

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin
Departamento de Eletrônica Quântica
Laboratório de Novos Materiais Vítreos

GUIAS DE ONDA POR TROCA IÔNICA EM VIDROS TELURITOS DOPADOS COM ÍONS DE ÉRBITO

Roddy Elky Ramos Gonzáles

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves – IQ/UNICAMP

*ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DE MESTRADO DEFENDIDA PELO ALUNO RODDY ELKY
RAMOS GONZÁLES E APROVADA PELA COMISSÃO TULGANDRA*

30/11/05

Luiz Carlos Barbosa

Campinas, 17 de Setembro de 2003

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

R147g

Ramos Gonzáles, Roddy Elky

Guias de onda por troca iônica em vidros teluritos dopados com íons de érbio / Roddy Elky Ramos Gonzáles. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Luiz Carlos Barbosa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Guias de ondas óticas. 2. Vidro – Fundição.
3. Vidro – Difusão. 4. Troca iônica. 5. Érbio.
6 Acoplamento por prisma. I. Barbosa, Luiz Carlos.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Planar waveguides by ionic exchange in glasses tellurite doped with ions of erbium
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Optical wave guides
 2. Glass - Melting
 3. Glass - Diffusion
 4. Ion exchange
 5. Erbium
 6. Prism coupler
- **Área de concentração:** Física
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. Luiz Carlos Barbosa
Prof. Antonio Manoel Mansanares
Prof. Oswaldo Luiz Alves
- **Data da defesa:** 17.09.2003



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **RODDY ELKY RAMOS GONZÁLES – RA 006633** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17/09/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Luiz Carlos Barbosa

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

Antonio Manoel Mansanares

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – IFGW/UNICAMP

Oswaldo Luiz Alves

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves – IQ/UNICAMP

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CAPES, FAPESP e PRONEX.

A mis queridos padres
Ynes González Arnao y Vidal Ramos Pando

A mis hermanos
Jack Grimm y Liz Molly

A mi esposa
Carla Juliana

AGRADECIMENTOS

Un agradecimiento especial al profesor Dr. Luiz Carlos Barbosa, por su orientación segura, amistad, incentivo y comprensión en todo momento.

Al Dr. Carlos Lenz Cesar por las sugerencias en el desarrollo de este trabajo.

Agradecimiento especial a mis amigos de laboratorio por la amistad y el constante apoyo durante todo este tiempo: Carmen Rosa Eyzaguirre e Enver Fernandez Chillce.

A los compañeros de trabajo: Eugenio Rodriguez Gonzalez, Gilberto Júnior Jacob e Julio Cesar Guedes.

A mis amigos José Ciro Quispe e Robinson Figueroa Cadillo por la amistad y apoyo.

Al IFGW por la oportunidad de estudiar en el Brasil.

RESUMO

Este trabalho informa a preparação de guias de onda planar por troca iônica em vidros teluritos dopado com íons de Érbio cujas composições são, $14\text{Na}_2\text{O}-25\text{WO}_3-60\text{TeO}_2-1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%) e $2\text{GeO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-12\text{ZnO}-75\text{TeO}_2-1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%), foram preparados guias multimodos e monomodos, as profundidades dos guias podem ser controladas pela variação da temperatura e o tempo da troca iônica.

Os vidros foram preparados pela técnica convencional de fusão. Os vidros foram cortados e as duas superfícies maiores foram polidas para a caracterização e para a troca iônica.

A troca iônica $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ foi realizada submergindo as amostras de vidro num banho de sais que continha $2\text{AgNO}_3-49\text{NaNO}_3-49\text{KNO}_3$ (%peso). As temperaturas de difusão foram de 290°C até 360°C e os tempos de difusão de 1h a 24h, dependendo do vidro. Os vidros foram quimicamente estáveis durante o processo da troca iônica.

Os índices efetivos dos modos foram medidos pela técnica de acoplamento por prisma em 632,8nm, 1305,4nm e 1536nm na polarização TE. O perfil do índice foi calculado usando o método de WKB inverso e o perfil assumiu-se como uma função gaussiana.

Dos perfis medidos das amostras a varias temperaturas e tempos, foram calculados os parâmetros da difusão: coeficientes de difusão efetiva D_e e sua dependência da temperatura assim como a energia de ativação E_D .

ABSTRACT

This work reports the preparation of planar waveguides by ionic exchange in glasses tellurite doped with ions of erbium whose compositions are, $14\text{Na}_2\text{O}-25\text{WO}_3-60\text{TeO}_2-1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%) and $2\text{GeO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-12\text{ZnO}-75\text{TeO}_2-1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%), have been prepared multi-mode and single-mode waveguides, the depths of the waveguides can be controlled by the variation of ion-exchange temperatures and times.

The glasses were prepared by a conventional melting and quenching technique. The glasses were cut and the two larger surfaces were polished for the ion-exchange and characterization.

The $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ ion-exchange was performed by submerging the glass samples in a molten salt bath containing $2\text{AgNO}_3-49\text{NaNO}_3-49\text{KNO}_3$ (%wt). The diffusion temperatures had been of 290°C to 360°C and diffusion times from 1h to 24h, depending on the glass. The glasses were chemically stable during the process of ion-exchange.

The effective mode indices were measured by the prism coupler technique at 632,8nm, 1305,4nm and 1536nm at TE polarization. The index profile was calculated using the inverse WKB method and the profile by assuming as a gaussian function.

From measured index profiles for the samples at various temperatures and times, were calculated the diffusion parameters, effective diffusion coefficients D_e and its temperature dependence as well as the activation energy E_D .

SUMÁRIO

SUMÁRIO	1
ÍNDICE DAS TABELAS	4
ÍNDICE DE FIGURAS	5
LISTA DE SÍMBOLOS	7
LISTA DE ACRÔNIMOS	8
CAPÍTULO 1 – DETALHES TEÓRICOS	9
1. 1. INTRODUÇÃO	10
1. 2. VIDROS	16
1. 2. 1. DEFINIÇÃO	16
1. 2. 2. ESTRUTURA DO VIDRO	16
1. 2. 3. CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS	18
1. 2. 3. 1. VISCOSIDADE DO VIDRO	18
1. 2. 3. 2. DILATAÇÃO TÉRMICA	19
1. 2. 3. 3. DURABILIDADE QUÍMICA	19
1. 2. 4. TRANSIÇÃO VÍTREA	19
1. 2. 5. PREPARAÇÃO DE VIDROS	20
1. 3. VIDRO TELURITO	22
1. 3. 1. TELÚRIO	22
1. 3. 2. ÓXIDO (TeO₂)	22
1. 3. 3. PROPRIEDADES DOS VIDROS TELURITOS	26
1. 4. ÉRBIO	28
1. 4. 1. TERRAS RARAS	28
1. 4. 2. ACOPLAMENTO RUSSELL–SAUNDERS	29
1. 4. 3. NÍVEIS DE ENERGIA DO Er³⁺	29
1. 4. 4. MATERIAL HOSPEDEIRO	33
1. 4. 5. CONCENTRAÇÃO DE ÍONS	34
1. 4. 6. RELAXAÇÃO CRUZADA	34
1. 5. TROCA IÔNICA	39
1. 5. 1. INTRODUÇÃO	39
1. 5. 2. EQUILÍBRIO [26]	39
1. 5. 3. EQUAÇÃO DA DIFUSÃO	42
1. 5. 4. EFEITO MISTURA-ALCALINO	44
1. 5. 5. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO	44
1. 5. 5. 1. DIFUSÃO SEM UM CAMPO ELÉTRICO EXTERNO	44

1. 6. GUIA DE ONDA	49
1. 6. 1. DEFINIÇÃO	49
1. 6. 2. ÓPTICA INTEGRADA (IO)	49
1. 6. 3. FABRICAÇÃO DE GUIAS	50
1. 6. 3. 1. MATERIAIS UTILIZADOS	50
1. 6. 3. 2. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO	51
1. 6. 4. TECNOLOGIA WDM	52
1. 7. ACOPLAMENTO POR PRISMA	53
1. 7. 1. INTRODUÇÃO	53
1. 7. 2. ACOPLAMENTO	53
CAPITULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	57
2. 1. INTRODUÇÃO	58
2. 2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	59
2. 2. 1. MATERIAIS E COMPOSIÇÃO	59
2. 2. 2. TÉCNICA DE FUSÃO	60
2. 2. 3. TRATAMENTO TÉRMICO	61
2. 2. 4. POLIMENTO	62
2. 3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	62
2. 3. 1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	62
2. 3. 1. 1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	62
2. 3. 1. 2. DILATOMETRIA (TMA)	64
2. 3. 2. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	65
2. 3. 2. 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO	65
2. 3. 2. 2. TEMPO DE VIDA	66
2. 3. 2. 3. ÍNDICE DE REFRAÇÃO	67
2. 4. TROCA IÔNICA	68
2. 4. 1. BANHO	68
2. 4. 2. EQUIPAMENTO	68
2. 5. ACOPLAMENTO POR PRISMA	70
2. 5. 1. EQUIPAMENTO	70
2. 5. 2. OBSERVAÇÃO DOS MODOS	71
2. 6. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS DE ONDA PLANAR	72
2. 6. 1. PERFIL DE ÍNDICE	72
2. 6. 2. METRICON PRISM COUPLER	75
CAPITULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
3. 1. INTRODUÇÃO	78
3. 2. FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	78

3. 3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	79
3. 3. 1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	80
3. 3. 2. DILATOMETRIA (TMA)	82
3. 4. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	84
3. 4. 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO	85
3. 4. 2. FOTOLUMINESCÊNCIA	87
3. 4. 3. TEMPO DE VIDA MÉDIO	89
3. 4. 4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO	90
3. 5. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS	91
3. 5. 1. OBSERVAÇÃO DOS MODOS	91
3. 5. 2. PERFIL DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO	92
3. 5. 3. GUIA MONOMODO	98
CAPITULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	101
4. 1. INTRODUÇÃO	102
4. 2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	102
4. 3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	102
4. 4. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS	102
4. 5. PERSPECTIVAS FUTURAS	103
BIBLIOGRAFIA	104
APÊNDICE A	108
A. 1. PERDAS POR ESPALHAMENTO	108
A. 2. PERDAS POR IMPUREZAS [18]	111
A. 3. PERDAS POR INSERÇÃO	113
APÊNDICE B	116
B. 1. APROXIMAÇÃO WKB	116
B. 1. 1. LIMITE CLÁSSICO	116
B. 1. 2. SOLUÇÕES APROXIMADAS	117
B. 1. 3. NATUREZA ASSINTÓTICA DAS SOLUÇÕES	118
B. 2. EQUAÇÃO DE ONDA	119
B. 2. 1. GUIAS DE ONDA PLANARES	121
B. 3. WKB INVERSO	123
BIBLIOGRAFIA	124

ÍNDICE DAS TABELAS

<i>Tabela 1. 1. Classificação dos cristais teluritos.[17]</i>	23
<i>Tabela 1. 2. Comparação dos raios iônicos e energias de ligação</i>	26
<i>Tabela 1. 3. Comparação das propriedades de vidros selecionados</i>	27
<i>Tabela 1. 4. Elementos de terras raras</i>	28
<i>Tabela 1. 5. Espectroscopia EXAFS</i>	37
<i>Tabela 1. 6. Materiais substratos para componentes IO</i>	51
<i>Tabela 2. 1. Composições dos vidros RR01 e RR02</i>	59
<i>Tabela 2. 2. Precursores utilizados na fabricação das amostras</i>	59
<i>Tabela 2. 3. Parâmetros para o tratamento térmico das amostras</i>	61
<i>Tabela 2. 4. Composição do banho</i>	68
<i>Tabela 2. 5. Precursores utilizados no banho de troca iônica</i>	68
<i>Tabela 2. 6. Parâmetros usados na Troca Iônica</i>	70
<i>Tabela 3. 1. Eventos térmicos para o vidro RR01</i>	80
<i>Tabela 3. 2. Eventos térmicos para o vidro RR02</i>	82
<i>Tabela 3. 3. Eventos dilatométricos do vidro RR01</i>	84
<i>Tabela 3. 4. Eventos dilatométricos do vidro RR02</i>	84
<i>Tabela 3. 5. Temperaturas limites dos vidros para a Troca Iônica</i>	84
<i>Tabela 3. 6. Transições entre os níveis do íon de Érbio, para os vidros</i>	87
<i>Tabela 3. 7. Decaimentos entre os níveis do íon de Érbio, para os vidros</i>	89
<i>Tabela 3. 8. Tempo de vida para o vidro RR02</i>	90
<i>Tabela 3. 9. Índices de refração das amostras</i>	90
<i>Tabela 3. 10. Número de modos obtidos por acoplamento de prisma com comprimento de onda 632,8 nm e polarização TE</i>	92
<i>Tabela 3. 11. Profundidades efetivas a 320°C e diferentes tempos de difusão</i>	96
<i>Tabela 3. 12. Coeficiente de difusão efetivo, D_e para diferentes temperaturas</i>	97
<i>Tabela A1. Coeficientes de perda óptica de materiais de transição a 800 nm (dB/Km ppm)</i>	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Espectro de ganho de fibra óptica de vidros teluritos e silicato dopados com íons de Érbio [7].	11
Figura 1.2. (a) Amplificador de guia de onda dopado com íons de Érbio que inclui um laser de bombeio e diodos, e (b) Amplificador múltiplo, isto é, funções ativas e passivas podem ser combinadas em um simples chip que permite um baixo custo na fabricação de amplificadores ópticos [11].	14
Figura 1.3. Representação esquemática bidimensional (a) de um arranjo atômico no vidro de óxido de Silício [13], e (b) da estrutura de um vidro binário Si-Na [14].	18
Figura 1.4. Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.	20
Figura 1.5. Estrutura do α - TeO_2 [16].	22
Figura 1.6. Classificação das unidades estruturais, para o Telúrio, de tipo: TeO_3 (A), TeO_{3+1} (B), e TeO_4 (C) [17].	23
Figura 1.7. Ilustração de duas cadeias Te-O, em paratelerito, α - TeO_2 , formado por bipirâmides trigonais (eixo-c) [18].	24
Figura 1.8. Modificação do vidro TeO_2 por adição de um óxido M_2O [17].	25
Figura 1.9. Modelo ilustrativo para os vidros binários $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ e $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ [18].	25
Figura 1.10. Níveis do íon Er^{3+} desdobrados por varias interações [21].	31
Figura 1.11. Diagrama de energia mostrando os componentes Stark de $^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2}$ (a) nas transições de absorção A1, A2, ..., A12, (b) nas transições de fluorescência F1, F2, ..., F12 (c) Espectro de absorção e de Fluorescência do vidro de Sílica-Alumínio dopada com Érbio [22].	32
Figura 1.12. Níveis de Energia do Er^{3+} . Adaptado de [21].	33
Figura 1.13. Relaxação cruzada [23].	35
Figura 1.14. Íons de Érbio (a) em um vidro telurito, adaptado de [24] e (b) em um vidro de Sílica pura, adaptado de [25].	37
Figura 1.15. Tempo de vida para a transição $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$, a $1,54\mu\text{m}$ como função da concentração de Er_2O_3 [20].	38
Figura 1.16. Representação esquemática da Troca Iônica.	39
Figura 1.17. Perfil gaussiano do índice de refração.	47
Figura 1.18. Variação da mudança do índice de refração na superfície (Δn) e a concentração de Prata (\tilde{N}_{Ag}) com a concentração de Prata no fundido (N_{Ag}) [36].	48
Figura 1.19. O princípio físico dos guias de onda ópticos: “Reflexão Total” [41].	49
Figura 1.20. Tipos de guias de onda.	49
Figura 1.21. Esquema ilustrativo do WDM.	52
Figura 1.22. Esquemática da orientação dos modos transversais elétricos TE e transversais magnéticos TM em relação ao guia de onda.	53
Figura 1.23. Esquemática da seção transversal de um acoplamento por prisma [55].	54
Figura 2.1. Vista de frente/corte do forno de fusão LINDBERG.	60
Figura 2.2. Esquema do forno de fusão para a preparação das amostras.	60
Figura 2.3. Representação esquemática de uma curva de DTA.	63
Figura 2.4. Representação esquemática da técnica de TMA.	64
Figura 2.5. Montagem para medida de tempo de vida de amostra “bulk” dopada com Érbio.	66

Figura 2.6. Medição do índice no Metricon Prism Coupler.	67
Figura 2.7. Representação esquemática do forno da Troca Iônica e equipamento.	69
Figura 2.8. Arranjo esquemático do acoplamento por prisma [55] e o equipamento utilizado.	70
Figura 2.9. Observação dos modos do acoplamento por prisma [59].	71
Figura 2.10. Conjunto discreto $N(m)$ e função contínua $N(m)$, respectivamente.	72
Figura 2.11. Esquema do perfil de índice para um guia.	74
Figura 2.12. Esquema da obtenção dos Modos do guia obtido do Metricon Prism Coupler.	75
Figura 3.1. Amostras (a) vidro RR01 e (b) vidro RR02.	79
Figura 3.2. Termogramas dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.	81
Figura 3.3. Curvas dilatométricas dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.	83
Figura 3.4. Espectros de absorção dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.	86
Figura 3.5. Fotoluminescência dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.	88
Figura 3.6. Decaimento da luminescência em função do tempo para o vidro RR02.	90
Figura 3.7. Observação dos modos, usando o acoplamento por prisma para o comprimento de onda de 632,8 nm e polarização TE.	91
Figura 3.8. Observação dos modos, bimodo e multimodo, na tela para um comprimento de onda de 632,8 nm e polarização TE.	91
Figura 3.9. Variação dos índices efetivos dos modos a temperatura constante (a) em função do número do modo, e (b) em função do tempo de difusão.	93
Figura 3.10. Variação dos índices efetivos dos modos para o tempo constante (a) em função do número do modo, e (b) em função da temperatura de difusão.	94
Figura 3.11. Perfil do índice de refração para amostras a temperatura constante.	95
Figura 3.12. Profundidade efetiva a diferentes temperaturas e tempos de difusão.	96
Figura 3.13. Relação entre o $\text{Ln}D_e$ e a inversa da temperatura de difusão.	97
Figura 3.14. Modos de guias de onda detectados para diferentes comprimentos de onda e polarização TE para a amostra RR02 a 290°C e 4 horas.	98
Figura 3.15.- Variação do índice de refração. Onde n_V é o índice do vidro e n_S é o índice na superfície depois da troca iônica.	99
Figura A.1. Esquemática da atenuação teórica como uma função do comprimento de onda, com as contribuições de Urbach, espalhamento Rayleigh e multifônon. A escala é apropriada para um vidro óxido [I6].	109
Figura A.2. Coeficiente de absorção teórico em função do comprimento de onda para a Sílica e o vidro telurito [I7].	110
Figura A.3 Espectro da perda do vidro telurito. (- - -) fibra 1, (---) fibra 2 [I13].	113
Figura A.4. Representação esquemática de enlaçamento entre fibras ópticas e guia de onda [I14].	114
Figura A5. (a) Representação esquemática para mostrar o mecanismo de geração fantasma por reflexão nas juntas que originam as perdas, (b) Solução possível para esse problema [I14, I15].	115
Figura B.1. Perfil de índice e o trajeto do raio guiado [I18].	121

LISTA DE SÍMBOLOS

- T_g : temperatura de transição vítrea.
 T_f : temperatura de fusão.
 n_2 : índice de refração linear.
 Z : número atômico.
 \vec{S} ou S : momento angular de spin.
 \vec{L} ou L : momento angular orbital total.
 \vec{J} ou J : momento angular total.
 s : número quântico do momento angular de spin.
 l : número quântico do momento angular orbital total.
 j : número quântico do momento angular total.
 H : hamiltoniano.
 e : carga do elétron.
 m : massa do elétron.
 r : distância entre um íon e outra carga.
 ϵ : constante dielétrica.
 T : temperatura absoluta em kelvins.
 C : concentração de íons.
 a : atividade termodinâmica.
 γ : coeficiente da atividade termodinâmica.
 α_1 : coeficiente de expansão térmica.
 Ω : energia de interação.
 E : campo elétrico.
 R : constante dos gases.
 D : coeficiente de difusão.
 K : constante de equilíbrio.
 N : concentração molar.
 T_x : temperatura de cristalização.
 T_c : temperatura de máxima cristalização.
 T_d : temperatura de amolecimento ou “softening dilatométrico”.

LISTA DE ACRÔNIMOS

ASTM	American Society for Testing and Materials.
DWDM	Dense Wavelength Division Multiplexing.
EDFA	Erbium-Doped Fiber Amplifier.
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure.
IO	Integrated Optics.
NF	Noise Figure.
NMR	Nuclear Magnetic Resonance.
WDM	Wavelength Division Multiplexing.
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin.
XRD	X-Ray Diffraction.

CAPÍTULO 1 – DETALHES TEÓRICOS

1. 1. INTRODUÇÃO

1. 2. VIDROS

1. 3. VIDRO TELURITO

1. 4. GUIA DE ONDA

1. 5. TROCA IÔNICA

1. 6. ÉRBIO

1. 7. ACOPLAMENTO POR PRISMA

1. 1. INTRODUÇÃO

A fronteira tecnológica para comunicações ópticas a altas taxas está se desenvolvendo em duas grandes vertentes. Uma relacionada à possibilidade de transmissão de altas taxas utilizando sistemas WDM (Múltiplos canais com diferentes comprimentos de onda) com a taxa de transmissão de cada canal abaixo de 10 Gbps (Giga-bit/seg) e outra em sistemas de altas taxas, com horizontes acima de 100 Gbps baseados em fibras ópticas especiais. Esses sistemas têm colocado desafios relativos tanto a tecnologia de fabricação de fibras ópticas quanto a novos materiais ópticos. Dentre esses podemos destacar os desafios relativos a: amplificadores ópticos; controle da dispersão em fibras ópticas; novos materiais para o desenvolvimento de chaves fotônicas.

Houve uma verdadeira revolução nos sistemas de comunicações baseados em fibras ópticas após o desenvolvimento dos Amplificadores Ópticos à Fibra Dopada com Érbio (EDFA). Esses amplificadores abriram possibilidades de estabelecer novos sistemas operando em taxas acima de 2,5 Gbps e, amplificação simultânea de vários canais de comprimentos de ondas diferentes. Nessa área os desafios têm sido:

- a) *a busca de outros materiais hospedeiros, diferentes da Sílica, para o Érbio, em particular para aumentar a largura de banda de amplificação e, com isso, o número de canais que podem ser amplificados simultaneamente.*
- b) *a busca de outros materiais hospedeiros, diferentes da Sílica, para o Érbio para tornar a região de ganho mais plana (gain flattening).*
- c) *a busca de fibras ópticas dopadas com outras terras raras além do Érbio que permitam amplificação em outras janelas de transmissão, notadamente Túlio, Hólmio, para a janela 1,8 μm , Praseodímio, Disprósio e Neodímio para a janela de 1,3 μm .*
- d) *fabricar dispositivos amplificadores em sistema ópticos integrados em guias de ondas cujo comprimento seria da ordem de centímetros em lugar de metros. É sabido que o excesso de concentração de íons de Érbio leva a um processo de relaxação cruzada com enorme perda de eficiência de amplificação quando a concentração aumenta. Vários estudos, incluindo os nossos, mostram que é possível minimizar esses efeitos escolhendo um novo material para a matriz hospedeira dos íons terras raras.*

Os vidros a base de óxido de Telúrio estão em destaque no campo de fabricação de dispositivos ópticos devido a sua larga faixa de transmissão, possibilidade de uma região de ganho mais plana, altos índices de refração linear e não linear e alta solubilidade para íons de terras raras [1-2]. Permitem o puxamento de fibras com relativa facilidade e apresentam uma ótima estabilidade vítrea. Uma das propriedades mais importantes na área de comunicações vem da sua grande largura espectral para amplificação óptica com íons de Er^{3+} , 80 nm comparado com os 40 nm nos amplificadores à fibra de Sílica [3-7], ver figura 1.1.

