso, os tubos fabricados apresentavam ligeiramente um diâmetro interno não uniforme. Segundo este método conseguiu-se fabricar tubos com até 15 cm de comprimento, diâmetro externo de 7 mm, e diâmetro interno de 2 mm.

Também se usou o método de centrifugação como uma forma alternativa de fabricação dos tubos de vidros teluritos com diâmetro interno uniforme, assim como de parede fina.

Este método requer maior destreza, da parte do pesquisador, no processo de fabricação. Segundo este método, conseguiu-se fabricar tubos com até 12 cm de comprimento, diâmetros externos de 7 e 10 mm e os diâmetros internos entre 4 e 9 mm foram controlados pela velocidade de rotação do motor e a temperatura próxima à chama do maçarico.

5.3 Fabricação de fibras ópticas convencionais e fotônicas dos vidros teluritos

Fibras ópticas convencionais de vidros teluritos foram fabricadas numa torre de puxamento modelo Heathway com uma velocidade de alimentação da pré-forma de 1.2mm/min e velocidade de puxamento controlada entre 3,2 e 3,5 m/min. As pré-formas das fibras ópticas convencionais foram feitas pelo método de bastão dentro de tubo “Rod in Tube”.

O diâmetro externo das fibras foi de 125 μ m e com uma variação máxima de 10 μ m. As aberturas numéricas das fibras foram entre 0,06 e 0,16 para as fibras ópticas dopadas com íons de Er³⁺ (7500ppm de Er₂O₃) e Tm³⁺ (entre 2500 e 15000ppm de Tm₂O₃). As fibras ópticas fabricadas tiveram os diâmetros do núcleo que variaram entre 10,5 e 14 μ m.

As fibras fotônicas foram fabricadas usando a mesma torre Heathway. As pré-formas foram feitas usando o método de empilhamento, o qual consiste em pôr um número determinado de capilares em volta de um bastão sólido, dentro de um tubo de vidro telurito.

Foram fabricadas fibras ópticas fotônicas com uma estrutura simples (um período de orifícios em volta do núcleo) e outra complexa (dois períodos de orifícios em volta do núcleo).

5.4 Largura de banda dos espectros de emissão espontânea

A partir dos espectros de emissão espontânea amplificada, obtidas bombeando o núcleo das fibras dopadas com íons de Er³⁺ e Tm³⁺ com lasers de 980nm (120mW) e 790nm (400mW), conseguiu-se calcular a largura de banda de cada um dos espectros.

Foram realizadas medidas de largura de banda em função da concentração dos íons de Tm³⁺, assim como em função do comprimento da fibra.

No caso de uma fibra óptica convencional, uma largura de banda máxima de 187nm foi conseguida, entre 1420 e 1607nm a qual abrange as janelas S+C+L das comunicações ópticas, para uma fibra de 15 cm de comprimento dopada com 7500ppm de Er_2O_3 e 5000ppm de Tm_2O_3 .

Esta grande largura de banda tem contribuições das transições ($^4\text{I}_{31/2}$; $^4\text{I}_{15/5}$), ($^3\text{H}_4$; $^3\text{F}_4$) e ($^3\text{F}_4$; $^3\text{H}_6$) dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} respectivamente e para o núcleo de uma fibra óptica dopada com 7500ppm de Er_2O_3 e 5000ppm de Tm_2O_3 resulta ser a maior.

No caso de uma fibra fotônica, similarmente conseguiu-se uma largura de banda máxima de 187nm nos espectro de emissão espontânea, usando uma fibra de 15 cm e dopada com íons de Er^{3+} (5000ppm de Er_2O_3) e Tm^{3+} (5000ppm de Tm_2O_3).

5.5 Eficiência quântica e processos de transferência de energia entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^3\text{F}_4$

A partir de vidros dopados com íons de Er^{3+} entre 1000 e 1000ppm conseguiu-se determinar a eficiência quântica máxima em função da concentração de Er_2O_3 . Para as fibras ópticas dopadas somente com os íons de Er^{3+} , a eficiência quântica máxima foi de 90% e a concentração dos íons de Er^{3+} requerida para este valor foi equivalente a 7500ppm de Er_2O_3 .