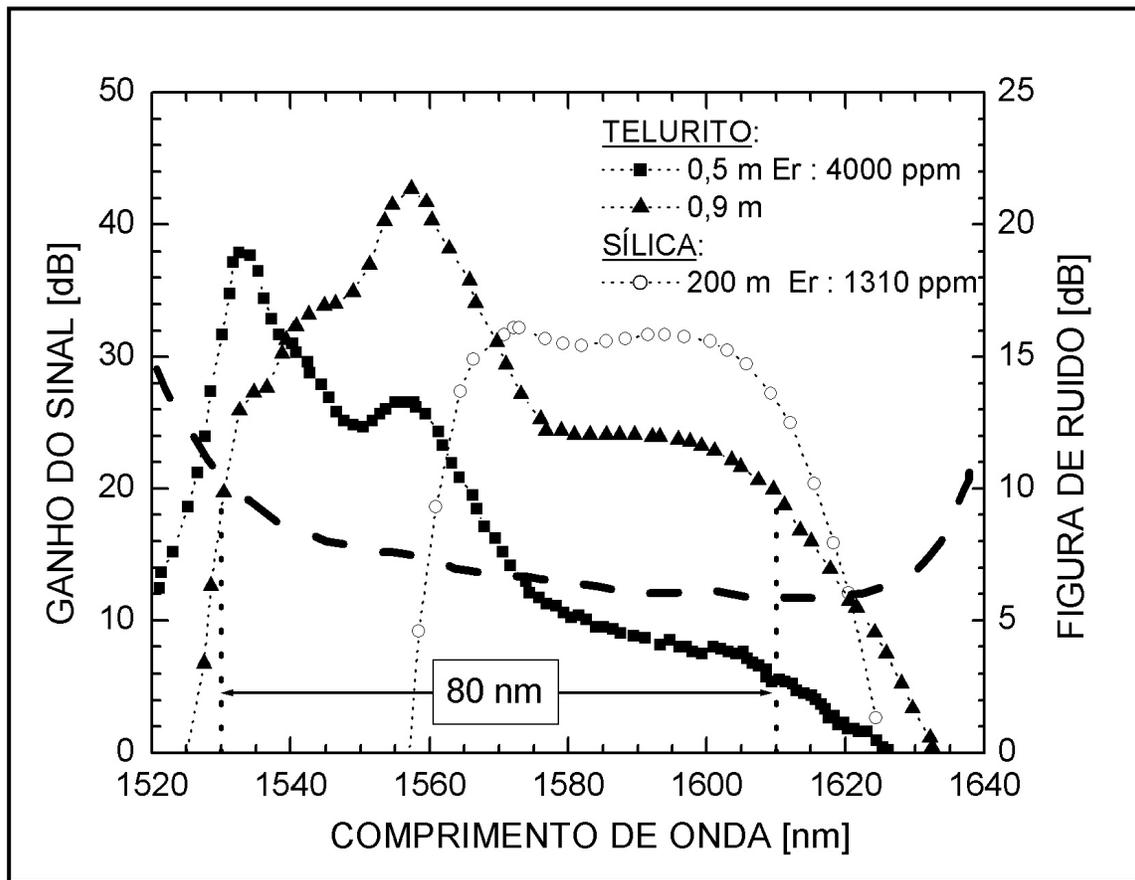


Figura 1.1. Espectro de ganho de fibra óptica de vidros teluritos e silicato dopados com íons de Érbio [7].

Nesta figura observa-se a dependência do espectro de ganho com o comprimento da fibra dopada com íons de Érbio de vidros teluritos e silicato. Todas as fibras foram bombeadas com uma potência de 200 mW em 1480 nm, a potência do sinal de entrada foi

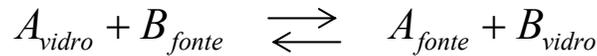
de -30 dBm. Como se observa, o melhor desempenho foi obtido para o vidro telurito, que além de ter uma maior concentração de íons de Érbio, os comprimentos de fibra são muito menores em comparação com a fibra de Sílica. Observa-se também o espectro da figura de ruído (NF) para um Amplificador Óptico à Fibra Dopada com Érbio (EDFA) de vidro telurito cujo comprimento de 0,9 m da fibra têm um mínimo NF de 6 dB em 1580 nm.

Para sistemas WDM isso significa uma capacidade de transportar mais do que o dobro de informação. Nosso grupo conseguiu dopá-lo com íons de Er^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} até 70000 ppm. Isso o torna interessante para fabricação de amplificadores ópticos, tanto em 1500 nm quanto em 1300 nm, em dispositivos de guias de onda, nos quais os comprimentos pequenos devem ser compensados por altas concentrações dos íons terras-raras. A relaxação cruzada fica diminuída pelos tamanhos dos íons vizinhos a terra-rara e pela alta constante dielétrica, o que mantém os tempos de vida na faixa de 3-4 ms.

De grande interesse tanto acadêmico quanto aplicado é a fabricação de dispositivos ópticos de pequenas dimensões. Para isto é necessário encurtar distâncias com isto necessita-se altas concentrações de íons de Érbio, para aumentar a eficiência quântica de amplificação. Quando aumentamos a concentração de íons de Érbio em uma matriz vítrea, temos vários problemas, dentre os quais destaca-se o problema da relaxação cruzada, que vem sendo estudada pelo nosso grupo desde 1996 [1-2]. A altas concentrações de Érbio, descobriu-se que para vidros teluritos dopados com íons de Érbio ainda existe este problema, só que em comparação com a Sílica este problema é menor.

Com isto sistemas vítreos teluritos são candidatos potenciais para a fabricação de dispositivos ópticos na forma de guias de onda planares de curtas distâncias (em torno de 40mm de comprimento), que vai necessitar altas concentrações de Érbio ou outro íon de terra rara.

O método de troca iônica compete neste campo, fabricação de guias de onda, que já é de domínio de nosso grupo, pois desde 1995 estamos envolvidos com trabalhos de pesquisa nesta área [8]. O método baseia-se no fato de que quando uma matriz vítrea contendo um cátion monovalente do tipo A for colocada em contato com uma fonte que contenha um cátion B , este último difunde-se na matriz vítrea, na interface vidro/fundido, com o objetivo de manter a neutralidade da carga elétrica, o íon A pertencente a matriz vítrea é eliminado da mesma para o fundido de tal forma que temos:



As condições de equilíbrio e a cinética da reação já receberam atenção na literatura para diferentes pares de íons, principalmente para vidros silicatos, fosfatos e germanatos. Entretanto, para o caso de vidros teluritos isto ainda não foi realizado com intensidade, havendo uma lacuna neste campo, para este sistema vítreo.

Wang [9] realizou algum estudo a este respeito com sistemas vítreos teluritos. As fontes para a troca iônica para vidros teluritos conforme estudos de Wang incluem sais fundidos de KNO_3 , $NaNO_3:KNO_3$, $AgNO_3$, $NaNO_3:AgNO_3$. Quase todos os íons com estado de oxidação +1, isto é, metais alcalinos, Prata ou mesmo Tálho podem ser utilizados para a troca iônica em vidros que contenham um metal alcalino em sua rede vítrea.

A escolha realística para a fabricação dos guias de onda é limitada. Entretanto, somente devem ser utilizados aqueles íons que não aumentam a atenuação e não aumentem o espalhamento. Estudos iniciais realizados por Jackel [10] mostraram que, a não existência de danos superficiais, dependem da composição da matriz vítrea. Assim, conforme informa Wang [9], vidros teluritos, dependendo da composição do mesmo podem sofrer processo de troca iônica sem a presença dos inconvenientes mencionados acima.

Como estes vidros teluritos podem incorporar grandes concentrações de íons de Érbio, um guia de onda de amplificação com suficiente tamanho pode ser fabricado em um substrato de vidro telurito relativamente pequeno.

As nossas motivações são estes dispositivos amplificadores, cujas características principais são os baixos custos para ser competitivos, os ganhos de 8 dB a 10 dB, a dissipação de potência menor que 1 W e uma figura de ruído de 5 dB a 6 dB. Na figura 1.2a observa-se um amplificador de baixo custo que permite empacotar outros componentes ópticos. A figura 1.2b mostra um amplificador de guia de onda canal feito por troca iônica num vidro telurito dopado com íons de Érbio.

Assim, o nosso objetivo é de fabricar e caracterizar guias de onda planares de baixo custo pela técnica de troca iônica em vidros teluritos, dopados com íons de Érbio, para dispositivos amplificadores em sistemas ópticos integrados.

Como estaremos relacionados com o campo dos vidros é interessante conhecer as diferenças em vidros assim como o vidro telurito e sua definição.

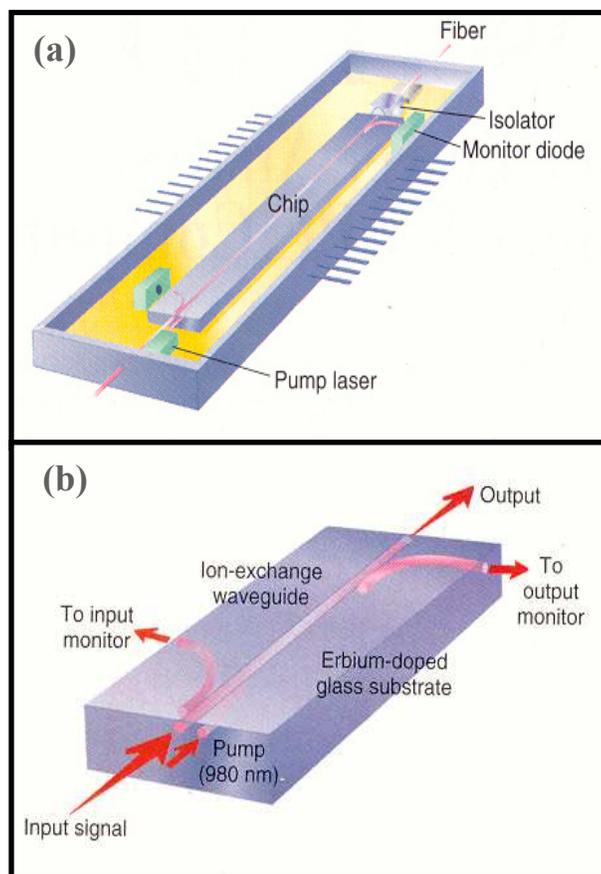


Figura 1.2. (a) Amplificador de guia de onda dopado com íons de Érbio que inclui um laser de bombeio e diodos, e (b) Amplificador múltiplo, isto é, funções ativas e passivas podem ser combinadas em um simples chip que permite um baixo custo na fabricação de amplificadores ópticos [11].

Neste capítulo, resumiremos as informações encontradas na literatura. Conheceremos os detalhes teóricos dos temas que vamos usar na parte experimental para tentar entender os fenômenos que ocorrem.

Revisaremos as características dos vidros, sua estrutura e como são preparados. Também conheceremos a estrutura e as propriedades do vidro telurito, do Érbio, quando atua como dopante, seus níveis de energia, a técnica de troca iônica e a teoria de difusão. Veremos o que é um guia de onda, qual é o princípio e suas técnicas de fabricação. E, finalmente, estudaremos a técnica de acoplamento por prisma bem como sua importância para a caracterização dos guias de onda.

A seguir apresentamos um esquema dos detalhes teóricos, de como estes estão relacionados. Foram divididos em subcapítulos:



1. 2. VIDROS

1. 2. 1. DEFINIÇÃO

Entre os materiais ópticos, os vidros sempre se destacaram, pois apresentam um papel extremamente importante, tanto na ciência como na tecnologia. A importância do vidro como material óptico, no moderno significado deste termo, veio certamente com Galileu Galilei, no começo do século XVII, que, para fabricar seus telescópios, tinha muito cuidado na seleção de vidros com alta transparência e homogeneidade, e também aperfeiçoou técnicas e ferramentas para o polimento das lentes. Desde então, o progresso na manufatura de vidros tem sido contínuo, apesar de lento.

O desenvolvimento do laser levou ao conhecimento das propriedades ópticas não lineares de materiais. O emprego da luz, ou seja, fótons, para a fabricação de dispositivos ópticos para transmissão, processamento e armazenamento de informações, tiveram como maior consequência o grande aumento do número de pesquisas na área destes materiais que satisfizessem as propriedades necessárias para este fim.

Isto fez com que os pesquisadores se voltassem novamente para os vidros. De um modo geral, eles são excelentes materiais ópticos lineares, principalmente por sua transparência sob larga faixa espectral e qualidade óptica tanto na forma de “bulk” como na fibra ou guias de onda planares.

Uma definição para o vidro foi proposta pela American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) [12]: "Um vidro é um produto inorgânico sólido, obtido do resfriamento de uma massa fundida, no qual se evita a cristalização". Com esta definição restringe-se o tipo de material que pode formar vidros, bem como o método utilizado para obtê-los. Assim, uma boa definição do vidro é: “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea”. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.

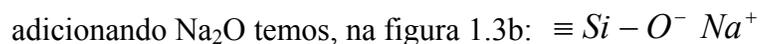
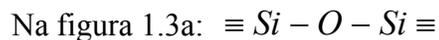
1. 2. 2. ESTRUTURA DO VIDRO

O vidro é um material ideal para óptica. É econômico, transparente, suas propriedades ópticas podem variar pela modificação de sua composição, pode ser obtido em diferentes cores, mudar sua densidade óptica, apresenta propriedades fluorescentes e

características ópticas não-lineares. Os vidros, de maneira geral, são compostos de óxidos, que na literatura recebem o nome de: óxidos formadores, óxidos modificadores e óxidos intermediários.

- Os formadores são substâncias que, sozinhas, podem formar uma rede tridimensional ao acaso, que seria ela, efetivamente a estrutura básica do vidro. Como a estrutura da rede vítrea tende a ter um caráter covalente, as ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, tem grandes possibilidades de sozinhas formarem vidro.
- Os modificadores, por outro lado, tendem a ligar-se ionicamente aos ânions da rede vítrea, como é o caso do K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , entre outros. Tais íons atuam, quebrando as ligações covalentes. Esta situação provoca alterações em algumas propriedades físicas e químicas do vidro como, por exemplo: diminuição da viscosidade, aumento do coeficiente de expansão térmica, diminuição da temperatura de fusão, dentre outras.
- Os intermediários, embora geralmente não sejam capazes de sozinhos formarem vidro, podem entrar na estrutura substituindo um formador e/ou um modificador, como é o caso do Pb^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , etc. Introduzindo óxidos intermediários, melhora-se a resistência mecânica e química do vidro e aumenta-se o coeficiente de difusão dos íons alcalinos.

Na figura 1.3 podemos observar a estrutura da Sílica, constituída por fortes ligações. Quando é adicionado um óxido modificador na estrutura, neste caso o Na_2O , ele quebra as ligações de Si-O-Si [14] e modifica as propriedades do vidro, entre elas a viscosidade. A ação do modificador pode ser expressa esquematicamente pela seguinte equação:



O íon de Oxigênio que está ligado com os dois átomos de Silício, é chamado Oxigênio ligante (bridging oxygen), e o Oxigênio entre o Na e Si é chamado Oxigênio não ligante (nonbridging oxygen).

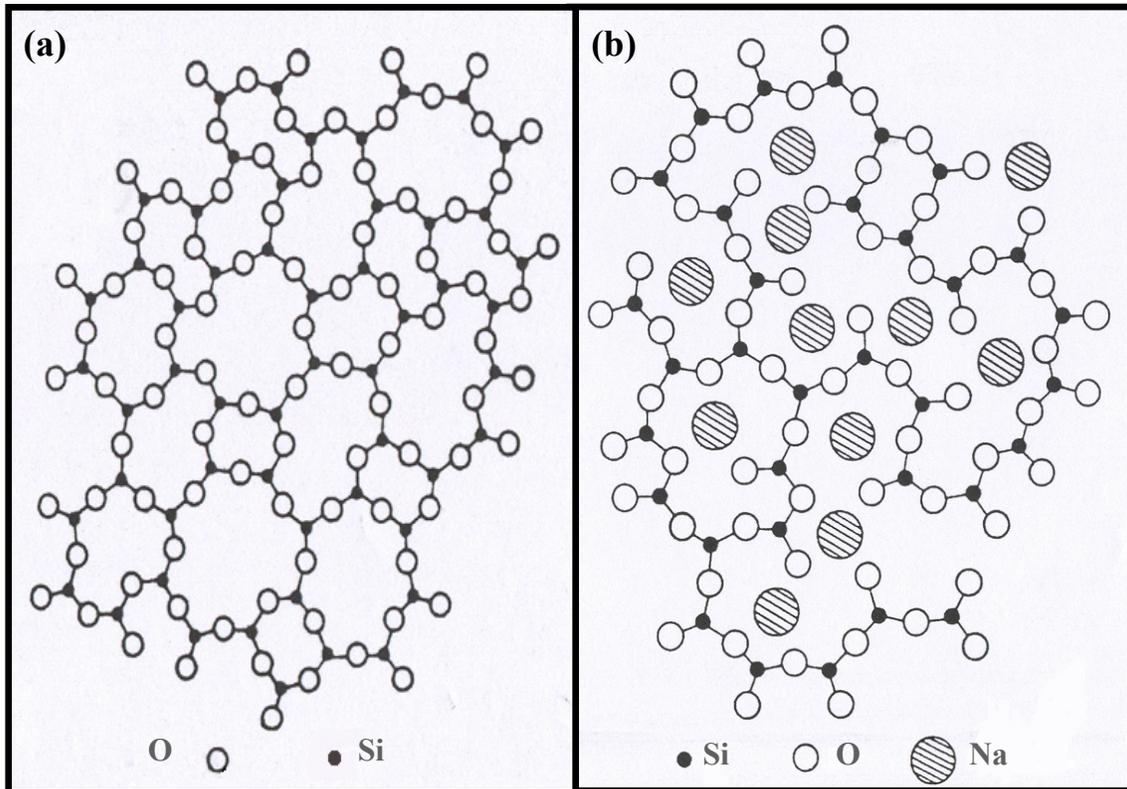


Figura 1.3. Representação esquemática bidimensional (a) de um arranjo atômico no vidro de óxido de Silício [13], e (b) da estrutura de um vidro binário Si-Na [14].

1. 2. 3. CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS

É importante conhecer as reações do vidro à temperatura e as substancia químicas.

1. 2. 3. 1. VISCOSIDADE DO VIDRO

Quando o vidro é aquecido, tende a amolecer e, finalmente, a fundir. Fundir o vidro pode ser interpretado como o resultado de quebrar as ligações que o formam. O vidro não passa do estado sólido ao estado líquido de forma brusca. De outro lado, à temperatura ambiente, sua viscosidade não é infinita. Assim temos pontos particulares do vidro:

- Ponto de transformação (T_g) na qual o vidro começa a amolecer.
- Ponto de Littleton (Softening point) na qual o vidro é mole e pode ser soprado.
- Ponto de trabalho, na qual o vidro pode fluir.

Todas estas características dependem da composição do vidro, das ligações que o formam. Segundo o tipo destas ligações, a estrutura é mais ou menos sólida e será necessário dar mais ou menos energia térmica para quebrar as ligações do vidro.

1. 2. 3. 2. DILATAÇÃO TÉRMICA

Informa sobre o comportamento do vidro aos choques térmicos. Quanto maior é o coeficiente de dilatação, mais se dilatará o vidro. Conseqüentemente, será sensível aos choques térmicos quando tenha lugar o aquecimento e esfriamento por troca iônica o que vai depender da composição do vidro.

1. 2. 3. 3. DURABILIDADE QUÍMICA

O vidro apresenta uma grande resistência química aos ácidos e a outros agentes de degradação. Não obstante, o vidro pode ser atacado com ácido fluorídrico HF que destrói as ligações M - O dos óxidos M_xO_y . O vidro é igualmente sensível a soluções aquosas alcalinas ou ácidas. Uma grande porcentagem de íons modificadores na rede do vidro faz com que aumente essa sensibilidade.

1. 2. 4. TRANSIÇÃO VÍTREA

A obtenção do vidro, assim como a transição vítrea (T_g), pode ser explicada através da figura 1.4. A velocidade de resfriamento deve ser grande o suficiente para que nenhuma quantidade de cristais possa ser formada. Durante o resfriamento do líquido, ocorre o fenômeno conhecido como transição vítrea. Na transição vítrea, variando a temperatura, há uma mudança nas propriedades do vidro, como o volume e entalpia, que passam a ser aquelas características de sólidos.

Quando os componentes se encontram no estado líquido, ao ocorrer um resfriamento, sofrem uma diminuição constante de volume. Se estiverem presentes núcleos e a velocidade de resfriamento for lenta, ocorre a cristalização na temperatura de fusão (T_f), com uma redução brusca de volume.

Em seguida há uma diminuição no volume do sólido, conforme se resfria a amostra, resultando na obtenção de um cristal. Se o líquido sofrer um super-resfriamento, não haverá cristalização em T_f e ocorrerá uma redução de volume como resultado do aumento da viscosidade. O volume é diminuído na mesma taxa de variação do líquido inicial até a

temperatura de transição vítrea (T_g), em que a mobilidade atômica do líquido é baixa. Nessa temperatura, a viscosidade do líquido é de aproximadamente 10^{13} poise, que equivale à rigidez de um sólido; abaixo dessa temperatura, o material tem o comportamento de um vidro.

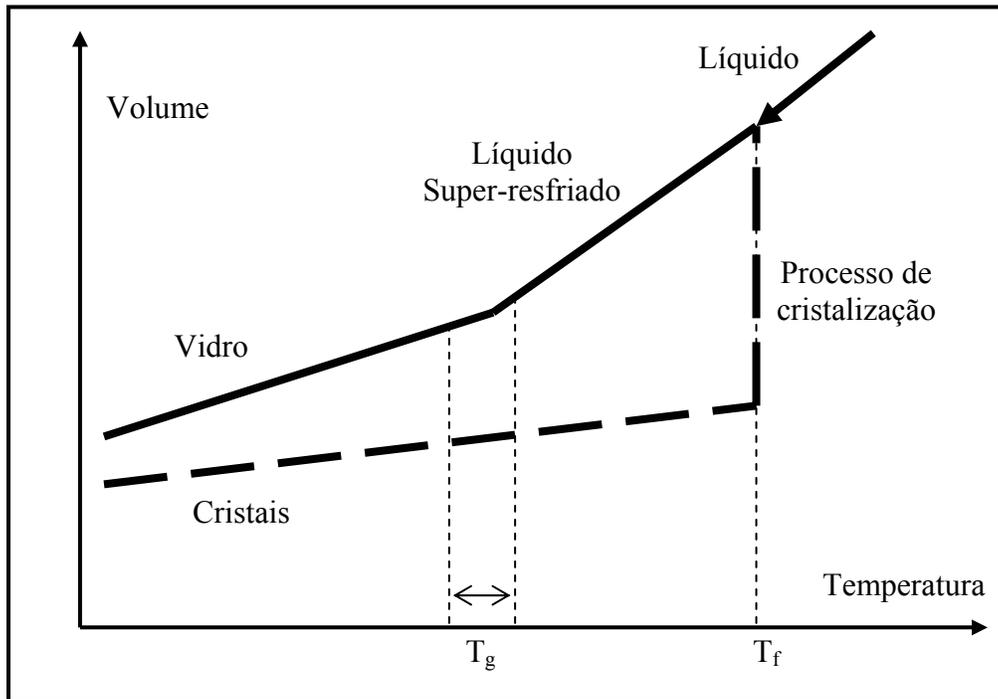


Figura 1.4. Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.

As temperaturas T_g obtidas para dois vidros de mesma composição podem ser diferentes porque o valor de T_g depende da taxa de resfriamento da amostra. Por isso é aconselhável definir T_g como uma faixa de transição vítrea, em vez de um valor determinado.

1. 2. 5. PREPARAÇÃO DE VIDROS

De forma geral, podemos dizer que os processos de fabricação tradicionais do vidro dividiram-se, basicamente, em três etapas:

- Na fusão propriamente dita, as matérias-primas, previamente selecionadas e misturadas, são submetidas a temperaturas elevadas tornando esta mistura praticamente líquida. A temperatura de fusão varia conforme o tipo de composição.