Para as fibras ópticas dopadas com uma concentração fixa de 7500ppm de Er_2O_3 e concentrações de Tm_2O_3 que variavam entre 2500 e 15000ppm, estudou-se a influência das concentrações dos íons de Tm_2O_3 no tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} .

A partir das medidas de intensidade ASE em 1550nm, observou-se que devido ao aumento na concentração de Tm_2O_3 , esta quantidade diminui.

A intensidade ASE em 1550nm é muito dependente da transição ($^4\text{I}_{31/2}$; $^4\text{I}_{15/5}$) e devido ao aumento na concentração de Tm_2O_3 , o nível $^4\text{I}_{13/2}$ é depopulado pelo processo de transferência de energia

entre os níveis $^4I_{13/2}$ e 3F_4 , o que finalmente traz como consequência a diminuição da intensidade da transição ($^4I_{31/2}$; $^4I_{15/5}$).

O processo de transferência de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ e 3F_4 deteriora a eficiência quântica do amplificador para as concentrações de Tm_2O_3 entre 7500 e 15000ppm, isto é, uma possível explicação para a diminuição da intensidade ASE em 1550nm e uma conseqüente diminuição da largura de banda ao redor de 1550nm.

Perspectivas Futuras.

É possível a fabricação de um amplificador óptico de grande largura de banda e uma fibra laser de comprimento curto (entre 5 e 30 cm), usando fibras ópticas co-dopadas com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} assim como bombeadas simultaneamente com lasers de 790 e 980nm.

Este manuscrito introduz um avanço na área das fibras fotônicas de vidros teluritos, usando o método de empilhamento.

A fabricação de amplificadores ópticos de grande largura de banda, usando fibras fotônicas dos vidros teluritos, é uma possibilidade que permite evitar os processos de cristalização através do controle do índice de refração usando outros materiais dopantes.

Publicações.

- ✓ “Processo de produção de tubos, capilares e bastões de vidro telurito”, Patente, PI0502659-8, 2005.
- ✓ “ Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped tellurite fibers for broadband optical fiber amplifier around 1550nm band”, OFT, in press, 2005.
- ✓ “Ultra large amplification bandwidth of Er^{3+} and Tm^{3+} at S and L band from TeO_2 - WO_3 - Na_2O - Nb_2O_5 glass doped optical fibers”, Proc. SPIE, Vol. 5723, 243, 2005.
- ✓ “Lifetime of the $^4\text{I}_{13/2}$ excited level of the Er^{3+} -ion in the glass system TeO_2 - WO_3 - Na_2O - Nb_2O_5 ”, Proc. SPIE, Vol. 5723, 248, 2005.

Referências Bibliográficas

- [1] www.telephonymuseum.com/telephone%20history.htm
- [2] www.davesite.com/webstation/net-history.shtml
- [3] www.darwinmag.com/read/010102/buzz_mover.html
- [4] K. C. Kao and G. A. Hockhan, “ Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies” Proc. IEE 113 (7), 1151 (1966)
- [5] G. P. Agrawal, “Fiber-Optic Communication Systems”, Second Edition, Impresso em New York (1997) por John Wiley & Sons, Inc.
- [6] A. Mori, Y. Ohishi and S. Sudo, “Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier”, Electron. Lett., 33 (10), 863 (1997).
- [7] H. Jeong, K. Oh, S. R. Han and T. F. Morse, “Broadband amplified spontaneous emission from an Er^{3+} - Tm^{3+} -codoped silica fiber”, Opt. Lett., 28 (3), 161 (2003)
- [8] L. H. Huang, A. Jha, S. Shen, X. Liu, “Broadband emission in Er^{3+} - Tm^{3+} codoped tellurite fibre”, Opt. Express, 12, 2429 (2004)
- [9] S. Shen, M. Naftaly, A. Jha, “Tungsten-tellurite – a host glass broadband EDFA”, Opt. Commun., 205, 101 (2002)
- [10] M Arumugam, “Optical fiber communication – an overview”, Pramana- J. Phys., 57 (5&6), 849 (2001)
- [11] P. Urquhart, “Component technologies for future optical networks”, IEE Proc- Optoelectron., 150(1), 1 (2003)
- [12] M. K. Barnoski, “Fundamentals of optical Fiber communications”, impresso em New York (1976) por Academic Press, Inc.
- [13] B. E. A Saleh and M. C. Teich, “Fundamentals of Photonics”, impresso em New York (1991) por Jhon Wiley & Sons, Inc.
- [14] A. W. Snyder, “Asymptotic expressions for Eigenfunctions and Eigenvalues of a Dielectric or Optical Waveguide”, em Optical Fibre Waveguides de IEE reprint series 1, Editado por P. J. B. Clarricoats, impresso em UK por Unwin Brothers Limited, Old Woking, Surrey (1975)
- [15] D. Gloge, “Weakly guiding fibers”, Appl. Opt. 10 (10), 2252 (1971)
- [16] F. P. Kapron, D. B. Keck, and R. D. Maurer “Radiation losses in glass optical waveguides”, Appl. Phys. Lett, 10 (17), 423 (1970)

- [17] D. Kato, “Fused-silica-core glass fiber as a low-loss glass waveguide” Appl. Phys. Lett, 22 (1), 1 (1973)
- [18] T.C. Rich, and D. A. Pinnow, “Total optical attenuation in bulk fused silica ” Appl Phys Lett, 20 (7), 264 (1972)
- [19] T. Miya, Y. Terunuma, T. Miyoshita, “Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μ m”, Electron. Lett, 15, 106 (1979)
- [20] M. Born and E. Wolf, “Principles of optics”, Sexta Edição, Impresso em University Press (1980), Cambridge (UK)
- [21] M. Karlsson, “Maxwell’s eqs., waveguides, modes”, Fiber Optic Communication E4/F4, Lecture 2, (2003)
- [22] A. L. Schawlow and C. H. Townes, “Infrared and optical maser”, Phys. Rev., 112 (6), 1940 (1958)
- [23] P. P. Sorokin and M. J. Stevenson, “Stimulated infrared from trivalent Uranium”, Phys. Rev. Lett., 5 (12), 557 (1960)
- [24] E. Snitzer, “Optical maser action of Nd³⁺ in a Barium crown glass”, Phys, Rev. Lett., 7 (12) 444 (1961)
- [25] W. Kaiser, “Fluorescence and optical maser effects in CaF₂: Sm⁺⁺”, Phys. Rev., 123 (3), 766 (1961)
- [26] Z. J. Kiss and R. C. Duncan, “Optical maser action in CaWO₄-Er³⁺”, Proc. IRE, 50 (6), 1531 (1962)
- [27] E. Snitzer and R. Woodcock, “Er³⁺-Yb³⁺ glass laser”, Appl. Phys. Lett, 6 (3), 45 (1965)
- [28] J Stone and C. A. Burrus, “Neodymium-doped silica lasers in end-pumped fiber geometry”, Appl. Phys. Lett, 23 (7), 388 (1973)
- [29] M. J. Weber, “Science and technology of laser glass”, J.Non-Cryst. Solids, 123, 208 (1990)
- [30] T. Yano, A. Fukomoto and A. Watanabe, “Tellurite glass: A new acousto-optic material”, J. Appl. Phys. 42 (10), 3674 (1971)
- [31] R. Reisfeld and Y. Eckestein, “Intensities of electronic transitions and Quantum efficiencies of the green luminescence of Er³⁺ in Tellurite glasses”, Solid State Commun., 13, 741 (1973)
- [32] R.O Heckroodt and M. A. Res, “Erbium tellurite glaess”, Phys. Chem. of Glasses, 17 (6), 217 (1976)