- Durante esta etapa, o fundido passa por um processo onde são eliminadas as bolhas de gás (geralmente CO₂) da massa fundida.
- Em seguida, o vidro é homogeneizado. A obtenção de vidros de boa qualidade óptica requer várias horas de fusão.

Em laboratórios de pesquisa, os vidros são fundidos geralmente em cadinhos de Platina (Ouro), devido a que este material é capaz de suportar longos períodos de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido, além de ser reutilizáveis. Cadinhos de outros materiais, como Alumina e Sílica, também são utilizados. Mas estes materiais não resistem a longos períodos de fusão devido à relativa facilidade com que suas paredes são corroídas pelo fundido. Chamamos a atenção que este fato depende diretamente da composição do vidro a ser fundido. Com relação à contaminação, podemos minimizá-la utilizando cadinhos feitos de materiais mais puros.

1.3. VIDRO TELURITO

1.3.1. TELÚRIO

O Telúrio (Te) tem como estados de oxidação: +2, +4, +6 e -2. Então, temos os óxidos TeO, TeO₂ e TeO₃.

A altas temperaturas o TeO é facilmente oxidado a TeO₂, enquanto TeO₃ é decomposto a TeO₂ e Oxigênio. Portanto, considera-se que os vidros geralmente contêm o Telúrio na forma de TeO₂, que apresenta uma grande estabilidade a temperaturas elevadas.

1.3.2. ÓXIDO (TeO₂)

O TeO₂ funde-se a 733°C [15]. A estrutura cristalina do TeO₂ tetragonal é α -TeO₂ (paratелurito) e a estrutura cristalina do TeO₂ ortorrômbico é β -TeO₂ (telurito).

O cristal α -TeO₂ é formado basicamente por TeO₄ na forma de bipirâmides trigonais.

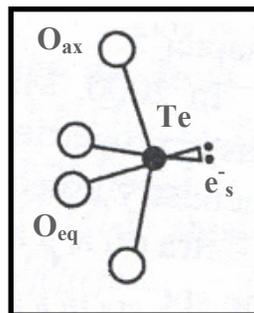


Figura 1.5. Estrutura do α -TeO₂ [16].

Esta estrutura, figura 1.5, foi definida nos termos de uma rede tridimensional (3D) construída de uma subunidade de TeO₄.

Três estruturas foram relatadas (figura 1.6):

- **TeO₄** apresenta dois átomos de Oxigênio axiais e dois átomos de Oxigênio equatoriais, a terceira posição é ocupada por um par de elétrons isolados, onde a distância da ligação Te-O_{ax} = 2,08Å é maior que na ligação Te-O_{eq} = 1,90Å;
- **TeO₃₊₁** é um poliedro assimétrico em que uma distância de ligação axial Te-O é menor e a outra mais alongada;

– TeO_3 é uma pirâmide trigonal TeO_3 , com três ligações curtas $Te-O = 1,88\text{\AA}$.

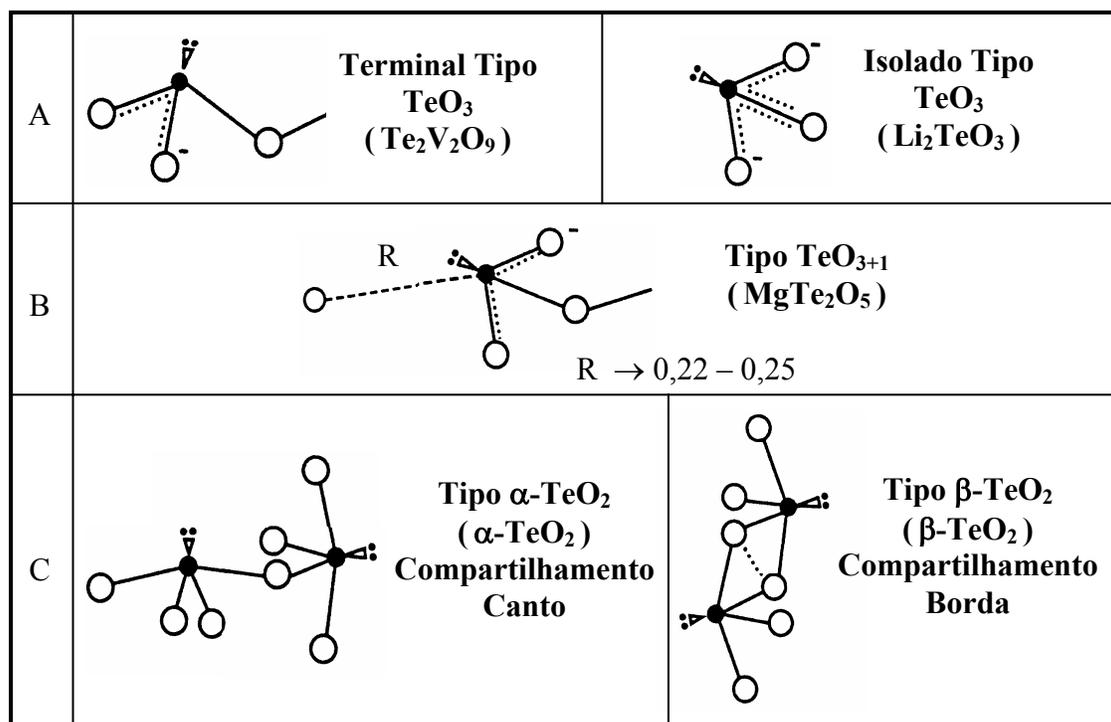


Figura 1.6. Classificação das unidades estruturais, para o Telúrio, de tipo: TeO_3 (A), TeO_{3+1} (B), e TeO_4 (C) [17].

TeO₃		TeO₃₊₁	TeO₄	
Isolado	Terminal		α-TeO₂	β-TeO₂
Li ₂ TeO ₃ Na ₂ TeO ₃ Ag ₂ TeO ₃ PbTeO ₃ ZnTeO ₃	CS ₂ Te ₂ O ₅ V ₂ Te ₂ O ₉ Nb ₂ Te ₃ O ₁₁	Mg ₂ Te ₂ O ₅ α -Li ₂ TeO ₅ β -Li ₂ TeO ₅ Zn ₂ Te ₃ O ₈ Mg ₂ Te ₃ O ₈	α -TiTe ₃ O ₈ α -ZrTe ₃ O ₈ α -HfTe ₃ O ₈ α -SnTe ₃ O ₈ α -Zn ₂ Te ₃ O ₈	β -TeO ₂ β -NaVTeO ₅ β -KVTeO ₅

A tabela 1.1 mostra a estrutura de vários cristais teluritos que foram investigados usando Difração de Raios X (XRD) e estudos de Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Assim, encontrou-se que os átomos de Telúrio (IV) na maioria dos cristais teluritos têm como número de coordenação três-quatro, isto é, átomos de Oxigênio em um lado e um par

isolado de elétrons no outro lado para dar forma às pirâmides trigonais TeO_3 (tp) ou as bipirâmides trigonais TeO_4 (tbp).

A adição de outros elementos rompe as ligações das bipirâmides trigonais, figura 1.7, fazendo com que o óxido de Telúrio passe de TeO_4 (tbp) para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 (tp), na forma pirâmide trigonal (figura 1.8).

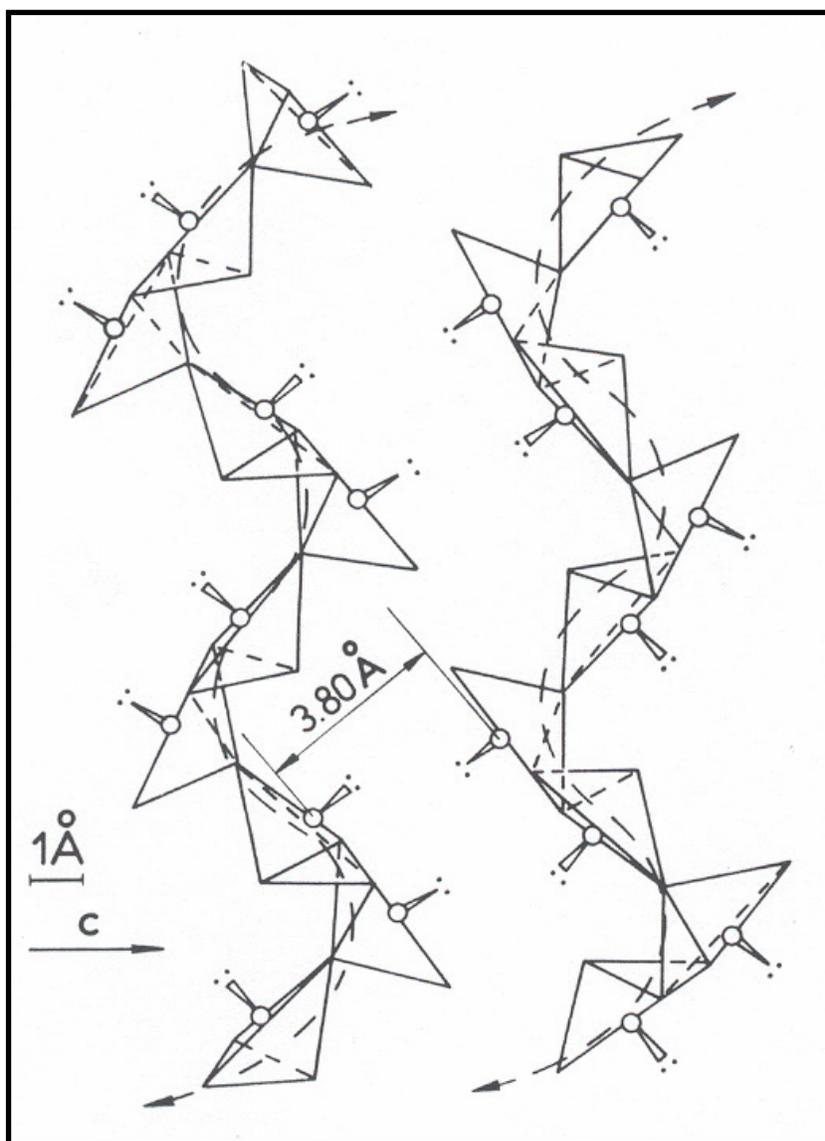


Figura 1.7. Ilustração de duas cadeias Te-O, em paratelerito, $\alpha\text{-TeO}_2$, formado por bipirâmides trigonais (eixo-c) [18].

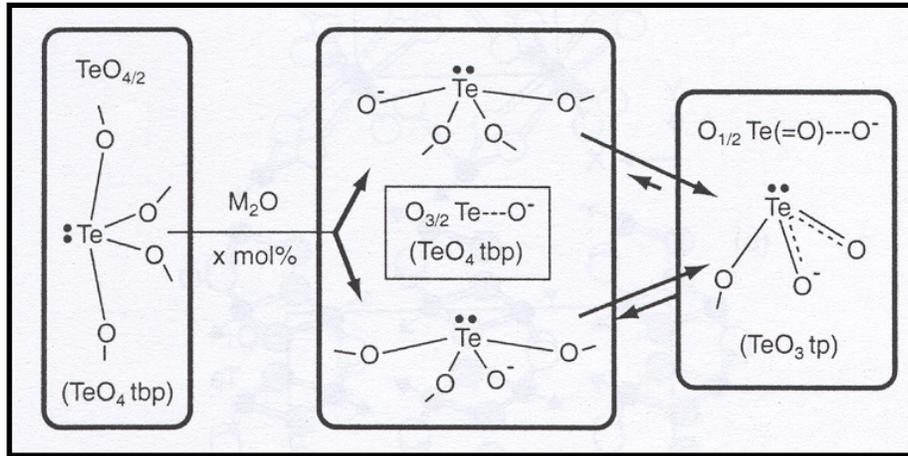


Figura 1.8. Modificação do vidro TeO₂ por adição de um óxido M₂O [17].

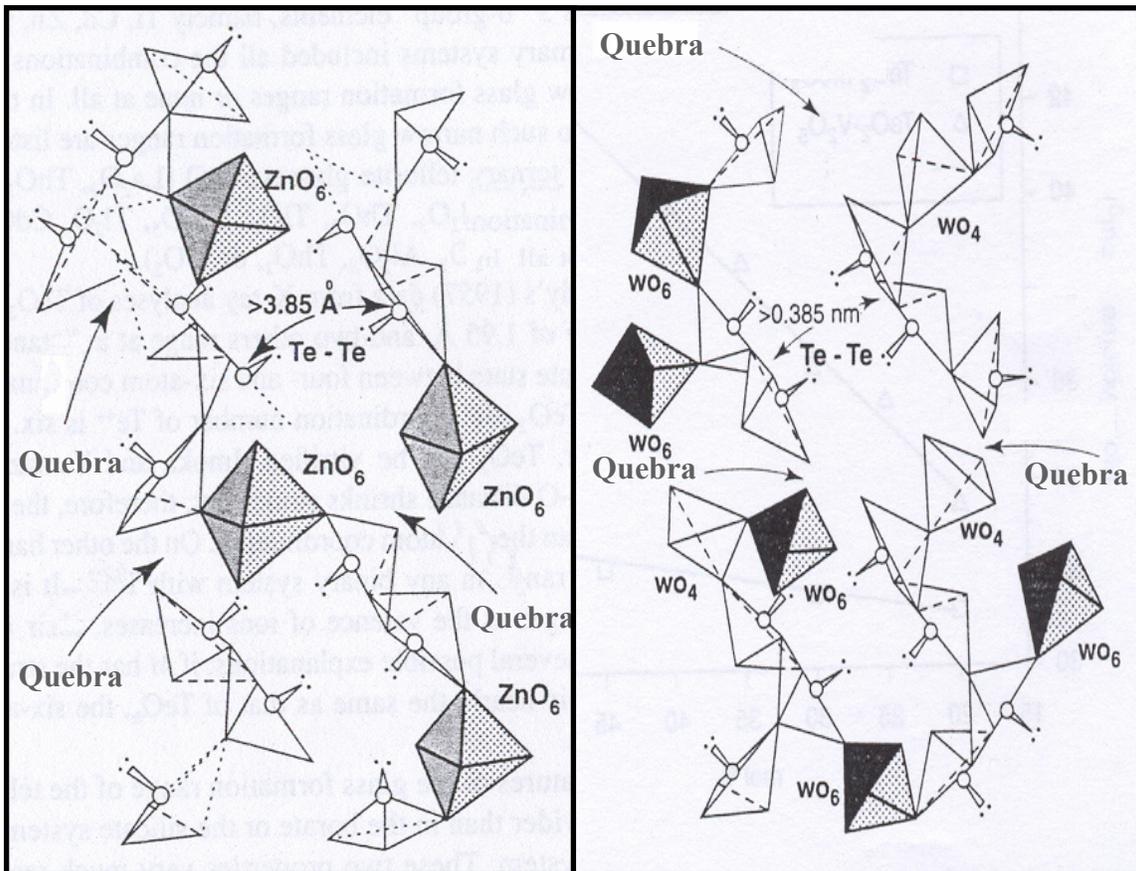


Figura 1.9. Modelo ilustrativo para os vidros binários TeO₂ - ZnO e TeO₂ - WO₃ [18].

Na figura 1.9 podemos observar como o ZnO e o WO₃ quebram as bipirâmides trigonais. Para o caso de ZnO, a figura ilustra a natureza de um arranjo atômico para um vidro cuja composição é 80TeO₂ – 20ZnO (mol%).

Os poliedros ZnO₆ e WO₆ são ligados fortemente entre as bipirâmides fazendo com que a distancia entre os átomos de Telúrio aumente, originalmente é 3,80 Å (figura 1.7), e seja maior que 3,85 Å. Com isto, já temos efeitos na densidade e no índice de refração que dependem do peso atômico, estrutura ou polarizabilidade do elemento modificador que esta sendo adicionado.

Por exemplo, o vidro telurito TeO₂ tem uma densidade de 5,11 g/cm³. O vidro telurito binário TeO₂-ZnO ,dependendo da composição, têm uma densidade entre 5,544 g/cm³ – 5,66 g/cm³ e o vidro telurito binário TeO₂ – WO₃ , dependendo da composição, têm uma densidade entre 5,782 g/cm³ – 5,953 g/cm³ [19].

Tabela 1. 2. Comparação dos raios iônicos e energias de ligação. Onde temos: r_k : Raio iônico, r_{k-O} : Comprimento da ligação do Oxigênio do cátion e D_{R-R} : Energia da ligação. Adaptado de [18].						
Parâmetro	B₂O₃	P₂O₅	GeO₂	As₂O₃	SiO₂	TeO₂
r_k [Å]	0,2	0,35	0,53	0,43	0,41	0,56
R_{k-O} [Å]	1,26	1,52	1,63	1,80	1,55	1,99
D_{R-R} [kcal/mol]		51,30	37,60	32,10	42,20	33,00

Na tabela 1.2. apresentamos uma comparação de raios iônicos para diferentes tipos de enlace. Observamos que o TeO₂ possui maior raio de ligação, que é uma característica importante quando se adiciona outro componente (solubilidade do íon de Érbio), especialmente em comparação com o SiO₂, que apresenta problemas, pois a solubilidade dos íons de Érbio é muito baixa em sua rede vítrea.

1. 3. 3. PROPRIEDADES DOS VIDROS TELURITOS

Entre as principais propriedades dos vidros teluritos temos que:

- Possuem uma baixa temperatura de fusão, em comparação com os ~ 2000°C de que precisa a Sílica.
- É um vidro muito estável na atmosfera normal, têm boa resistência à corrosão, que é uma dificuldade dos vidros fluoretos.

- Tem índices de refração linear e não-linear elevado, o que geralmente é baixo para os vidros fluoretos e de Sílica.
- Tem uma solubilidade muita elevada para os elementos de terras raras,
- Possuem também uma relativamente baixa energia de modos vibracionais (fônons), por exemplo, a menor energia do fônon resulta em uma menor taxa transição não-radiativa entre níveis de energia adjacentes da terra rara, conduzindo à fluorescência e à emissão do laser de níveis de energia adicionais que não são possíveis para a Sílica.
- Região de transmissão razoavelmente larga (0,35 – 5 μ m) contra somente 0,2 – 3 μ m da Sílica.

Na tabela 1.3. temos a comparação do vidro telurito com outros vidros como a Sílica, o calcogeneto e o fluoreto. Das propriedades comparadas, nas três ultimas, como a solubilidade de terras raras, a durabilidade química e a solubilidade em água, o vidro telurito apresenta maior vantagem sobre os demais vidros comparados.

Tabela 1.3. Comparação das propriedades de vidros selecionados. Adaptado de [20].				
Propriedades	Calcogeneto	Fluoreto	Sílica	Telurito
Ind. Refração (589,9 nm)	2,83	1,5	1,46	1,8 – 2,3
Ind. Refração não linear (n ₂ , m ² /W)	alto	10 ⁻²¹	10 ⁻²⁰	2,5 × 10 ⁻¹⁹
Janela de Transmissão (μ m)	0,8 - 16	0,2 – 7,0	0,2 – 2,5	0,4 – 5,0
Densidade (g/cm ³)	4,51	5,0	2,2	5,5
Transição Vítreas (°C)	300	300	1000	300
Solubilidade de terras raras	Baixa	Regular	Baixa	Alta
Durabilidade química	Regular	Péssima	Boa	Boa
Solubilidade em água	Baixa	Solúvel	Baixa	Baixa

O alto índice de refração não-linear e a baixa energia de fônon [20], fazem com que as fibras de vidro telurito sejam excepcionalmente apropriadas para aplicações não-lineares e para dispositivos amplificadores.

1. 4. ÉRBIO

1. 4. 1. TERRAS RARAS

As terras raras consistem de 14 elementos desde o Ce (número atômico $Z = 58$) até o Lu ($Z = 71$) e ocupam a penúltima fila da tabela periódica, como se mostra na tabela 1.4. Temos a configuração de Xenônio, que também tem os elétrons $5s$ e $5p$. Todos os átomos das terras raras têm a mesma estrutura externa $5s^2 5p^6 6s^2$, camadas que estão ocupadas. Do número de elétrons $4f$ é que dependem as propriedades ópticas. A absorção e emissão óptica originam transições na subcamada $4f$.

Tabela 1. 4. Elementos de terras raras. Onde: [Xe] representa a configuração do Xenônio ($Z = 54$).													
⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
[Xe] $6s^2$ $4f^1$ 5d	[Xe] $6s^2$ $4f^3$	[Xe] $6s^2$ $4f^4$	[Xe] $6s^2$ $4f^5$	[Xe] $6s^2$ $4f^6$	[Xe] $6s^2$ $4f^7$	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ 5d	[Xe] $6s^2$ $4f^9$	[Xe] $6s^2$ $4f^{10}$	[Xe] $6s^2$ $4f^{11}$	[Xe] $6s^2$ $4f^{12}$	[Xe] $6s^2$ $4f^{13}$	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ 5d

O Érbio (⁶⁸Er) é o 11^a elemento na serie dos lantanídeos ⁵⁸Ce – ⁷¹Lu e foi descoberto como elemento e identificado na cidade sueca de Ytterby em 1842. O Érbio puro é um metal. Sua configuração eletrônica é: [³⁶Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{12}$.

Quando o Érbio é incorporado como dopante em uma matriz dielétrica, toma geralmente o estado trivalente de carga com configuração eletrônica: [³⁶Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{11}$, isto é, perde os dois elétrons da subcamada $6s$ e um dos elétrons da subcamada $4f$, mas as subcamadas $5s$ e $5p$ permanecem iguais. Então se forma o íon Er^{3+} , com 11 elétrons opticamente ativos.

Esta configuração é especial, pois a subcamada $4f$, preenchida incompletamente, encontra-se protegida por duas subcamadas (casca) $5s$ e $5p$ preenchidas completamente. Isto é, tem uma blindagem, protegida da matriz vizinha, com uma proteção parcial à perturbação de campos externos. Os elétrons $4f$ interagem pela interação spin-spin e spin-órbita. As duas interações são de força similar e conduzem às diferenças relativamente grandes entre os níveis de energia $4f$. Os elétrons $4f$ devem ser distribuídos segundo as regras do acoplamento Russell – Saunders.

1. 4. 2. ACOPLAMENTO RUSSELL–SAUNDERS

Os termos de Russell–Saunders procuram explicar a estrutura eletrônica dos átomos e moléculas, prevendo a configuração eletrônica do seu estado fundamental, ativado e híbrido.

Devido á interação coulombiana, a energia dos elétrons de átomos de muitos elétrons depende dos números quânticos “ l ” e “ s ” (números quânticos relacionados com o momento angular orbital L e o momento angular de spin total S dos elétrons opticamente ativos). Assim, elétrons em estados com mesmos números quânticos n e l com diferentes “ l ” e “ s ” não têm a mesma energia. Estados com menor energia correspondem a valores maiores de “ l ” e “ s ”.

Por causa da interação spin-órbita, a energia dos elétrons de átomos de muitos elétrons depende do número quântico “ j ” (número quântico relacionado com o momento angular total $J = L + S$ dos elétrons opticamente ativos). Estados com menor energia correspondem a valores maiores de j , no caso de buracos, e valores menores de j , no caso de elétrons.

Temos então o chamado acoplamento LS ou acoplamento Russell–Saunders, em que estados de menor energia correspondem a:

- Valores maiores de s , (valores múltiplos de $1/2$).
- Valores maiores de l , (notação: $s: l = 0, p: l = 1, d: l = 2, f: l = 3, g: l = 4, h: l = 5$, etc).
- Valores maiores de j , no caso de buracos, e
- Valores menores de j , no caso de elétrons.