- [33] P. Urquhart, "Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers", IEE Proc., 135 (6), 385 (1988)
- [34] J. S. Wang, E. M. Vogel and E. Snitzer, "Tellurite glass: A new candidate for fiber devices", Optical Materials 3, 187 (1994)
- [35] IEEE journal of selected CE Chryssou, 2000
- [36] S Neov, V. Kozhukharov, I. Gerasimova, K. Krezhov and B. Sidzhimov, "A model for structural recombination in tellurite glasses", J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 2475 (1979)
- [37] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka and M. Tonokawa, "Raman Spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{-TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, and Tl) glasses", J. Non-Cryst. Solids, 144, 128 (1992)
- [38] T Sekiya, N. Mochida and S. Ogawa, "Structural study of $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses", J Non-Cryst. Solids, 176, 105 (1994)
- [39] P Charton, L. Gengembre and P. Armand, "TeO₂-WO₃ glasses: Infrared, XPS and XANES structural characterizations", J. Solid State Chem., 168, 175 (2002)
- [40] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato and T. Komatsu, "Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in $\text{K}_2\text{O-WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses", J. Non-Cryst. Solids, 242, 154 (1998)
- [41] A Jha, S. Shen and M. Naftaly, "Structural origin of spectral broadening of 1.5- μm emission in Er^{3+} -doped Tellurite glasses", Phys. Rev B, 62 (10), 6215 (2000)
- [42] T sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, "Raman spectra of MO-TeO_2 (M= Mg, Sr, Ba and Zn) glasses", J. Non-Cryst. Solids, 168, 106 (1994)
- [43] K. Muruganandam and M. Seshasayee, "Structural study of $\text{LiPO}_3\text{-TeO}_2$ glasses", J. Non-Cryst. Solids, 222, 131 (1997)
- [44] D. Zhu, C. S. Ray, W. Zhou and D. E. Day, "Glass transition and fragility of $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ glasses", J. Non-Cryst., 319, 274 (2003)
- [45] G. Ozen A. Aydinli, S. Cenk, A. Sennaroglu, "Effect of compositions on the spontaneous emission probabilities, stimulated emission cross-sections and local environment of Tm^{3+} in $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glass", J. Lumin., 101, 293 (2003)
- [46] www.iec.org/online/tutorials/raman/topic02.html
- [47] M. N. Islam, "Raman amplifiers for telecommunications", IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., Vol 8, May-June 2002

- [48] P. Pfeiffer, “Optics and telecommunications”, International Summer School, Strasbourg 2004, Université Louis Pasteur.
- [49] M. Ivanda, R. Clasen, M. Hornfeck and W. Kiefer, “Raman spectroscopy on SiO₂ glasses sintered from nanosized particles”, J. Non- Cryst. Solids, 322, 46 (2003)
- [50] T. Furukawa, K. E. Fox and W. B. White, “Raman spectroscopy investigations of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and units structures in sodium silicate glasses”, J. Chem. Phys. 75 (7), 3226 (1981)
- [51] [www.osa-opn.org/view_file.cfm?doc=%24\)%2C'.K%40%20%20%0A&id=%25\(%2C%2F%2CJ%2C\(%20%0A](http://www.osa-opn.org/view_file.cfm?doc=%24)%2C'.K%40%20%20%0A&id=%25(%2C%2F%2CJ%2C(%20%0A)
- [52] P. Dainese, J.M. Chavez Boggio, and H. L. Fragnito, ["Broadband 88% Efficient Two-Pump Fiber Optical Parametric Amplifier"](#), European Conference on Optical Communications, ECOC 2003, Rimini, Italy, paper We4.P8, pp. 572-573 (2003)
- [53] A. Mori, T. Sakamoto, K. Shikano, K. Kobayashi, K. Hashino and M. Shiinizu, “Gain flattened E³⁺-doped tellurite fibre amplifier for WDM signals in the 1581-1616nm wavelength region”, Electron. Lett, 36 (7), 621 (2000)
- [54] S. Aozasa, T. Sakamoto, T. Kanamori, K. Hocino and M. Shimizu “Gain-shifted thulium-doped amplifiers employing novel high concentration doping technique” Electron. Lett, 36 (5), 418, 2000
- [55] A. Bjarklev, T. Rasmussen, J. H. Povlsen, O. Lumholt, K. Rottwitt, S. Dahl-Petersen and C. C. Larsen “9dB gain improvement of 1300 nm optical amplified spontaneous emission suppressing fibre design” Electron. Lett., 27 (9), 1701, 1991
- [56] H. Ogoshi, S. Ichino and K. Kurotori, “Broadband optical amplifier for DWDM systems”, Furukawa Review, 19, 17 (2000)
- [57] B. R. Judd, “Optical absorption intensities of rare-earth ions”, Phys. Rev., 127, 750 (1962)
- [58] G. S. Ofelt, “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions”, J. Chem. Phys., 37 (3), 511 (1962)
- [59] R. C. Powell, “Physics of solid-state laser materials”, impresso em 1998 por Springer-Verlag New York, Inc.
- [60] W.Beall, “”, Phys. Rew 128, 2154, 1962

- [61] M. J. Weber, “Probabilities for radiative and nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 ”, Phys. Rev., 157 (2), 262 (1967)
- [62] M. J. Weber, T. E. Varitmos and B. H. Matsinger, “Optical intensities of rare-earths ions in Yttrium Orthoaluminate”, Phys. Rev. B, 8 (1), 47 (1973)
- [63] S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga and T. Hanada, “Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali-metal borate glasses”, Phys. Rev B, 46 (6), 3305 (1992)
- [64] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, “Excited state phenomena in vitreous materials”, em Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol 9, editado por K. A Gsneidner Jr. And L. Eyring, Elsevier Science B. V., 1987
- [65] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber, “Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses”, Phys. Rev. B, 16 (1), 10 (1977)
- [66] F. Auzel, “Multiphonon-assisted anti-stokes and stokes fluorescence of teriply ionized rare-earth ions” Phys. Rev. B, 13 (7), 2809 (1975)
- [67] D. L. Dexter, “A theory of sensitized luminescence in solids”, J. Chem. Phys., 21 (5), 836 (1952)
- [68] R. Reisfeld, “Excited state and energy transfer from donor cations to rare earths in the condensed phase”, Structure and bonding 30, 65 (1976)
- [69] V. V. Ravi Kanth Kumar, A. K. George, J. C. Knight and P. St. J. Russell, “Tellurite photonic crystal fiber”, Opt. Exp. 20, 2641 (2003)
- [70] K. M. Kiang, K. Frampton, T. M. Monro, R. Moore, J. Tucnott, D. W. Hewak, D. J. Richardson and H. N. Rutt, “Extruded singlemode non-silica glass holey optical fibres, Electron. Lett., 38 (12), 546 (2002)
- [71] J.B. MacChesney, P. B. O’Connor, H. M. Presby, “New technique for preparation of low-loss and graded-index optical fibers”, Proc. IEEE, 62, 1280 (1974)
- [72] Y. Ohishi, S. Mitashi and S. Takahashi “Fabrication of fluoride glass single-mode fibers”, J. Light. Tech. 2 (5), 593 (1984)
- [73] Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia, “Fibras ópticas de vidros teluritos dopados com Érbio e Túlio para amplificadores ópticos de grande largura de banda”, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp, Campinas - SP - Brazil, Julho de 2004
- [74] M. E. Lines, “Scattering losses in optic fiber materials. I. A new parametrization”, J. Appl. Phys., 55 (11), 4045 (1984)

- [75] A. Hrubý, “Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA”, Czech. J. Phys. B, 22, 1187 (1972)
- [76] W. J. Miniscalco, “Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1550nm”, J. Lightwave Technol., 9 (2), 234 (1991)
- [77] P. M. Peters and S. N. Houde-Walter, “Local structure of Er^{3+} in multicomponent glasses”, J. Non-Cryst. Solids, 239, 162 (1998)
- [78] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, “General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections”, Opt. Lett., 16 (4), 258 (1991)
- [79] C. Y. Chen, R. R. Petrin, D. C. Yeh and W. A. Sibley, “Concentration-dependent energy-transfer processes in Er^{3+} -and Tm^{3+} -doped-metal fluoride glass”, Opt. Lett., 14 (9), 432 (1989)