1. 4. 3. NÍVEIS DE ENERGIA DO Er^{3+}

Para um íon de érbio [21], o Hamiltoniano H é decomposto em:

$$H = H_O + H_{SO} + V_{CRIS}$$

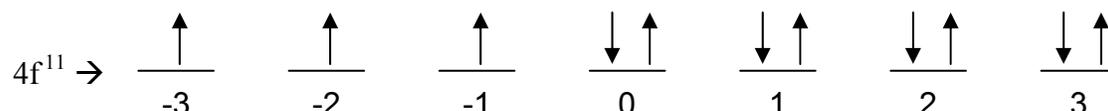
onde:

- H_O é o Hamiltoniano dos elétrons $4f$ considerando a interação eletrostática,
- H_{SO} é a interação spin-órbita, e
- V_{CRIS} é o potencial devido ao campo cristalino em volta do Érbio.

A aproximação clássica para H_O é empregar a aproximação de campo central onde cada elétron se assume que se movimenta livremente num potencial esfericamente

simétrico formado pelos núcleos e o potencial médio dos outros, elétrons. As soluções para este problema podem ser expressas como produto de uma função radial e angular. A função radial do potencial com simetria esférica assegura que o componente angular é idêntico ao de um átomo de Hidrogênio e pode ser expresso como harmônicos esféricos. As soluções para o problema de campo central são produtos de estados de um elétron que são assimétricos sob a interação de um par de elétrons, como é requerido no princípio de exclusão de Pauli. O momento orbital angular total L e spin total S são bons números quânticos (autovalores exatos do Hamiltoniano), L e S são os números quântico orbital e spin de todos os elétrons $4f$ do íon.

Então, para o íon Er^{3+} , iniciamos colocando elétrons com spin para cima do maior m para o menor e depois com spin para baixo até completar os 11 elétrons, conforme a subcamada $4f$:



Então temos: $S_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3/2 \quad \rightarrow 2S + 1 = 4$

$L_{\max} = 3 + 2 + 1 = 6 \quad \rightarrow$ letra I (notação)

Assim: $J = \{ |L - S|, \dots, L + S \} \rightarrow J = \{ 9/2, 11/2, 13/2, 15/2 \}$

Então da nomenclatura: $^{2S+1}L_J \rightarrow ^4L_J$ e do acoplamento LS o estado fundamental e os primeiros estados excitados do íon Er^{3+} são: $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{9/2}$, respectivamente.

Na figura 1.10, temos que o estado $4f^{11}$ é desdobrado em estados ^{2S+1}L (L e S máximos: 4I) devido à interação de Coulomb entre os elétrons $4f$. Cada estado ^{2S+1}L é desdobrado em vários J estados pela interação spin-órbita. Quando o potencial V_{CRIS} é esfericamente simétrico, os estados $^{2S+1}L_J$ se degeneram em $2J+1$. Contudo, esta degenerescência é desdobrada por um campo externo com baixa simetria.

Assumimos aqui que a concentração de terras raras é suficientemente baixa e que as interações entre terras raras podem ser ignoradas, embora o elétron $4f$ seja influenciado pelo campo elétrico formado pelos íons vizinhos, chamado de campo cristalino V_{CRIS} , também por interações de Coulomb no íon, ele mantém quase seu próprio estado eletrônico no estado íon livre. Isto ocorre porque a extensão do orbital é quase a metade que a dos

orbitais $5s$ e $5p$, e os elétrons $4f$ são protegidos eletrostaticamente pelos elétrons $5s$ e $5p$ do campo elétrico externo.

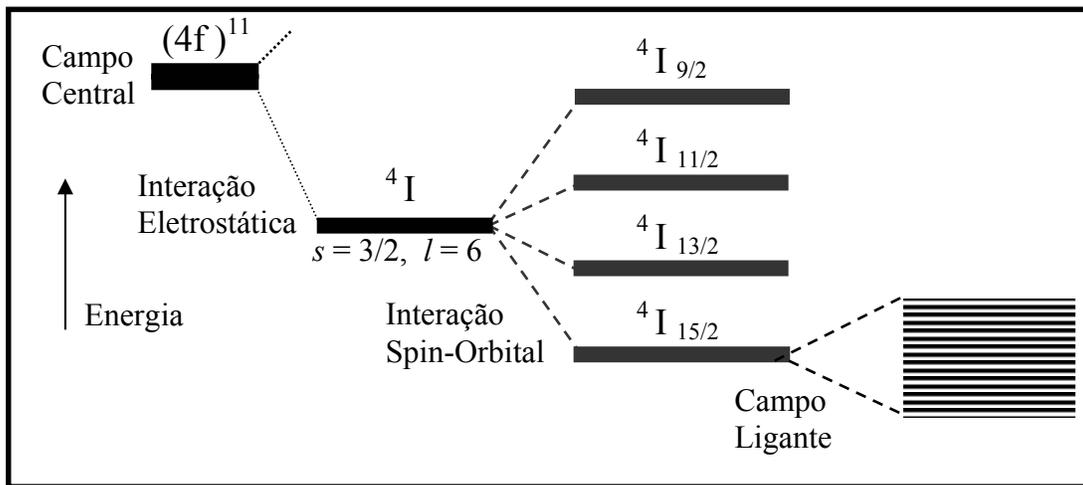


Figura 1.10. Níveis do íon Er^{3+} desdobrados por varias interações [21].

Quando a força do V_{CRIS} for muito menor que de H_O e H_{SO} , V_{CRIS} pode ser tratada através da teoria da perturbação. Entretanto, se o campo cristalino é considerado, J não é mais um bom numero quântico e o estado eletrônico é identificado pela expressão irreduzível de um grupo pontual. O estado eletrônico que degenera em $(2J + 1)$ no estado do íon livre é separado como mostra a figura 1.10 e o nível separado é chamado de nível Stark. Nos cristais ou nos vidros, o estado do elétron $4f$ é separado em níveis Stark, figura 1.11a e 1.11b, devido ao campo cristalino dos ânions.

Nas figuras 1.11a e 1.11b mostra-se o diagrama de energias para componentes Stark de ${}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ onde temos doze possíveis transições para a absorção e para a fluorescência assim como o valor das mesmas. Notar que o nível $26-34\text{cm}^{-1}$, cuja existência não foi claramente estabelecido, é atualmente identificado em outros materiais hospedeiros [22].

Na figura 1.11c observa-se as componentes Stark para as transições de absorção (A1, A2,..., A12) e para as transições de fluorescência (F1, F2,..., F12) nos espectros de fluorescência e absorção, onde, devido a estas componentes é que se forma uma banda de energia na região de $1,53\mu\text{m}$. Para o espectro de absorção, observa-se onze ,transições, no

caso da fluorescência, observa-se doze componentes. O número de componentes, varia também com a temperatura [22].

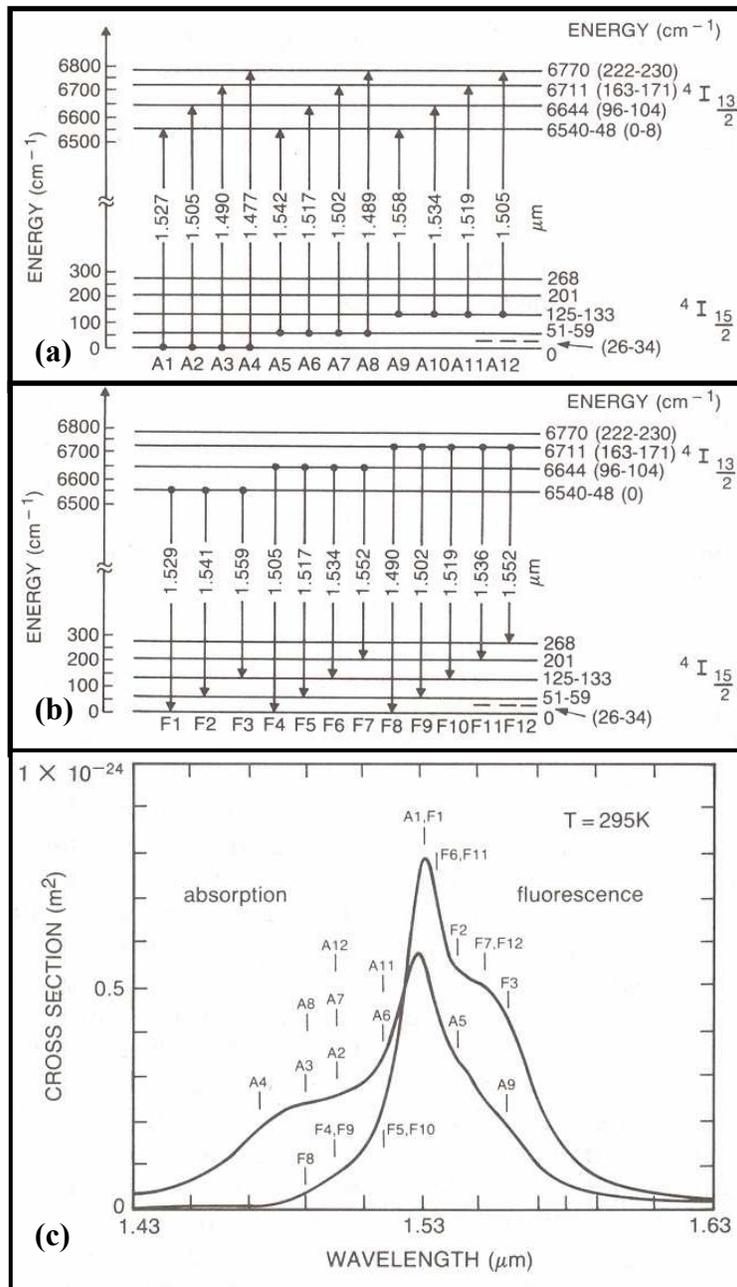


Figura 1.11. Diagrama de energia mostrando os componentes Stark de ⁴I_{15/2} e ⁴I_{13/2} (a) nas transições de absorção A1, A2,..., A12, (b) nas transições de fluorescência F1, F2,..., F12 (c) Espectro de absorção e de Fluorescência do vidro de Sílica-Alumínio dopada com Érbio [22].

A figura 1.12 mostra um esquema dos níveis de energia para o íon de Érbio, os decaimentos e as transições para os estados, mostra a emissão do primeiro estado excitado (${}^4I_{13/2}$) ao estado fundamental (${}^4I_{15/2}$) que se encontra na janela da comunicação óptica (1,5 μm a 1,7 μm).

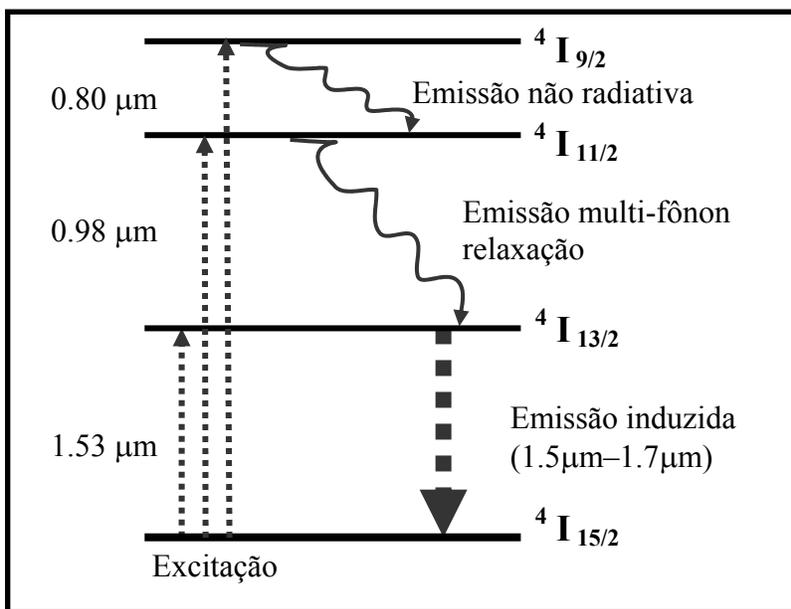


Figura 1.12. Níveis de Energia do Er^{3+} . Adaptado de [21].

As posições dos níveis-Stark variam com a composição do material hospedeiro.

1. 4. 4. MATERIAL HOSPEDEIRO

Os vidros são os materiais hospedeiros para serem dopados com Érbio, formando uma base vítrea desordenada, com amplas distâncias e ângulos de união, apresentando uma ordem em distâncias curtas no meio local. Os íons de terras raras atuam usualmente como modificadores de rede, ou se encontram nos interstícios da rede vítrea. Há duas influências do hospedeiro nos níveis de energia espectroscópico de Érbio:

- **Desdobramento Stark**, qualquer degenerescência existente nos níveis de energia é eliminada pela influencia da distribuição não uniforme dos campos elétricos, como resultado de uniões entre átomos hospedeiros. Assim, para uma transição dada, os espectros mostram alguma evidência da subestrutura.

- *Expansão dos níveis de energia*, a explicação da expansão, pelo hospedeiro, nos íons é complexa. Há vários fatores que contribuem, com intensidades relativas que variam de um hospedeiro a outro, e que são usualmente explicadas empiricamente. Quando ocorre uma transição entre dois níveis, parte da troca de energia compreende, na criação ou na aniquilação de um fônon. Como a energia do fônon é determinada pela temperatura, também está associada ao fóton. Para uma determinada temperatura, há uma distribuição de energias de fônons que provocam uma expansão de comprimentos de onda para as emissões e absorções. Diminuindo a temperatura a população de fônons é reduzida e assim é provocado um estreitamento espectral. Os níveis de energia são perturbados pelos campos elétricos do hospedeiro. Esta expansão é independente da temperatura. A perturbação varia de um íon a outro segundo sua vizinhança.

1. 4. 5. CONCENTRAÇÃO DE ÍONS

Com uma dopagem extremamente baixa, pode acontecer que o número total de íons disponíveis seja menor que o número de fótons incidentes. É conhecido que a amplificação do sinal é limitada pela disponibilidade de íons, isto é, que para melhorar o ganho é preciso incrementar os dopantes. Mas para alta dopagem temos problemas com o hospedeiro: pode ocorrer a cristalização na base vítrea, a concentração de íons pode incorporar-se à base vítrea sem cristalização, dependendo muito do sistema vítreo. E pode ocorrer também a chamada relaxação cruzada não radiativa entre os íons do Érbio, provocando uma diminuição na população de níveis excitados.

1. 4. 6. RELAXAÇÃO CRUZADA

O processo de relaxação cruzada envolve dois íons vizinhos, figura 1.13. No primeiro estado excitado ${}^4I_{13/2}$, um íon transfere sua energia para o outro, tendo como resultado um íon no segundo estado excitado ${}^4I_{9/2}$ e outro no estado fundamental ${}^4I_{15/2}$. O íon do estado ${}^4I_{9/2}$ decai rapidamente para o estado ${}^4I_{13/2}$ e, como consequência do processo de relaxação cruzada, temos a perda de um íon excitado que poderia ter amplificado um fóton [23].

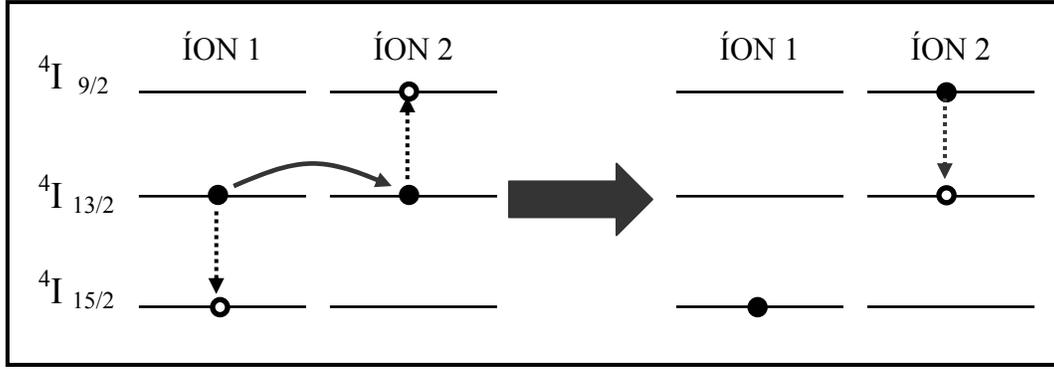


Figura 1.13. Relaxação cruzada [23].

De [23], a taxa de transição de dois íons A e B , inicialmente nos estados a e b , para os estados a' e b' é dada pela regra de Fermi:

$$P_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle ab|H_{AB}|a'b'\rangle|^2 \int g_{aa'}(E) g_{bb'}(E) dE$$

onde:

- $g(E)$ é a superposição das absorções das duas transições $a \rightarrow a'$ e $b \rightarrow b'$, e
- H_{AB} é o hamiltoniano de interação coulombiana entre os elétrons dos íons A e B :

$$H_{AB} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{R} - \vec{r}_j|}$$

onde:

- R é a separação entre os íons A e B , localizados respectivamente na origem e em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , e
- ϵ é a constante dielétrica do meio.

A distância interiônica ao cubo R^3 é inversamente proporcional à concentração C de íons de Er^{3+} . Assim a taxa de relaxação cruzada por dipolo elétrico é proporcional a C^2 :

$$R^3 \propto \frac{1}{C} \Rightarrow P_{AB}^{dd} \propto C^2$$

O tempo de vida efetivo é uma função do tempo de vida intrínseco τ_0 do primeiro estado excitado e da taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} :

$$\tau_{ef} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + P_{AB}^{dd}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + kC^2}$$

onde k é uma constante de proporcionalidade. Determinou-se que a taxa de relaxação cruzada P depende da distancia R entre o íon e as cargas vizinhas [23]:

$$P_{AB}^{dd} \propto \frac{1}{R^{16}}$$

Então, uma solução para evitar a relaxação cruzada é afastar os centros de cargas do íon de Érbio, isto é, a distancia entre átomos de Érbio e Oxigênio deve ser maior, isso consegue-se com um maior número de coordenação (número de átomos de Oxigênio aos que o Érbio se encontra ligado diretamente).

Usando a técnica EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) se determina o número de coordenação de um material. Esta é uma técnica experimental de espectroscopia de raios-X utilizada principalmente no estudo da estrutura atômica de materiais com ordenamento imperfeito (vidros e outros materiais desordenados). Devido à necessidade de dispor de feixes de raios X com espectro contínuo, as experiências de EXAFS são realizadas quase exclusivamente utilizando radiação síncrotron. As fontes síncrotron possuem um espectro de emissão contínuo e fornecem um feixe incidente monocromático sintonizável mediante o uso de monocromadores com rede de difração, no caso de luz ultravioleta, ou com monocristais "perfeitos", no caso de raios X. Os monocromadores de raios X permitem fazer varreduras contínuas em amplas faixas de energia do feixe incidente, podendo assim a técnica de EXAFS ser utilizada em pesquisas de materiais desordenados contendo praticamente qualquer tipo de elemento atômico

EXAFS é uma técnica de espectroscopia de absorção. O espectro EXAFS é experimentalmente obtido de várias formas. Pode-se analisar o feixe transmitido (EXAFS por transmissão), a radiação da fluorescência emitida (EXAFS por fluorescência) ou os fotoelétrons liberados pelo material (EXAFS por fotoemissão). Este último método é particularmente útil para o estudo de superfícies devido à curta distância que percorrem os elétrons no material.

Estudos de espectroscopia EXAFS, tabela 1.5, relatam sobre trabalhos feitos em vidros de Sílica e vidros teluritos dopados com Érbio. O número de coordenação indica o número de átomos de Oxigênio aos que o Érbio se encontra ligado diretamente.

Tabela 1. 5. Espectroscopia EXAFS.		
Resultados	Teluritos [24]	Sílica [25]
Distância O-Er (nm)	0,24	0,228
Número de coordenação	> 8	6

A figura 1.14a mostra uma representação de como é que os íons de Érbio se encontram numa matriz de vidro telurito (Te), de acordo com [24], onde podemos observar até nove átomos de Oxigênio (O) ligados a um íon de Érbio (Er). A figura 1.14b mostra os íons de Érbio na Sílica pura. Quando um íon de Érbio é introduzido na matriz de Sílica, cada tetraedro, que está composto de um átomo de Si e quatro átomos de Oxigênio (O), movimentando-o-se na direção das setas como mostra a figura.

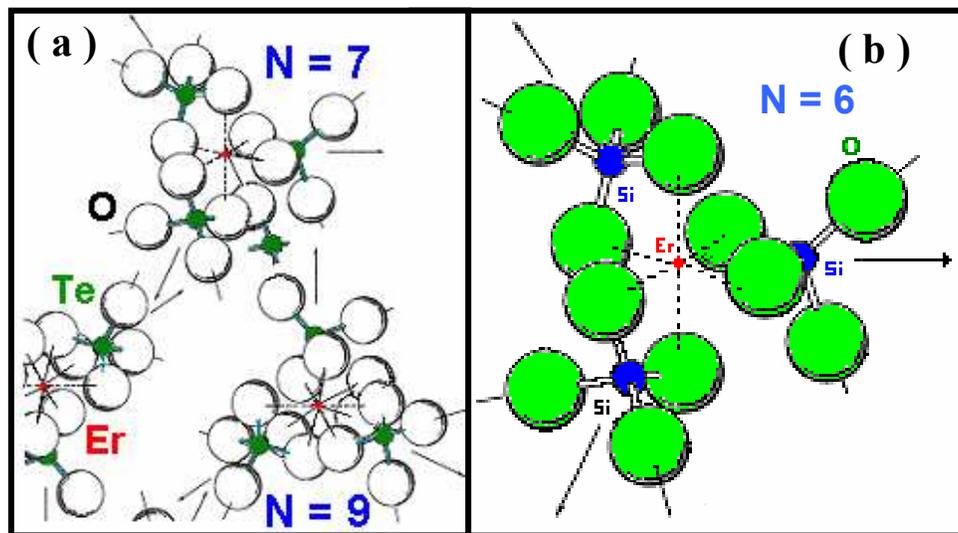


Figura 1.14. Íons de Érbio (a) em um vidro telurito, adaptado de [24] e (b) em um vidro de Sílica pura, adaptado de [25].

Como resultado, um octaedro complexo é formado para não romper os tetraedros de SiO_2 . A expansão do buraco central pela translação de cada tetraedro nas direções indicadas pelas setas resulta na formação de um campo trigonal no buraco (posição do Érbio). Devido a este movimento, dois oxigênios atuam como uma carga única, e como resultado o equilíbrio da coordenação é alcançado na vizinhança do íon de Érbio devido ao íon de

Érbio +3 e aos três íons Oxigênio -1. Contudo, esta distorção estrutural devido à translação de cada tetraedro SiO_2 causa um “nephelauxetic shift” (uma distorção da nuvem carga eletrônica dos íons de Érbio), o que eventualmente conduz a um maior desdobramento Stark dos níveis de energia na matriz de Sílica.

Fato importante a observar é que a distancia Er-Si é menor em comparação com a distancia Er-Te dos vidros teluritos.

Por isso os vidros teluritos têm uma vantagem sobre a Sílica: maior solubilidade para os íons de Érbio. Isto é, para altas concentrações de Érbio, como mostra a figura 1.15, uma comparação entre os tempos de vida para os vidro telurito e sílica. O tempo de vida da sílica decai muito mais que para o vidro telurito. O tempo de vida da sílica é sensível à concentração de Érbio.

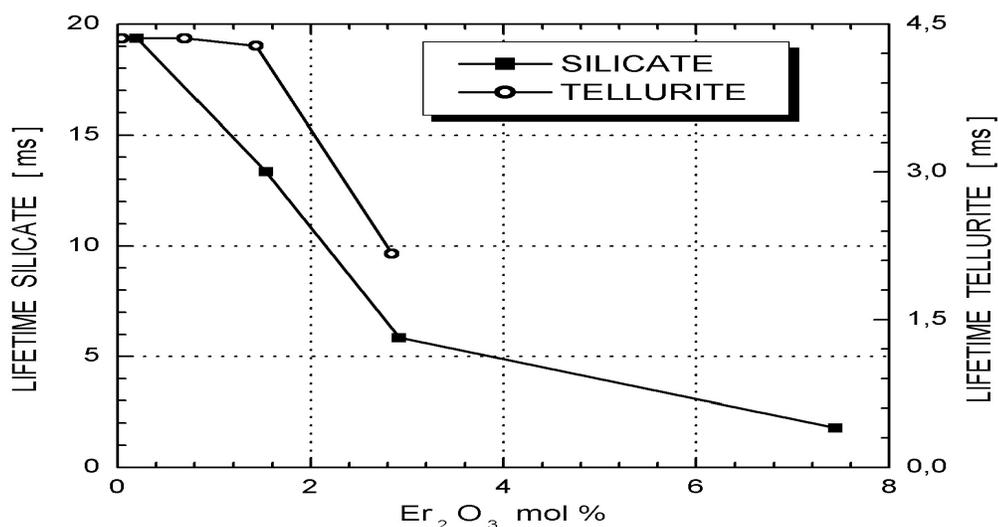


Figura 1.15. Tempo de vida para a transição $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$, a $1,54\mu\text{m}$ como função da concentração de Er_2O_3 [20].

1.5. TROCA IÔNICA

1.5.1. INTRODUÇÃO

Esta técnica consiste em modificar o índice de refração do substrato. Uma lamina de vidro que contém íons móveis sob a forma de óxidos, é submersa em um banho que contém íons intercambiáveis, sob a forma de sais fundidos. Quando a difusão de íons no vidro e no banho é realizada, se forma um índice de refração diferente ao do substrato, figura 1.16.

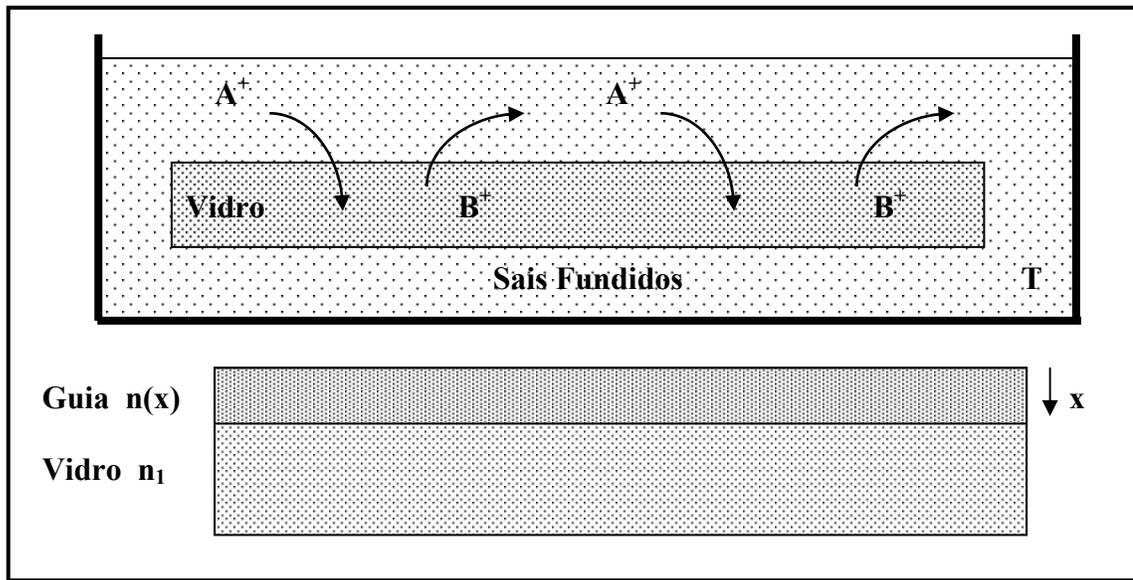


Figura 1.16. Representação esquemática da Troca Iônica.

1.5.2. EQUILÍBRIO [26]

Quando um vidro que contém um cátion monovalente B é introduzido numa solução de sal fundido que contém um cátion monovalente A difundido, o íon A é dirigido no vidro por uma interface com gradiente de potencial químico, e a fim de manter a neutralidade da carga, o íon B é liberado no processo de fusão do sal. Este processo de troca iônica pode ser representado por uma reação total como segue [27]:



onde a barra denota os cátions na fase do vidro.

No estudo de reações químicas, esta relacionada com a taxa da reação e das características do equilíbrio. A taxa da troca iônica pode ser limitada pelos seguintes processos:

- Transferência de massa dos cátions no fundido,
- Cinética da reação na interface,
- Transporte dos íons no vidro.

A transferência dos cátions no fundido ocorre pela difusão e pela convecção. A convecção no fundido pode ser alterada agitando o fundido. Entretanto, perto da interface vidro-fundido, pode existir uma região onde nenhuma mistura ocorre por causa da fricção fluida na interface. Através deste limite estagnado, toda a transferência de massa dos cátions da interface de reação ocorre através da difusão. Se a difusão fase-líquido puder fornecer reagentes amplos e remover bastantes produtos da interface, o processo não é limitado pela transferência de massa. Para que a difusão seja um processo limitado no fundido, o parâmetro importante é:

$$\left(\frac{\bar{N}_A}{N_A}\right)\left(\frac{\bar{D}_A}{D_A}\right)^{1/2}$$

onde N_A denota a concentração molar do cátion A e D_A é o coeficiente de autodifusão.

Na interface, a taxa total da reação é afetada pela cinética da reação da troca iônica. É altamente improvável que as cinéticas superficiais sejam etapas limitadas pela taxa devido a serem muito mais rápidos do que os processos de transporte na fase do fundido e do vidro. Na fase vítrea, o transporte de massa é realizado inteiramente pela difusão dos cátions. O estado de equilíbrio da reação (1) especifica a condição de limite da superfície para o processo da difusão e a mudança acompanhando variações do índice de refração da superfície. Assim, o controle do perfil da difusão do cátion no vidro é sujeito à manipulação desta condição limite e das propriedades do transporte (difusão) do cátion no vidro.

Um método conveniente da notação num problema binário é a definição das frações do cátion:

$$N_A = \frac{C_A}{(C_A + C_B)} \quad , \quad N_B = \frac{C_B}{(C_A + C_B)} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

- N_i é a fração do cátion i , e

- C_i é a concentração absoluta do cátion i na fase sal.

Pode-se ver das relações acima que:

$$N_A + N_B = 1 \quad (\text{Eq. 3})$$

Similarmente na fase vítrea, temos:

$$\bar{N}_A + \bar{N}_B = 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

Garfinkel [27] propôs um modelo para descrever com sucesso o equilíbrio da troca iônica entre os sais fundidos e o vidro. Para a reação total (1), a constante de equilíbrio é definida como:

$$K = \frac{\bar{a}_A a_B}{\bar{a}_B a_A} \quad (\text{Eq. 5})$$

As atividades termodinâmicas dos cátions no sal podem ser expressas como:

$$a_i = \gamma_i N_i \quad (\text{Eq. 6})$$

onde γ_i é o coeficiente da atividade do íon respectivo. A relação do coeficiente de atividade no sal fundido pode ser representada pela teoria regular da solução.

$$\ln\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right) = \left(\frac{\Omega}{RT}\right)(1 - 2N_B) \quad (\text{Eq. 7})$$

onde:

R é a constante dos gases,

T é a temperatura do sal fundido em Kelvin, e

Ω é a energia de interação dos dois cátions no fundido.

Neste modelo, o estado da referência para a atividade de cada íon é escolhido como:

$$\lim_{N_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (\text{Eq. 8})$$

Na fase vítrea, a relação das atividades dos dois cátions é representada pelo comportamento do tipo n , sugerido primeiramente por Rothmund e Kornfeld [28]:

$$\frac{\bar{a}_A}{\bar{a}_B} = \left(\frac{\bar{N}_A}{\bar{N}_B}\right)^n \quad (\text{Eq. 9})$$

O estado da referência é definido como:

$$\lim_{N_i \rightarrow 1} \bar{a}_i = \bar{N}_i \quad (\text{Eq. 10})$$

Substituindo as equações (3), (4), (7) e (9) em (5), a seguinte equação é obtida:

$$\text{Ln}\left(\frac{N_A}{1-N_A}\right) + \frac{\Omega}{RT}(1-2N_A) = \eta \text{Ln}\left(\frac{\bar{N}_A}{1-\bar{N}_A}\right) - \text{Ln}K \quad (\text{Eq. 11})$$

Se os modelos para os coeficientes da atividade nas duas fases forem válidos, um gráfico do lado esquerdo de (11) versus $\text{Ln}[\bar{N}_A/(1-\bar{N}_A)]$ deve produzir uma linha reta com a inclinação igual a η e a interceptação igual a $\text{Ln}(1/K)$. Quando o parâmetro η é a unidade, o vidro é chamado de ideal. Um valor grande de K no outro lado da equação indicaria uma grande entrada do cátion A pelo vidro para uma determinada composição do fundido. Uma vez que os parâmetros η e K foram determinados, a equação (11) fornece uma relação entre \bar{N}_A e N_A na superfície do vidro da qual podem ser obtidas as condições de limites exatas para a solução da equação teórica da difusão.

1.5.3. EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

Os componentes molares do fluxo da difusão dos dois cátions na fase vítrea são dados por [29]:

$$\phi_i = -\bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \frac{\partial \ln \bar{a}_i}{\partial \ln \bar{C}_i} + \nu_i \bar{C}_i \mathbf{E} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde:

- ϕ_i é o fluxo molar do cátion i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),
- \bar{D}_i é o coeficiente de autodifusão do cátion i ,
- ν_i é a mobilidade eletroquímica ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$),
- \bar{a}_i é a atividade termodinâmica, e
- \mathbf{E} é o campo elétrico (V m^{-1}).

Deve-se indicar que, nos vidros, a equação de Einstein entre o coeficiente de autodifusão e mobilidade é:

$$\bar{D}_i = (KT/e)\nu_i \quad (\text{Eq. 13})$$

geralmente não é válida. Em vez disso, a equação (13) é escrita de forma modificada, dada por:

$$\bar{D}_i = f (KT/e)\nu_i \quad (\text{Eq. 14})$$

onde o fator da correlação f depende da composição do vidro e foi encontrado [30] para estar na escala $0.1 < f < 1$.

O campo elétrico \mathbf{E} , quando aparece na equação (12), inclui todo o campo externo aplicado assim como a componente que surge da distribuição local espaço-carga perto do limite de difusão. A região do espaço-carga é causada pela menor mobilidade do íon que penetra na fase vítrea ($\nu_A < \nu_B$) e é governada pela seguinte relação:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = \rho \quad (\text{Eq. 15})$$

onde a densidade local espaço-carga é:

$$\rho = e(\bar{C}_A + \bar{C}_B - \bar{C}_B^0) \quad (\text{Eq. 16})$$

Na equação acima \bar{C}_B^0 é a concentração absoluta do cátion B no vidro antes da troca iônica. Para o caso de um guiamento fraco, (15) pode ser substituído por $\nabla \cdot E = \rho / \varepsilon$.

O fato que $\nabla \cdot E \neq 0$ mostra que, na presença do espaço carga:

$$\bar{C}_A + \bar{C}_B = \bar{C}_B^0 \quad (\text{Eq. 17})$$

não é estritamente válido, mas durante a difusão encontra-se muito próximo ao valor dado pela equação (15). Usando as equações da continuidade:

$$\nabla \cdot \phi_i = -\partial \bar{C}_i / \partial t \quad (\text{Eq. 18})$$

de (17) obtemos

$$\nabla \cdot (\phi_A + \phi_B) = 0 \quad (\text{Eq. 19})$$

Usando (19) na equação (12), e supondo que os coeficientes \bar{D}_i não são dependentes da concentração, a equação de difusão pode ser derivada na seguinte forma

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = \nu_A E \cdot \nabla \bar{C}_A \left[\frac{1}{1 - \chi \bar{C}_A} \right] + \frac{\eta}{1 - \chi \bar{C}_A} \bar{D}_A \nabla^2 \bar{C}_A \quad (\text{Eq. 20})$$

onde

$$\chi = 1 - \nu_A / \nu_B \quad (\text{Eq. 21})$$

e

$$\eta = \partial \ln \bar{a}_A / \partial \ln \bar{C}_A \quad (\text{Eq. 22})$$

A equação (20) pode ser resolvida para obter o perfil da concentração contanto que a condição inicial e as condições de limite sejam conhecidas. Uma das condições de limite envolve o conhecimento da concentração do cátion A na superfície do vidro, que é uma

função da concentração do fundido através da condição do equilíbrio da reação (1). A equação (11) fornece tal relacionamento.

1. 5. 4. EFEITO MISTURA-ALCALINO

Embora se suponha geralmente que o coeficiente da autodifusão de cada íon é independente da concentração, é conhecido que, quando dois íons alcalinos (A e B) estão presentes no vidro, algumas propriedades se relacionaram diretamente ao movimento do íon alcalino [31]. A consequência geral de adicionar um segundo alcalino A é uma redução significativa no coeficiente de difusão do íon alcalino original B . Esta redução no coeficiente de difusão ocorre se o segundo íon alcalino é maior ou menor que o íon alcalino original, o valor da mudança varia diretamente com a concentração e da combinação do tamanho do segundo íon alcalino A . Além disso, o coeficiente de autodifusão de um íon alcalino B é sempre consideravelmente maior do que o coeficiente da impureza alcalina A .

Isto implica que:

$$\bar{D}_A \ll \bar{D}_B \quad \text{para} \quad \bar{N}_A \ll 1 \quad (\text{Eq. 23})$$

e além disso sugere que D_A e D_B variam com a concentração da espécie difundida A e assim são dependentes da posição.

A relação dos dois coeficientes da autodifusão (\bar{D}_A / \bar{D}_B) varia assim drasticamente no vidro durante o processo da difusão, e esta dependência da concentração das constantes da autodifusão deve ser considerada explicitamente na equação da difusão.

1. 5. 5. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

Três casos podem ser considerados:

1. Difusão sem um campo elétrico externo,
2. Difusão com um campo elétrico externo, [32] e
3. Troca iônica de duas etapas [33].

Para nosso caso só consideraremos o primeiro, difusão sem um campo elétrico externo.

1. 5. 5. 1. DIFUSÃO SEM UM CAMPO ELÉTRICO EXTERNO

Se $\nabla \cdot E$ for ajustada igual a zero (isto é se a carga local do espaço é esquecida) a equação (20) pode ser mais simplificada. Pode-se mostrar [34] que a equação bidimensional da difusão se torna:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\eta \bar{D}_A}{1 - \chi \bar{N}_A} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\eta \bar{D}_A}{1 - \chi \bar{N}_A} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial y} \right) \quad (\text{Eq. 24})$$

Simplificações adicionais ocorrem nos seguintes casos:

- (i) Se $\chi = 0$, isto é se os dois cátions são igualmente móveis. Neste caso:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \eta \bar{D}_A \left(\frac{\partial^2 \bar{N}_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{N}_A}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Eq. 25})$$

- (ii) Se $\bar{N}_A \ll 1$, isto é se a concentração do íon entrante for muito menor do que aquela do íon do vidro. Neste caso, a equação da difusão reduz-se também a (25). Esta aproximação é razoavelmente válida para as condições da fabricação de guias de onda monomodo [35-36] que usam íons de Prata.

- (iii) No caso de guias de onda planares, a equação (24) reduz-se à equação unidimensional da difusão, que é descrita normalmente como:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial x} \right) \quad (\text{Eq. 26})$$

onde \tilde{D} é chamado de coeficiente de interdifusão e é dado por:

$$\tilde{D} = \frac{\eta \bar{D}_A}{(1 - \chi \bar{N}_A)} \quad (\text{Eq. 27})$$

Suponhamos que no vidro a equação de Einstein (Eq. 13) é válida se os fatores f_i (Eq. 14) para os dois cátions forem os mesmos, então:

$$\tilde{D} = \frac{\eta \bar{D}_A \bar{D}_B}{\bar{D}_A \bar{N}_A + \bar{D}_B \bar{N}_B} \quad (\text{Eq. 28})$$

Guias de onda planares.- Então temos a equação geral da difusão para guias planares:

$$\boxed{\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \eta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\bar{D}_A}{1 - \chi \bar{N}_A} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial x} \right)} \quad (\text{Eq. 29})$$

para vários valores de

χ , a solução é numérica. Os resultados foram dados por Crank [37]. O método de diferença finita foi usado por diversos autores para resolver ambas equações unidimensional e bidimensional com sucesso [34].

(A) Para os dois casos indicados acima (i) $\chi = 0$ e (ii) $\bar{N}_A \ll 1$, temos: $\tilde{D} = \eta \bar{D}_A$.

Neste caso a equação (29) da difusão tem a forma mais simples

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \eta \bar{D}_A \frac{\partial^2 \bar{N}_A}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 30})$$

e com as condições iniciais e de fronteira dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} \bar{N}_A(x, 0) &= 0 \quad \text{para } x > 0, \\ \bar{N}_A(\infty, t) &= 0, \\ \bar{N}_A(0, t) &= \bar{N}_0 \quad \text{para todo } t \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{Eq. 31 a, b, c})$$

a solução de (30) é,

$$\bar{N}_A(x, t) = \bar{N}_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{W_0}\right) \quad (\text{Eq. 32})$$

onde

$$W_0 = 2\sqrt{(\eta \bar{D}_A t)}$$

e

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-\chi^2) d\alpha \quad (\text{Eq. 33})$$

onde W_0 é chamado profundidade eficaz da difusão e corresponde à distancia da superfície do guia de onda em que $(\bar{N}_A / \bar{N}_0) = \operatorname{erfc}(1) = 0,157$.

(B) Quando $\alpha \rightarrow 1$, como na troca $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ [38], o coeficiente de interdifusão é altamente dependente da concentração e perfis de graus são obtidos quando α se aproxima da unidade.

(C) Para valores intermediários de χ , perfis Gaussianos são obtidos ($\text{K}^+ - \text{Na}^+$: [39] ou $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ quando $\bar{N}_{\text{Ag}} \rightarrow 1$ [29], [34]):

$$\bar{N}_A(x, t) = \bar{N}_0 \exp\left(-\frac{x^2}{W_0^2}\right) \quad (\text{Eq. 34})$$

Para valores pequenos de \bar{N}_0 , a equação (34) representa o perfil do índice de refração [40]

$$n(x) = \Delta n \exp\left(-\frac{x^2}{d^2}\right) + n_v \quad (\text{Eq. 35})$$

onde: x é a profundidade no vidro, desde a superfície,

Δn é a mudança do índice de refração na superfície = $n_s - n_v$,

n_s é o índice na superfície,

n_v é o índice do substrato (vidro),

d é a profundidade efetiva do guia. A eq.(35) esta representada na figura 1.17.

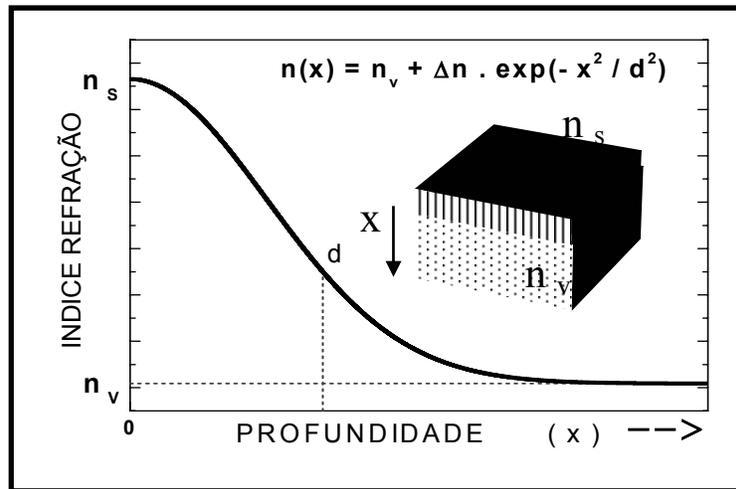


Figura 1.17. Perfil gaussiano do índice de refração.

Além disso a profundidade efetiva do guia, d , obedece à equação:

$$d = (D_e t)^{1/2} \quad (\text{Eq 36})$$

onde: D_e é o coeficiente de difusão efetiva e t é o tempo de difusão. Ademais, o coeficiente tem dependência à temperatura de Arrhenius:

$$D_e = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad (\text{Eq 37})$$

onde: D_0 é um fator pré-exponencial, E_D é a energia de ativação, T a temperatura absoluta, e R a constante dos gases (8,314 J/K · mol).

A figura 1.18 mostra a correlação entre a mudança do índice de refração na superfície (Δn) e a concentração de Prata no vidro (\tilde{N}_{Ag}) com a concentração de Prata do

fundido (N_{Ag}). Este tem implicações importantes na fabricação dos guias de onda compatíveis com as fibras monomodo usando o processo da troca iônica $Ag^+ - Na^+$.

Tais guias são requeridos por ter profundidades da difusão da ordem de $10\mu m$ que traduz em mudanças do índice da ordem de $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$. Essas pequenas mudanças só podem ser realizadas para pequenas concentrações de fundido ($N_{Ag} \sim 10^{-4}$) para vidros silicatos [36].

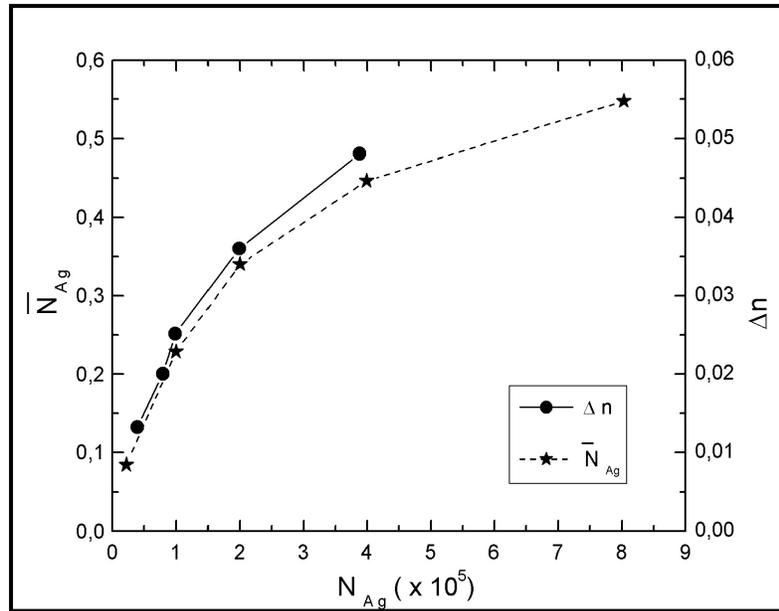


Figura 1.18. Variação da mudança do índice de refração na superfície (Δn) e a concentração de Prata (\bar{N}_{Ag}) com a concentração de Prata no fundido (N_{Ag}) [36].

1. 6. GUIA DE ONDA

1. 6. 1. DEFINIÇÃO

Um guia de onda é uma região em que o índice de refração é maior do que em outra região, de tal modo que a luz possa ser confinada e transmitida através de determinados caminhos, figura 1.19, por onde podemos conduzi-la.

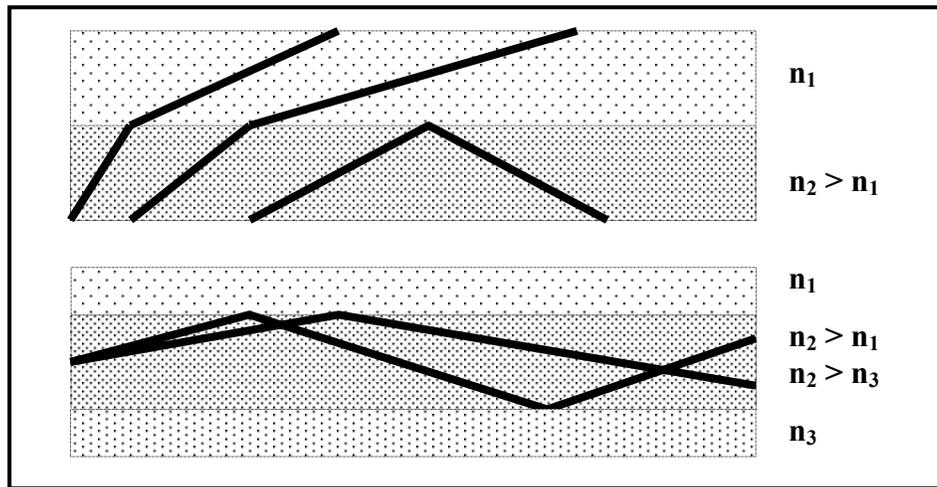


Figura 1.19. O princípio físico dos guias de onda ópticos: “Reflexão Total” [41].

Com esse tipo de definição podemos distinguir dois tipos de guias de onda: planar e canal, figura 1.20.

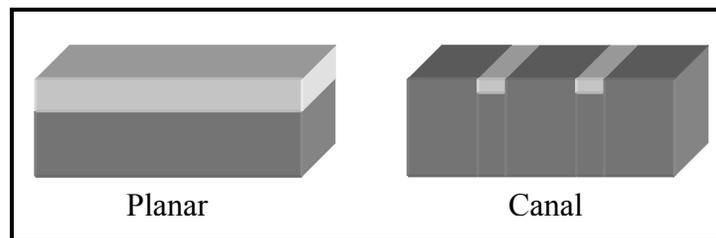


Figura 1.20. Tipos de guias de onda.

1. 6. 2. ÓPTICA INTEGRADA (IO)

O processado e a transmissão do sinal por feixes ópticos em lugar da corrente elétrica ou ondas de radio é de fundamental importância nos modernos sistemas de comunicação óptica. O feixe de laser pode ser transmitido através do ar, mas as variações atmosféricas provocam perturbações nas características ópticas. O feixe de laser pode ser

manipulado, fazendo-se o processamento do sinal, mas requerem componentes ópticos como prismas, lentes, espelhos, moduladores eletro-ópticos e detectores. Todos estes componentes requer equipamentos que ocupam muito espaço no laboratório expostos às vibrações das montagens, que é um problema importante em óptica. Por estas razões se introduziu a idéia de “IO-Integrated Optics” (Óptica Integrada), onde se trata de dar um novo conceito ao guiamento da luz através de dispositivos e componentes de dimensões pequenas. O primeiro passo foi a introdução da fibra óptica.

A função óptica de um componente IO é principalmente determinada pelo material do substrato. Três categorias de componentes IO podem ser classificadas:

- Componentes estáticos, que exibem funções ópticas fixas (por exemplo Y-branches, multiplexers);
- Componentes dinâmicos, que podem mudar suas funções ópticas baseadas em efeitos como o efeito eletro-óptico ou o efeito termo-óptico (por exemplo interruptores ópticos, moduladores da fase);
- Componentes ativos, que produzem ou amplificam a luz (como por exemplo os lasers IO).

As duas primeiras categorias são chamadas de componentes passivos.

1. 6. 3. FABRICAÇÃO DE GUIAS

O uso dos guias depende dos materiais escolhidos, da estrutura e da técnica de fabricação.

1. 6. 3. 1. MATERIAIS UTILIZADOS

Dentre os materiais para a realização de guias se encontram os semicondutores, os vidros, os polímeros e cristais. Destes materiais, se aproveitam fundamentalmente suas propriedades ópticas e elétricas.

- **Semicondutores**:- A característica mais importante dos componentes semicondutores, para optoeletrônica, é que seu funcionamento depende da utilização das transições ópticas entre os estados localizados da banda de energia do semicondutor. Entre os principais são as misturas dos compostos que pertencem ao grupo III-IV. Os guias que contem Silício (grupo IV) têm maior interesse, pois a tecnologia é conhecida e de baixo custo. O GaAs é quem apresenta melhores rendimentos.

- **Cristais** [42,43].- O mais desenvolvido é o LiNbO_3 , que é um cristal ferroelétrico, dielétrico e transparente no espectro de 0.35 a 5 μm . Aproveitam-se suas propriedades não-lineares para o controle da luz. Os guias se realizam no LiNbO_3 por difusão de Titânio a temperatura de 1050 °C. Têm perdas de $\sim 0,2$ dB/cm.

- **Vidros**.- Por sua transparência é o material ideal para a óptica. Suas propriedades ópticas dependem da interação do meio com a energia das ondas eletromagnéticas e podem ser modificadas com a composição. E principalmente são de baixo custo.

- **Polímeros**.- Têm propriedades que não possui o vidro, mas têm uma temperatura de trabalho muito baixa. Seu índice de refração, no visível, varia de 1,3 até 1,7.

A tabela 1.6. compara uma seleção de materiais substratos IO mais comuns, exceto o cristal LiNbO_3 . Nesta comparação os vidros especiais exibem uma superioridade para a fabricação de componentes passivos IO. Mas isto é somente verdadeiro para vidros com as propriedades otimizadas para esta aplicação.

Tabela 1. 6. Materiais substratos para componentes IO.
Classificação: Muito bom (++), médio (O), muito mau (--) [41].

Material	Componentes ativos	Perdas da atenuação	Custo	Solda a fibras	Problemas do	Estabilidade
Semicondutores (III / V)	++	--	--	--	-	++
LiNbO_3 (cristal)	+	O	-	--	-	-
Plásticos Polymethyl-	--	--	++	+	+	-
Si / SiO_xN_y	+	O	-	++	-	++
Vidros especiais	O	++	++	++	+	+

1. 6. 3. 2. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

Diversos métodos foram desenvolvidos para produzir guias de onda ópticos no vidro. Estes podem ser divididos em cinco categorias:

- Implantação Iônica [44-45].
- Deposição Química a Vapor [46-48].
- Sputtering [49-50].

- Sol Gel [51].
- Troca Iônica [52-54]. Destes métodos a Troca Iônica é a técnica mais conhecida e explorada.

Em geral, o vidro ideal, para fabricar guias, deve satisfazer as seguintes especificações:

- Transparência elevada na região do comprimento de onda 600nm a 1600nm.
- Conteúdo de $M^+ \geq 10 \text{ mol\%}$ ($M^+ = \text{ion intercambiável, Na}^+ \text{ ou K}^+$).
- Durabilidade química alta em soluções aquosas e sais fundidos.
- Nenhuma formação de tensões durante o processo de troca iônica.
- Baixo nível de impurezas (íons polivalentes de Ferro, Cromo e Manganês especialmente para substratos de troca iônica com Prata).
- Qualidade de vidro óptico.

1. 6. 4. TECNOLOGIA WDM

A tecnologia WDM teve sua origem da idéia de injetar simultaneamente na mesma fibra óptica diversos sinais digitais à mesma taxa de dados, cada uma com distinto comprimento de onda, figura 1.21.

O padrão internacional ITU-T G692 (Relações ópticas para sistemas com amplificadores ópticos) define uma serie de comprimentos de onda autorizados na janela de transmissão 1530nm a 1565nm. Normaliza o afastamento em nanômetros (nm) ou Gigahertz (GHz) entre dois comprimentos de onda autorizados na janela de transmissão: 200GHz ou 1.6nm e 100GHz ou 0.8nm. A tecnologia WDM é dita ser Densa (DWDM) quando o afastamento usado é igual ou menor a 100GHz. Têm sido já testados sistemas a 50GHz (0,4nm) e a 25GHz (0,2nm).

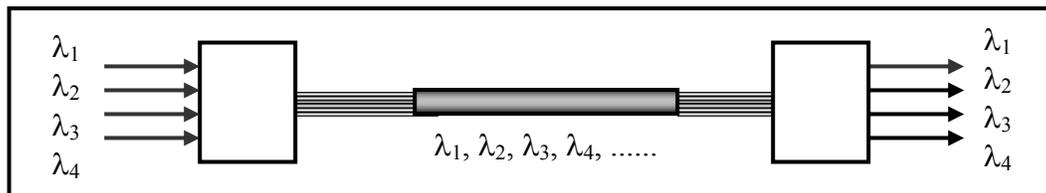


Figura 1.21. Esquema ilustrativo do WDM.

1. 7. ACOPLAMENTO POR PRISMA

1. 7. 1. INTRODUÇÃO

Ocorre um modo quando a luz é confinada e transmitida em um guia de onda. Cada modo guiado tem seu próprio índice de refração efetivo n_{eff} , que depende da variação do índice de refração do guia como da profundidade do guia.

Nos guias de onda, dois tipos de modos são guiados, modos transversais elétricos TE e modos transversais magnéticos TM, figura 1.22.

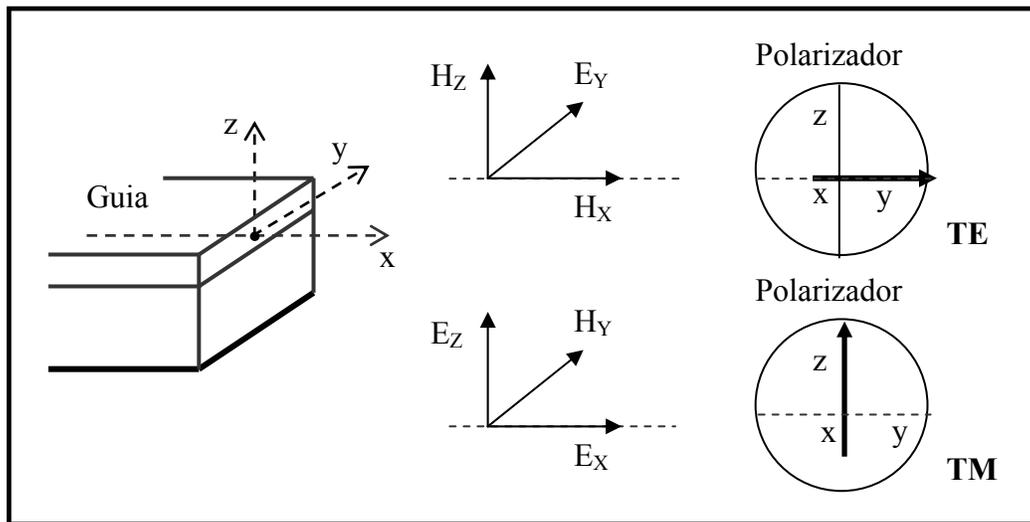


Figura 1.22. Esquemática da orientação dos modos transversais elétricos TE e transversais magnéticos TM em relação ao guia de onda..

1. 7. 2. ACOPLAMENTO

Em várias experiências de Óptica Integrada [55-56], filmes dielétricos finos são usados como guias de onda planares. Os parâmetros principais que caracterizam tais filmes são o índice de refração n e a espessura do filme W . Para a determinação destes parâmetros, existem numerosos métodos. Um método que é particularmente bom adaptado a este problema é a técnica de acoplamento por prisma [56-58]. Pode dar resultados simples, exatos e rápidos, um prisma acoplado é usado freqüentemente em tais experiências.

O acoplamento de um feixe do laser por um prisma em um guia planar é governado [56-59] pelo ângulo θ da incidência da luz na base do prisma, figura 1.23.

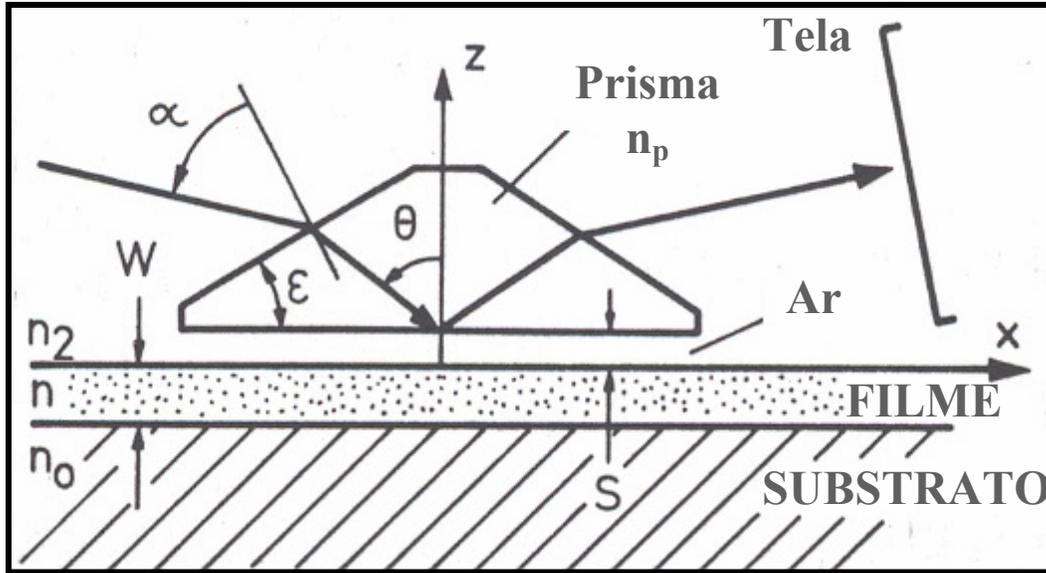


Figura 1.23. Esquemática da seção transversal de um acoplamento por prisma [55].

Este ângulo θ determina a velocidade de fase no sentido de x , da onda incidente no prisma (índice n_p) e da abertura. O acoplamento forte da luz no guia ocorre somente quando nós escolhermos θ de modo que $v^{(i)}$ iguale a velocidade de fase de um dos modos característicos da propagação na guia ($m = 0, 1, 2 \dots$). Assim, determinando os ângulos $\theta(m)$ (isto é, variando o ângulo α) do acoplamento mais forte, podemos encontrar experimentalmente as constantes de propagação características de um filme dado, relativo à constante de propagação $k = w/c$ do espaço livre

$$\tilde{N}(m) = c/v(m) = n_p \text{Sen}\theta(m) \quad (\text{Eq. 38})$$

Podemos calcular os valores teóricos $N(m)$ para as constantes de propagação relativas da equação conhecida da dispersão de uma guia planar:

$$N(m) \equiv N(m, n, W, k, n_0, n_2, \rho) \quad (\text{Eq. 39})$$

Na equação (39) n_0 e n_2 são os índices de refração dos dois meios junto à película, figura 1.23, e ρ indica como é a polarização do feixe do laser ($\rho = 0$ para a polarização TE, e $\rho = 1$ para TM). Todos estes parâmetros são conhecidos ou podem ser medidos separadamente. Conseqüentemente, fica um problema computacional para ajustar os dois

parâmetros desconhecidos n e W até que os valores teóricos $N(m)$ fiquem tão próximos aos valores experimentais $\tilde{N}(m)$.

O ângulo θ , experimentalmente, não pode ser calculado diretamente. Da figura 1.23 podemos encontrar as relações seguintes:

$$\theta = \varepsilon + r \quad (\text{Eq. 40})$$

também na interfase ar-prisma, da lei de Snell:

$$n_p \text{ Sen } r = \text{Sen } \alpha \quad (\text{Eq. 41})$$

Assim temos que, em (40):

$$\theta = \varepsilon + \text{ArcSen} \left(\frac{\text{Sen } \alpha}{n_p} \right) \quad (\text{Eq. 42})$$

Então na eq. 38 temos que os índices efetivos dos modos são dados pela seguinte relação:

$$\tilde{N}(m) = n_p \text{ Sen} \left(\varepsilon + \text{ArcSen} \left(\frac{\text{Sen } \alpha(m)}{n_p} \right) \right) \quad (\text{Eq. 43})$$

onde:

- ε é o ângulo do prisma,
- $\alpha(m)$ ângulo de incidência no prisma que vai depender de cada modo m , e
- n_p é o índice do prisma.

Em comparação com outros métodos, este método tem duas vantagens importantes:

1. Requer somente da medida dos ângulos, que podem ser feitos convenientemente e com precisão elevada;
2. Se o filme é bastante denso para permitir a observação de mais de dois modos da mesma polarização, o método transforma-se em autoconsistente porque os dois parâmetros desconhecidos, n e W , são determinados, de mais de duas medidas independentes. Isto melhora a precisão e aumenta extremamente a confiança nos resultados.

Há, naturalmente, também um número de desvantagens neste método que limitam sua aplicabilidade:

1. O filme deve ser bastante denso para permitir a propagação ao menos de dois modos. Se somente um modo pode ser observado, nos podemos usar o acoplador para determinar um dos parâmetros n e W , se o outro for conhecido de uma medida independente, a exceção de um equipamento computador, como o Metricon (explicado em 2.6.2).
2. Por razões de uma boa observação, um feixe de laser monocromático deve estar disponível como fonte para determinar o índice n da guia de onda.
3. Geralmente é necessário pressionar mecanicamente o filme com a base do prisma, este método trabalha com contato. O método é obviamente muito melhor para filmes duros do que para filmes macios.
4. Encontrar os ângulos do acoplamento requer um determinado grau de habilidade e experiência. As dificuldades podem ocorrer devido às perdas excessivas nos filmes, causando o alargamento dos modos além do reconhecimento.
5. A avaliação das medidas requer longo, embora simples, cálculos. Conseqüentemente, o método é pratico somente onde um computador programável esteja disponível.

CAPITULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

2. 1. INTRODUÇÃO

2. .2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2. 3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

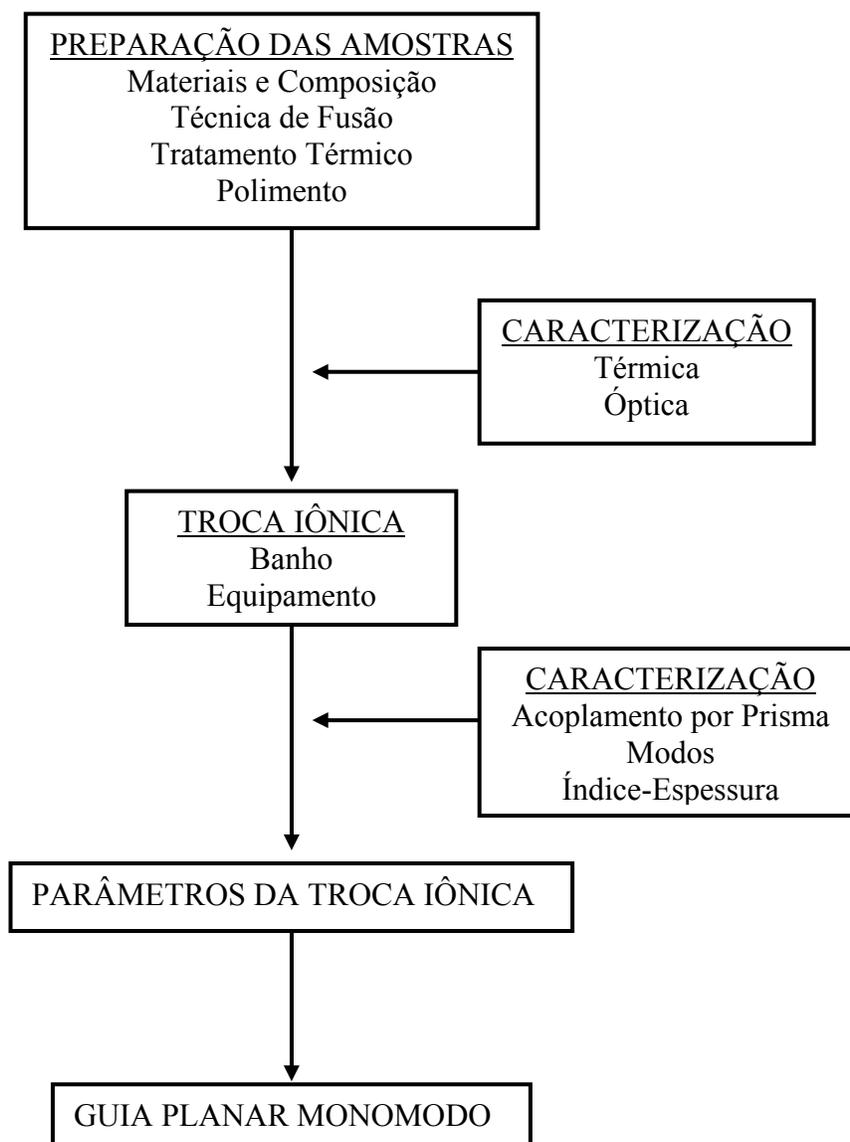
2. 4. TROCA IÔNICA

2. 5. ACOPLAMENTO POR PRISMA

2. 6. CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDA PLANAR

2. 1. INTRODUÇÃO

A parte experimental deste trabalho de tese consiste na fabricação de guias de onda, pela técnica de troca iônica, em vidros teluritos dopados com íons de Érbio, os quais foram fabricados na forma de lâminas, “bulk”, numa atmosfera dinâmica controlada de Oxigênio. Neste capítulo apresentaremos o método utilizado na fabricação e as técnicas de caracterização utilizadas.



2. 2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2. 2. 1. MATERIAIS E COMPOSIÇÃO

Para este trabalho de tese, as composições dos vidros teluritos foram feitas segundo a tabela 2.1. As composições foram escolhidas de maneira a se situarem dentro da região de formação vítrea. As matérias-primas precursoras na forma de pó, com granulometria específica segundo fornecedor são indicados na tabela 2.2.

Amostra	TeO₂ (%mol)	WO₃ (%mol)	ZnO (%mol)	Na₂O (%mol)	GeO₂ (%mol)	Er₂O₃ (%mol)
RR01	60	25	-	14	-	1
RR02	75	-	12	10	2	1

Precursor	Fabricante	Pureza
Er ₂ O ₃	Cerac	99,999 %
GeO ₂	Cerac	99,999 %
Na ₂ CO ₃	Cerac	99,995 %
TeO ₂	Cerac	99,999 %
WO ₃	Cerac	99,99 %
ZnO	Cerac	99,999 %

Já que precisamos de sódio em nossas amostras, para ter a troca iônica, chegou-se a realizar varias provas, inicialmente preparou-se ~10 g variando a composição de sódio (até observar possíveis ataques sobre o cadinho), chegando-se a obter as composições da tabela 2.1 como concentrações máximas de sódio.

As matérias-primas foram pesadas numa balança eletrônica com exatidão, em gramas, de: $\pm 0,0001$. Posteriormente as composições foram trituradas e misturadas para obter compostos mais homogêneos. Preparou-se um total aproximado de 200 g para cada composto, para manter as mesmas condições de preparação em todos os vidros. Foi utilizado um cadinho de Platina cuja composição é Pt/Au : 95/5.

2. 2. 2. TÉCNICA DE FUSÃO

Os vidros foram preparados pela técnica convencional de fusão. O cadinho é levado com ajuda de um bastão de Sílica dentro de um tubo de quartzo, que é aquecido por um forno de resistência, figura 2.1. O cadinho é aquecido a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 750°C, na qual permanece por duas horas, para os dois vidros.

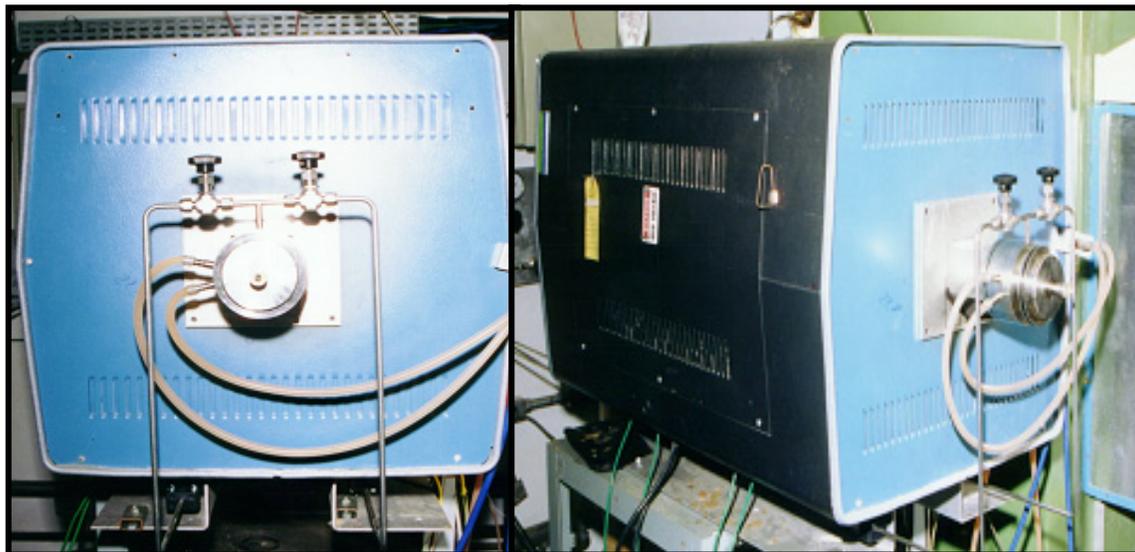


Figura 2.1. Vista de frente/corte do forno de fusão LINDBERG.

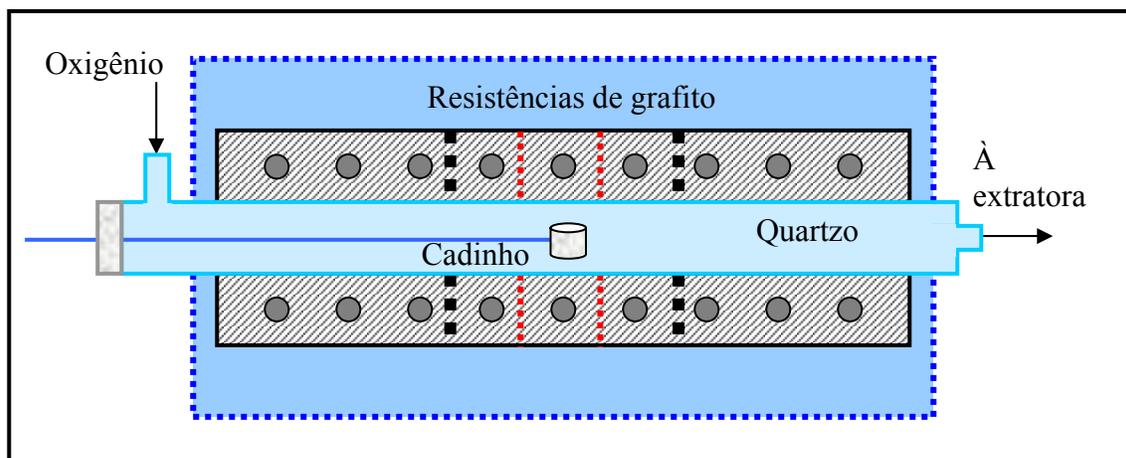


Figura 2.2. Esquema do forno de fusão para a preparação das amostras.

A figura 2.2 mostra o esquema do forno empregado para preparar as amostras. Há três zonas de aquecimento, o que permite que numa região no tubo de quartzo, entre as

linhas vermelhas, a temperatura é aproximadamente uniforme. Assim, o cadinho e o composto não sofrem alterações de temperatura durante as duas horas em que a fusão acontece.

Para arrastar o vapor do interior do tubo de quartzo, introduzimos um baixo fluxo de Oxigênio (também fizemos com atmosfera de Argônio mas este reagia com a amostra). Após a fusão, por duas horas, à temperatura de 750°C, o cadinho é retirado e o vidro é colocado em moldes de aço inoxidável, sofrendo processo de “quenching” pelo resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

Inicialmente, também se preparou uma quantidade pequena do composto para poder determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), já que de acordo com isso o vidro é submetido a novo tratamento térmico.

2. 2. 3. TRATAMENTO TÉRMICO

Com o objetivo de eliminar ou reduzir as tensões internas do vidro causadas pelo choque térmico é que fazemos o recozimento do vidro, para que não tenhamos problemas no momento de cortar e polir. O vidro é levado a um forno previamente aquecido, para realizar um novo tratamento térmico. Cessado o tempo de recozimento, o forno foi desligado e as amostras foram retiradas do seu interior quando o forno atingiu a temperatura ambiente. De acordo com o vidro, ou seja, dependendo da temperatura de transição vítrea T_g , o tratamento térmico varia com a tabela 2.3. O processo é resolvido em um forno elétrico programado, de marca LINDBERG.

Tabela 2. 3. Parâmetros para o tratamento térmico das amostras.				
Vidro	Temperatura 1 (°C)	Tempo 1 (horas)	Temperatura 2 (°C)	Tempo 2 (horas)
RR01	330	2	50	10
RR02	270	2	50	10

Após o resfriamento, as amostras foram preparadas no formato de laminas e pó, de acordo com as necessidades das caracterizações.

2.2.4. POLIMENTO

Este processo é muito importante, já que nos permite realizar as caracterizações ópticas aos vidros, além de preparar a amostra para a técnica de troca iônica, que exige o melhor polimento possível da superfície do vidro, para logo poder caracterizar os guias formados por esta técnica. Este processo foi o mais demorado para conseguir tais superfícies.

Para acompanhar o bom desenvolvimento deste processo, as amostras foram observadas por lentes de aumento, que nos permitia determinar se a superfície ficou com um polimento aceitável.

Para o desbaste das superfícies, usou-se o carbetto de Silício, lixa de água, com diferentes tamanhos de grão (mínimo até lixa #2000) numa politriz. O polimento foi feito com pasta de diamante (até 0,25 micron).

Todas as amostras polidas tiveram uma espessura de 1 mm para as caracterizações ópticas.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o processo de fusão, vazamento e resfriamento das amostras, estas foram cortadas, polidas ou moídas, de acordo com a caracterização que seria feita.

2.3.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

2.3.1.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A técnica DTA consiste no aquecimento da amostra e uma referência em um mesmo forno. A temperatura da amostra é comparada com a temperatura de um material inerte termicamente. A diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e o material de referência é registrada, enquanto ambas estão sujeitas ao mesmo aquecimento programado. A ocorrência de reações químicas ou mudanças estruturais em uma substância vítrea é acompanhada por liberação (exotérmico) ou absorção (endotérmico) de energia na forma de calor, figura 2.3. Qualquer fenômeno que produza uma mudança de entalpia, ou mudança na capacidade calorífica, pode ser detectado através desta técnica.

Com esta técnica obtêm-se:

- T_g : temperatura de transição vítrea,

- T_x : temperatura de início da cristalização,
- T_c : temperatura de máximo de cristalização,
- T_f : temperatura de início da fusão, e
- T_l : temperatura final da fusão (temperatura “liquidus”).

A diferença ($T_x - T_g$) é um bom indicador da estabilidade térmica dos vidros. Quanto maior é a diferença, mais estável será o sistema vítreo. Para o caso de fibras ópticas, se a diferença é grande o vidro apresentará uma boa estabilidade para o puxamento da fibra.

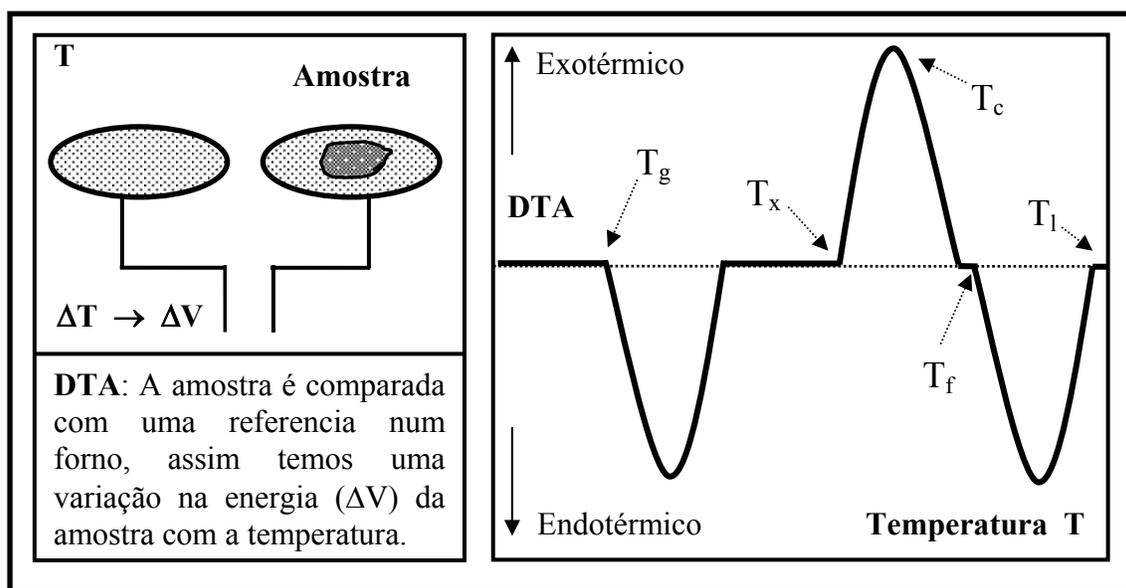


Figura 2.3. Representação esquemática de uma curva de DTA.

Foram utilizados pedaços de cada amostra, variando-se de 20 mg a 50 mg. Também variamos o tamanho dos grãos (amostra em pó) de 0,125 μm a 1 μm . A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e as medidas foram feitas em cadinhos de Platina de alta pureza, especiais para DTA. Para realizar as medições foi utilizado um DTA-50 Shimadzu. Foram realizadas várias medidas para a mesma amostra, variando o peso e o tamanho do grão, para observar se estas variam com a forma da amostra que está sendo analisada.

2.3.1.2. DILATOMETRIA (TMA)

Por este método TMA (Thermal Mechanical Analiser), obtém-se a temperatura de amolecimento ou “softening point” dilatométrico (T_d), equivalente a uma viscosidade em torno de 10^{11} poise. Também se obtém o coeficiente de expansão térmica (α_1).

A análise conjunta dos valores de T_g e T_d permite obter informações sobre o que está ocorrendo com a estrutura do vidro. A expansão térmica tem sua origem nas vibrações não harmônicas dos átomos na rede vítrea, influenciando as forças de atração e de repulsão entre estes.

Em geral, a forma das curvas de expansão térmica é semelhante para os sistemas vítreos. O coeficiente de expansão térmica (α_1) é determinado da inclinação da curva de expansão entre 200°C - 300°C , através da equação: $\alpha_1 = (1/L_0) \times (\Delta L/\Delta T)$, em que ΔL é o aumento do comprimento da amostra, ΔT é o aumento da temperatura e L_0 representa o comprimento inicial antes de ser aplicado a esta técnica.

A figura 2.4 mostra a técnica de TMA. A amostra é aquecida num forno e a variação de altura da amostra sobe com a temperatura até chegar ao T_g , para depois variar mais rapidamente até T_d . A força é mantida sempre constante.

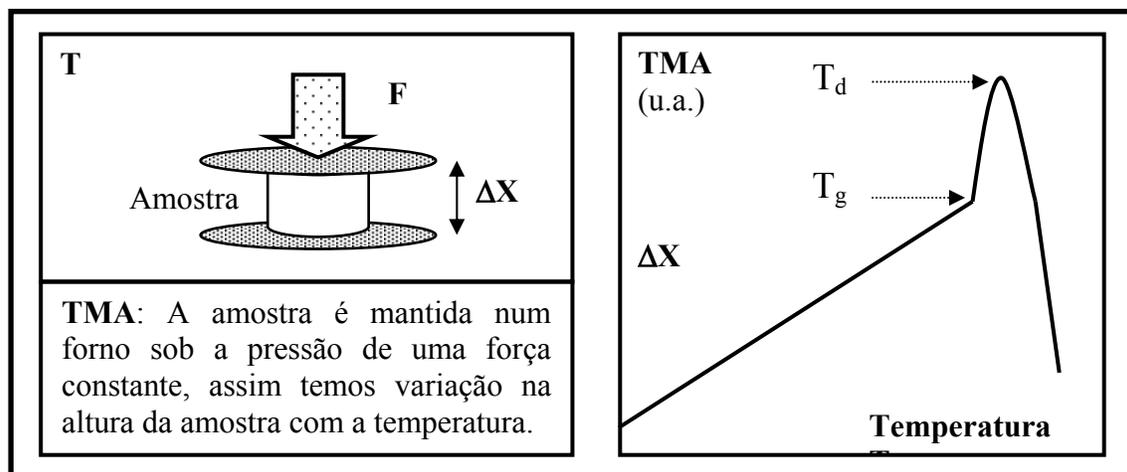


Figura 2.4. Representação esquemática da técnica de TMA.

Para as medidas de dilatometria, foram usadas amostras cilíndricas com diâmetros de $\sim 2,5$ mm e altura ~ 2 mm, com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para as medições foi utilizado um TMA-50 Shimadzu.

Com estes resultados das temperaturas características dos vidros, é que podemos estabelecer quais intervalos da temperatura podem ser aplicados para a troca iônica. A temperatura da troca iônica tem que ser menor que a temperatura de transição vítrea (T_g).

2.3.2. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

2.3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO

A espectroscopia de absorção é feita com base na energia que é absorvida de uma radiação que incide sobre a amostra. Com este método, pode-se obter um espectro rapidamente e com pouca quantidade de amostra (miligramas). Uma molécula absorve somente frequência selecionada (energias) da radiação.

Através da espectroscopia de absorção das amostras dopadas, foi possível determinar as bandas de absorção para nossos vidros, assim como, a região de interesse para o bombeio nas medidas de espectroscopia de emissão e de tempo de vida. A banda de absorção do Érbio em torno a 1500 nm – 1600 nm, corresponde à transição entre os níveis $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$, que é a região de interesse para a fabricação de amplificadores ópticos. As medidas de absorção foram feitas em amostras polidas em forma de lâminas, todas elas de 1mm de espessura, num espectrofotômetro Perkin-Elmer $\lambda 9$.

A espectroscopia de emissão consiste em excitar a amostra com radiação óptica, assim, os elétrons absorvem essa radiação e são excitados. Estes elétrons procuram o equilíbrio liberando energia, emitindo radiação óptica, que é medido por esta espectroscopia. Pode-se definir luminescência como um fenômeno no qual há uma produção de radiação não térmica.

Com as medidas de espectroscopia de emissão ou luminescência, determinamos a largura de banda de emissão e seus correspondentes níveis. Para realizar o bombeio é preciso um laser, para observar a luminescência do Érbio em torno de 1500 nm – 1600 nm que corresponde à transição $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$. A luminescência localizada em ~1000 nm corresponde à transição $^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$. As medidas de emissão foram feitas em amostras polidas em forma de lâminas, todas elas de 1mm de espessura, usou-se como bombeio um laser de Ti-Saphire em 796 nm.

2.3.2.2. TEMPO DE VIDA

Esta caracterização é para determinar o tempo de vida do primeiro estado excitado ${}^4I_{13/2}$. Para o caso de amplificação óptica obtida com íons Er^{3+} , esta aumenta com a inversão de população entre os níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$, que depende da taxa de bombeio (do nível ${}^4I_{15/2}$ para o nível ${}^4I_{13/2}$) e da taxa de emissão espontânea (que derruba estes elétrons de volta para o estado fundamental dos íons de Er^{3+}). A taxa de emissão espontânea é fornecida em termos do tempo de vida do estado excitado. Quanto maior este tempo de vida, menor a taxa de emissão espontânea e maior a inversão de população para a mesma taxa de bombeio. Vê-se então, que um dos parâmetros cruciais para o bom funcionamento de um amplificador é o tempo de vida do primeiro estado excitado, que desejamos ser o maior possível. Este tempo de vida depende muito dos constituintes da matriz vítrea em torno dos íons Er^{3+} e do processo de fabricação dos vidros.

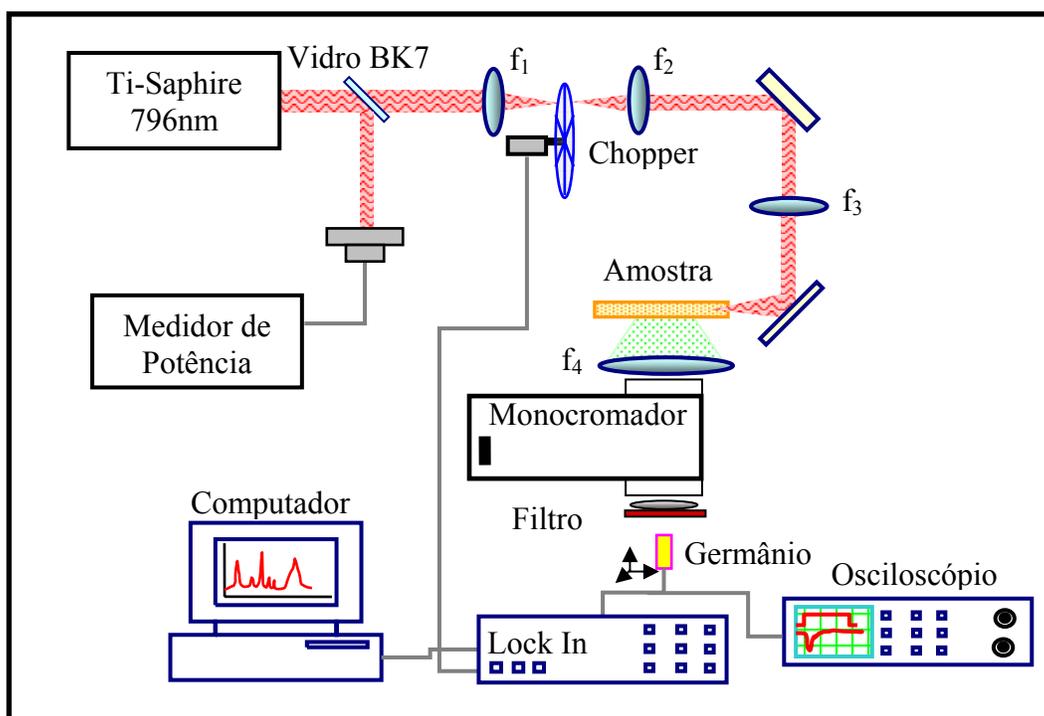


Figura 2.5. Montagem para medição de tempo de vida de amostra “bulk” dopada com Érbio.

Para a medição de tempo de vida, amostras no formato de lâminas sofreram processo de polimento em ambos lados. Na figura 2.5 ilustramos a montagem utilizada para as

medidas. Para o bombeio foi usado um laser de Ti-Safira: 796 nm com potência de 1,4 W, um chopper cuja frequência foi mantida em 70 Hz, para obter um pulso quadrado onde o valor mínimo da potência é nula (laser bloqueado), lentes, espelhos, para permitir que o laser bombeie na amostra, uma lente, a 90° do plano que em que o laser atingiu a amostra, focaliza o laser para um monocromador enviando logo a um filtro que deixava passar apenas o infravermelho, um detector de Ge. O sinal foi visto no osciloscópio e registrado no computador, onde podemos obter o gráfico do decaimento da luminescência em função do tempo. O espectro de luminescência foi medido pelo lock-in e enviado ao computador.

2.3.2.3. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração é igual à relação da velocidade c da luz no vácuo com respeito à velocidade na matéria v , depende do comprimento de onda e normalmente decresce quando o comprimento de onda aumenta.

Medimos os índices de refração para todos os vidros antes da troca iônica, o que foi para observar a variação do índice devido a esta técnica, já que depois da troca iônica voltamos a medir para saber se houve variação significativa. Teria então o princípio de guia de onda. Estas medições foram feitas num Metricon Prism Coupler, modelo 2010, quem tem lasers com comprimento de onda de 632,8 nm, 1305,4 nm e 1536 nm. Este equipamento utiliza o método de prisma acoplado também é usado para caracterizar os guias, para encontrar os índices efetivos dos modo.

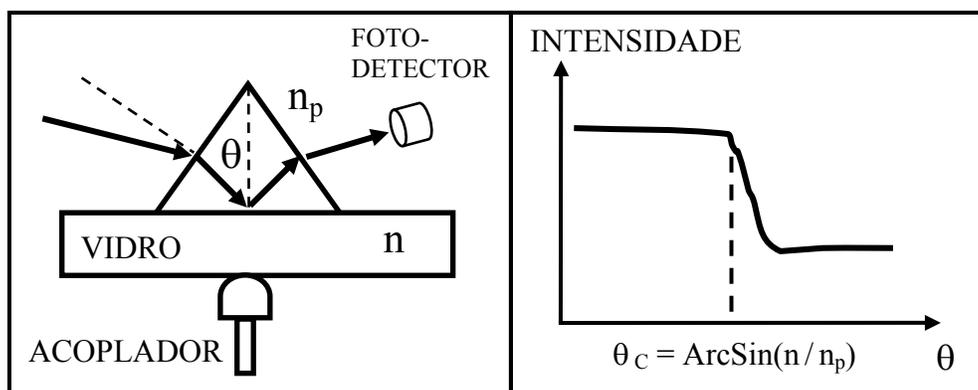


Figura 2.6. Medição do índice no Metricon Prism Coupler.

A figura 2.6, mostra o método empregado por este equipamento para determinar o índice de refração das amostras. Mediante a gráfica que mostra a variação da intensidade do

detector como função do ângulo θ (ângulo incidente na interface prisma-vidro). Para estas medidas de índice de refração usa o critério de ângulo crítico θ_c (baseado na lei de Snell). Na figura n é o índice de refração do vidro e n_p é o índice de refração do prisma.

2. 4. TROCA IÔNICA

2. 4. 1. BANHO

Devido a presença de Sódio na composição de nossos vidros foi escolhida a troca iônica de Na^+ - Ag^+ . A composição do banho feita segundo a tabela 2.4. A composição foi escolhida de acordo com outros trabalhos [35, 54] e para manter a condição da equação 35, isto é, baixa concentração de Prata na composição. As matérias-primas com granulometria específica segundo o fornecedor foram utilizadas de acordo a tabela 2.5.

Tabela 2. 4. Composição do banho.			
Banho	AgNO₃	NaNO₃	KNO₃
(%wt)	2	49	49

Tabela 2. 5. Precursores utilizados no banho de troca iônica.		
Precursor	Fabricante	Pureza
AgNO ₃	Aldrich	99,9999 %
NaNO ₃	Synth	99,99 %
KNO ₃	Alfa Aesar	99,997 %

As matérias-primas foram pesadas numa balança eletrônica de precisão: $\pm 0,0001\text{g}$ e a seguir foram colocadas em um cadinho de quartzo.

2. 4. 2. EQUIPAMENTO

O cadinho e a composição do banho são aquecidos por um forno vertical de resistências figura 2.7. O processo de troca iônica, por difusão térmica, foi realizado à temperatura T_{TIX} desejada. Este forno é provido de um mecanismo automático de alimentação que sustenta um suporte de amostras, confeccionado em quartzo, onde se deposita a amostra.

Enquanto o forno era aquecido, iniciou-se a descida da amostra, com velocidade controlada, através do mecanismo de abaixamento automático. Este movimento teve que ser muito lento, para que a amostra não sofresse choques térmicos. O movimento foi interrompido, temporariamente, antes de a amostra mergulhar no sal, para que todo o sistema (cadinho + sal + amostra) entrasse em equilíbrio térmico. Só então a amostra foi mergulhada no sal e iniciou-se a contagem do tempo de troca iônica t_{TIX} , para formar os guias ópticos superficiais. Transcorrido o tempo t_{TIX} necessário para formação dos guias de onda, iniciou-se sua retirada do forno também de forma lenta, para evitar choques térmicos.

Na figura 2.7 podemos observar o equipamento completo da troca iônica, que se encontra numa câmara extratora de fluxo laminar, para evitar contaminação e manter a temperatura nela sem variações que afetem no processo.

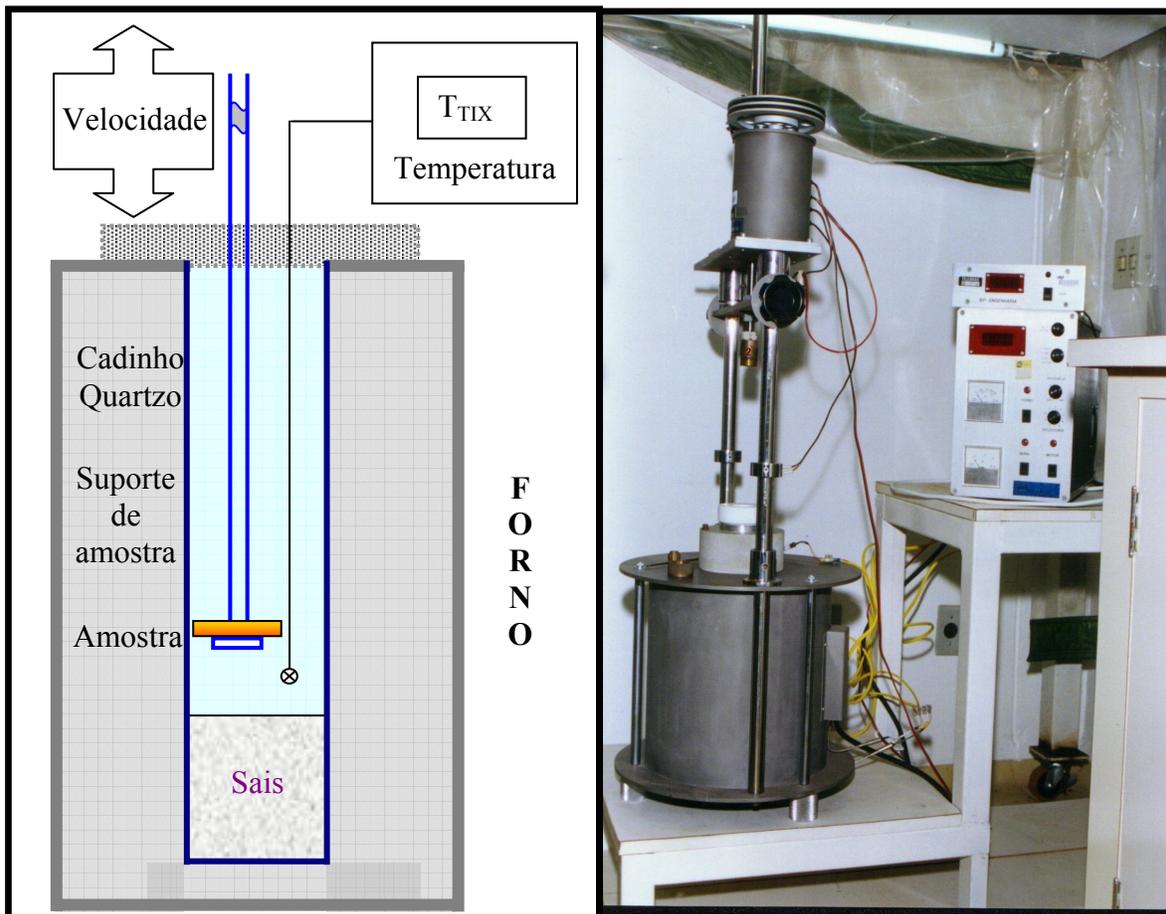


Figura 2.7. Representação esquemática do forno da Troca Iônica e equipamento.

Uma vez retiradas do forno, estas amostras estão prontas para conhecer a quantidade de modos formados pela combinação dos parâmetros T_{TIX} e t_{TIX} . Os parâmetros usados pela troca iônica estão mostrados na tabela 2.6.

Amostra	T_{TIX} (°C)	t_{TIX} (horas)
RR01	310 - 360	1 - 24
RR02	290	4

Assim, da combinação dos dois parâmetros, obtivemos 16 amostras do vidro RR01 e 1 amostra para o vidro RR02, para serem caracterizadas.

2. 5. ACOPLAMENTO POR PRISMA

2. 5. 1. EQUIPAMENTO

O arranjo experimental para a observação do acoplamento, para a medida dos ângulos do acoplamento é mostrado esquematicamente na figura 2.8. O guia de onda sob o teste é pressionado à base de um prisma de acoplamento. Fixa-se numa plataforma de translação XY que é montado num goniômetro giratório de precisão (± 1 minuto).

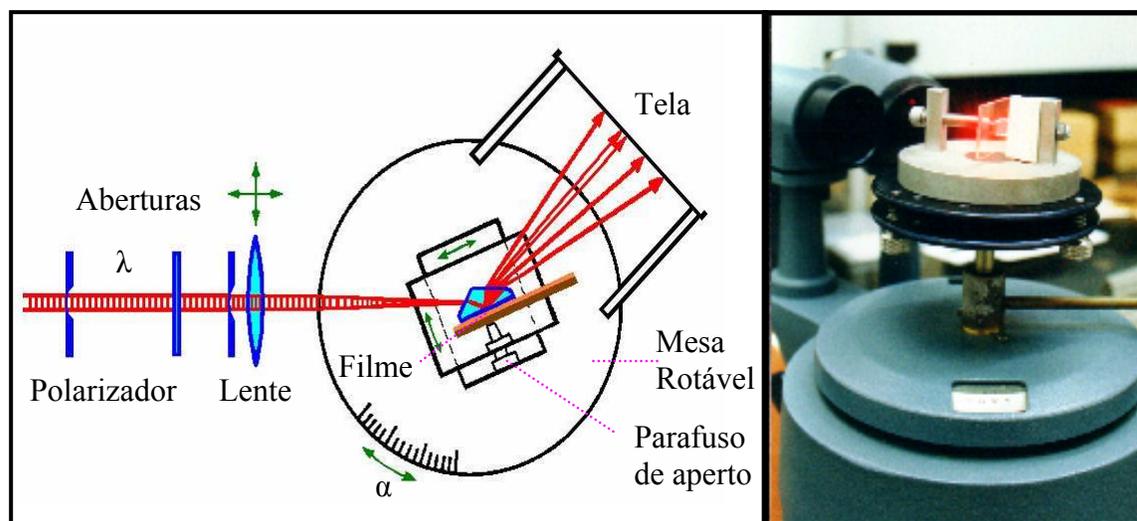


Figura 2.8. Arranjo esquemático do acoplamento por prisma [55] e o equipamento utilizado.

O feixe de laser é polarizado (TE) e uma lente focaliza o feixe no prisma, de modo que o feixe coincida com a base do prisma. O ponto onde o feixe incide na base do prisma é o ponto do acoplamento. Neste ponto, os parâmetros índice do guia (n) e espessura do guia (W) estão sendo medidos.

2.5.2. OBSERVAÇÃO DOS MODOS

O sistema óptico é ajustado de modo que o ponto de acoplamento fique praticamente estacionário quando o goniômetro é girado, onde é calculado o ângulo α . Antes de executar as medidas, fazemos varreduras minuciosas para observar a aparência e identificar os números dos modos. O modo m com o ângulo α maior tem o número menor (modo 0).

As m linhas, figura 2.9, aparecem na tela somente quando o feixe do laser é acoplado num modo m do filme. Para certos valores de α a radiação viola o critério de reflexão total e entra no filme para a propagação.

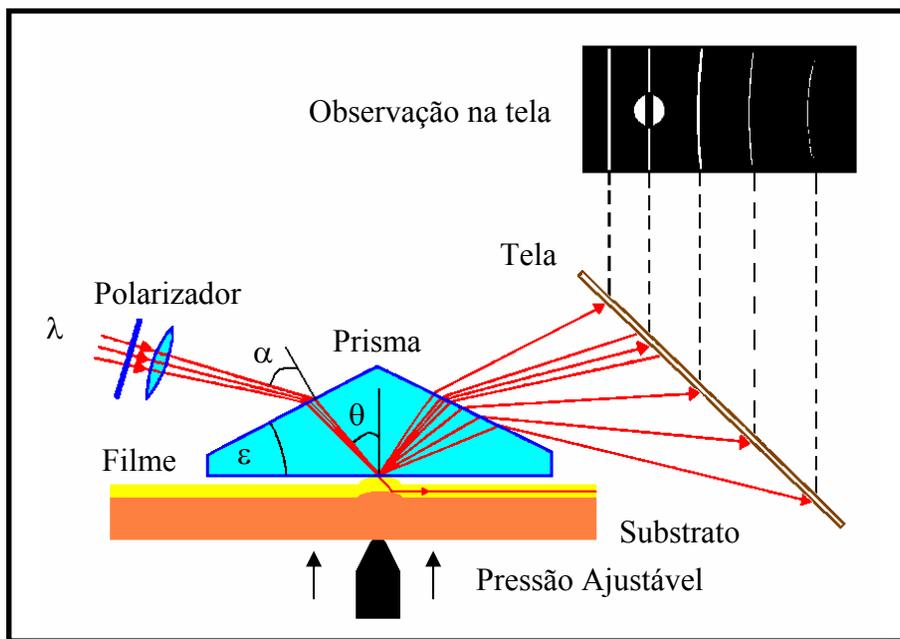


Figura 2.9. Observação dos modos do acoplamento por prisma [59].

Assim determinamos os índices efetivos para cada modo m , da equação 43:

$$N(m) = n_p \sin \left(\varepsilon + \arcsin \left(\frac{\text{Sen} \alpha (m)}{n_p} \right) \right)$$

então para M modos observados, temos :

Modo	Ângulo de incidência	Índice efetivo
0	$\alpha (0) \equiv \alpha_1$	$N (0) \equiv N_1$
1	$\alpha (1) \equiv \alpha_2$	$N (1) \equiv N_2$
...
m	$\alpha (m) \equiv \alpha_{m+1}$	$N (m) \equiv N_{m+1}$
...
M-1	$\alpha (M-1) \equiv \alpha_M$	$N (M-1) \equiv N_M$

2. 6. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS DE ONDA PLANAR

2. 6. 1. PERFIL DE ÍNDICE

As propriedades dos guias de onda são determinadas principalmente pelo seu perfil de índice de refração. Então esta caracterização tem uma grande importância em óptica integrada. Diferentes técnicas são usadas para determinar o perfil de índice dos guias.

Do acoplamento por prisma temos um conjunto discreto $N(m)$, onde $m = 0, 1, 2, \dots, M-1$, posteriormente extrapolamos usando como função a polinomial do programa ORIGIN. Assim temos uma função contínua $\mathcal{N}(m)$, figura 2.10.

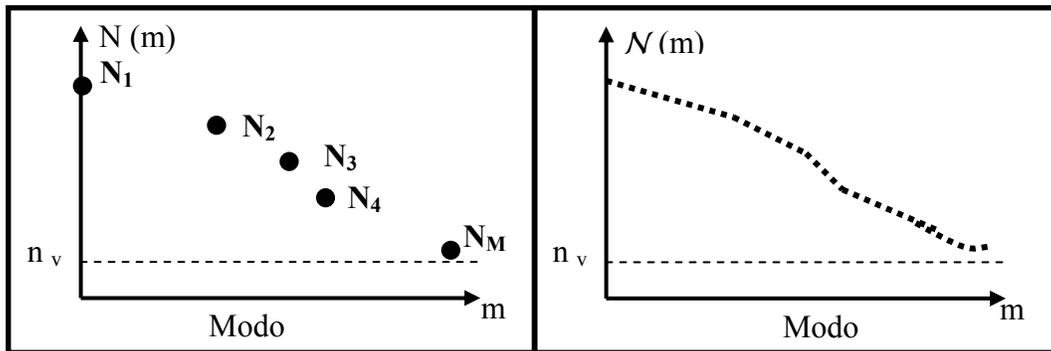


Figura 2.10. Conjunto discreto $N(m)$ e função contínua $\mathcal{N}(m)$, respectivamente.

Da teoria de WKB [Apêndice B, (Eq. B.20)] temos a integral:

$$\int_0^{x_{m+1}} [n^2(x) - N_{m+1}^2]^{1/2} dx = \frac{4m+3}{8}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, M-1$$

onde: $n(x)$ é o índice de refração,

x_{m+1} é a profundidade, desde a superfície, do modo m ,

m indica o que é o modo m ,

$n(0) = n_s$ é o índice na superfície,

$N_{m+1} = n(x_{m+1})$ é o índice efetivo do modo m e,

M = número de modos.

Para realizar os nossos cálculos precisamos determinar o índice na superfície, $n(0)$, então na equação anterior fazemos $x_{m+1} = 0$, e assim temos que:

$$0 = (4m_0 + 3)/8 \rightarrow m_0 = -0,75$$

este é um simples arranjo matemático. Então, substituindo na função da interpolação $\mathcal{N}(m)$, temos o índice na superfície: $\mathcal{N}(m_0) = \mathcal{N}(-0,75) = N_0$.

Substituindo esses dados nas relações (Apêndice B (Eq. B.22a) e (Eq. B.22b)) determinam-se as profundidades dos modos:

$$x_m = x_{m-1} + \left[\left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{N_{m-1} + 3N_m}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (N_{m-1} - N_m)^{-\frac{1}{2}} \right] \cdot \left\{ \left(\frac{4m-1}{8} \right) - \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{m-1} \left(\frac{N_{k-1} + N_k}{2} + N_m \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{N_{k-1} - N_k} \right) \cdot \left[(N_{k-1} - N_m)^{\frac{3}{2}} - (N_k - N_m)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad \text{para } m = 2, 3, \dots, M.$$

$$x_1 = \frac{9}{16} \left(\frac{N_0 + 3N_1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (N_0 - N_1)^{-\frac{1}{2}}$$

Assim temos:

Modo	Índice Efetivo	Profundidade
-	N_0	$x_0 = 0$
0	N_1	x_1
1	N_2	x_2
...
M-1	N_M	x_M

E obtemos o perfil de índice de gradiente:

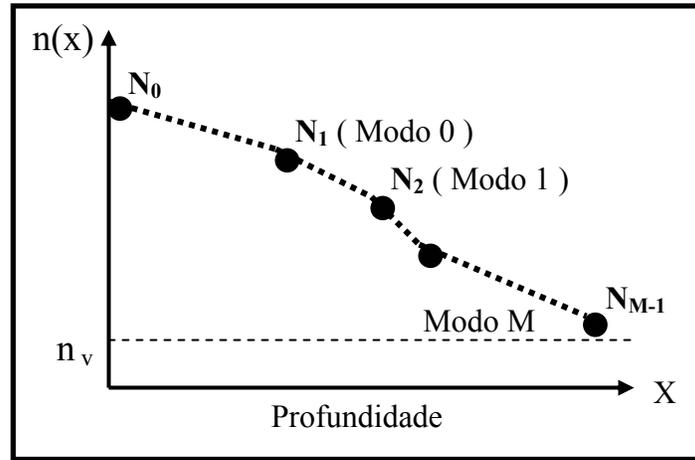


Figura 2.11. Esquema do perfil de índice para um guia.

A função escolhida para o perfil de índice, figura 2.11, de acordo com (eq. 35), e a concentração de Prata usada na troca iônica, é uma gaussiana:

$$n(x) = n_v + (n_s - n_v) \exp(-x^2 / d^2)$$

onde os parâmetros a ser determinados são: n_s = índice na superfície e

d = profundidade efetiva do guia.

Com ajuda do ORIGIN, fitaram-se as funções e foram determinados esses valores. Assim temos valores de d que depende da temperatura T e do tempo de fusão t .

Temperatura (T)	Tempo (t)			
	T ₁	T ₂	T ₃	...
t ₁	d (T ₁ , t ₁)	d (T ₂ , t ₁)	d (T ₃ , t ₁)	:
t ₂	d (T ₁ , t ₂)	d (T ₂ , t ₂)	d (T ₃ , t ₂)	:
t ₃	d (T ₁ , t ₃)	d (T ₂ , t ₃)	d (T ₃ , t ₃)	:
:	:	:	:	:

Da equação 36 temos que:

$$d = (D_e)^{1/2} t^{1/2}$$

com esses dados fazemos um gráfico d vs $t^{1/2}$ onde da inclinação elevada à potencia dois é o coeficiente de difusão efetiva.

Dos valores anteriores de D_e e da eq. 37, graficamos LnD_e vs $1/T$:

$$LnD_e = LnD_0 - \left(\frac{E_D}{R} \right) (1/T)$$

onde da inclinação determina-se E_D a energia de ativação da Prata no vidro.

2. 6. 2. METRICON PRISM COUPLER

Outra maneira de obter os índices efetivos foi do equipamento do Metricon. Este equipamento usa o mesmo princípio de acoplamento por prisma mas é automatizado. Na figura 2.12, as variações da intensidade, do detector, no gráfico ocorrem porque uma fração da luz esta sendo guiada pelo filme.

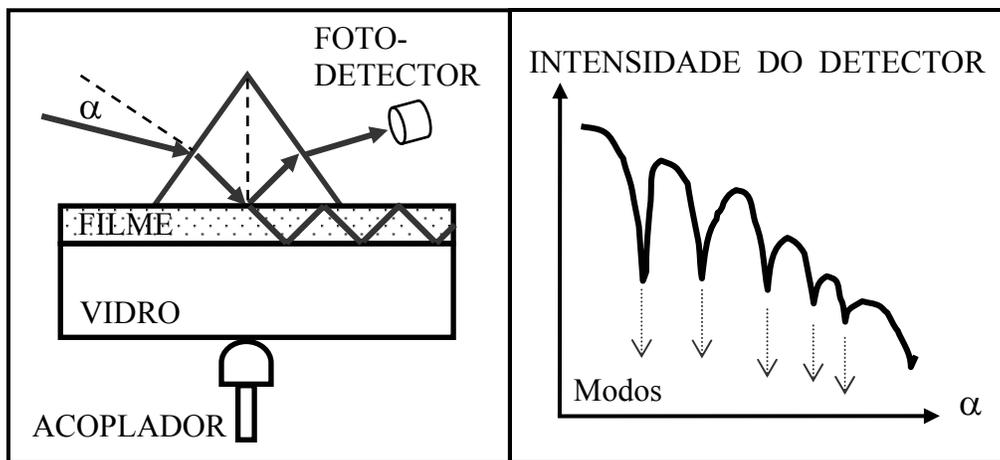


Figura 2.12. Esquema da obtenção dos Modos do guia obtido do Metricon Prism Coupler.

O equipamento determina os índices efetivos dos modos. Estes dados são processados pelo software do equipamento e determina o índice dos modos do guia assim como sua espessura.

CAPITULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. 1. INTRODUÇÃO

3. 2. FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

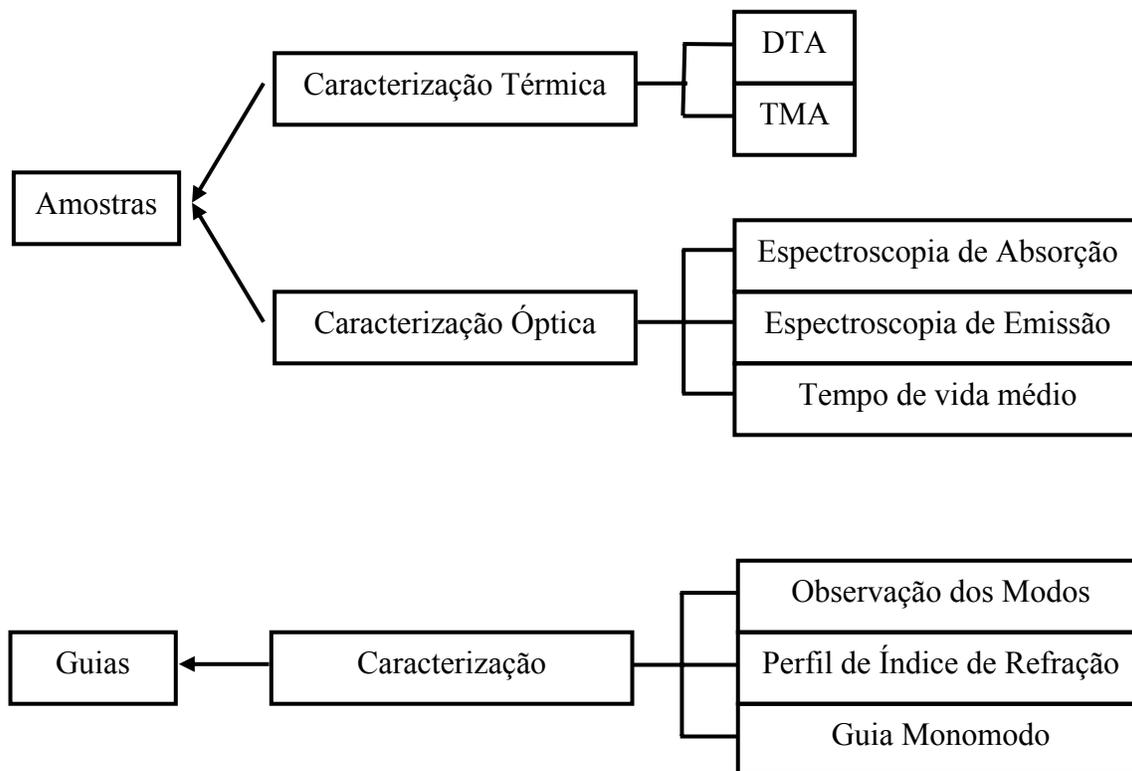
3. 3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

3. 4. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

3. 5. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS

3. 1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos através das diferentes técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.



3. 2. FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

No começo da pesquisa, prepararam-se amostras em cadinhos de alumina, sendo o vidro RR01 que reagia com o cadinho, cuja base ficava de cor roxa preta, devido à concentração de Sódio, importante para realizar a troca iônica. Por esse motivo decidiu-se trocar de cadinho.

O mesmo problema ocorreu com os cadinhos de Ouro de alta pureza, que também reagiam com a composição, pelo qual se decidiu trocá-los por cadinhos de Platina, com os quais não tivemos problemas de reação.

Outra dificuldade que tivemos foi com a cristalização devido a uma das matérias-primas, fato que gerou sua troca por outra, de alta pureza.

No forno de fusão, usou-se atmosfera de Oxigênio que não reagia com o composto, pois, por exemplo, com atmosfera de Argônio o composto reagia, tornando o vidro roxo e preto cristalizado.

Posteriormente, surgiu outro problema, no momento de polir: a amostra quebrava com facilidade, motivo pelo qual se deixou por mais tempo no forno, para eliminar as tensões no vidro. Assim, as amostras foram muito bem polidas.

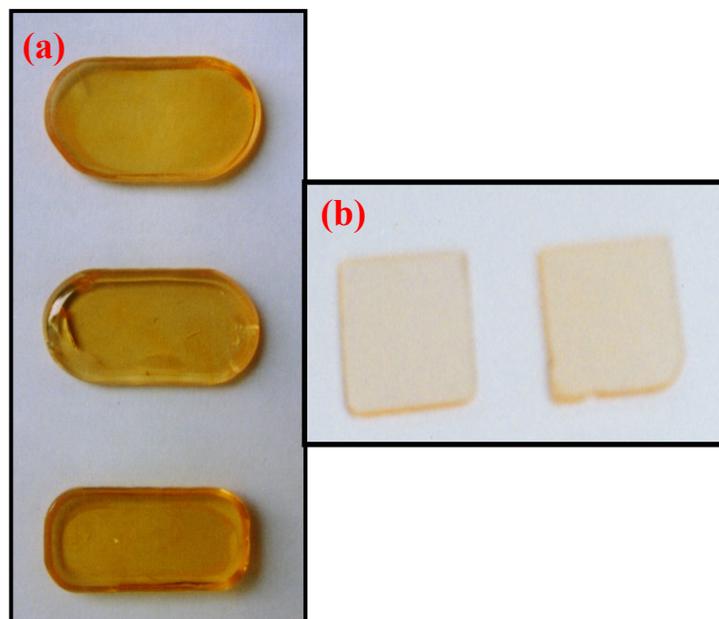


Figura 3.1. Amostras (a) vidro RR01 e (b) vidro RR02.

O vidro RR02 mostra mais transparência que o vidro RR01. O vidro RR01, figura 3.1a, tem uma cor alaranjada em comparação com cor rosa do vidro RR02, figura 3.1b.

3. 3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

O estudo detalhado do comportamento térmico de vidros é uma parte extremamente importante para se entender as propriedades que estes materiais apresentam.

A análise térmica consiste na aplicação de um grupo de técnicas, através das quais é possível medir, em função da temperatura, uma determinada propriedade física ou tipo de reação de um material, enquanto este é submetido a um programa de temperatura.

A análise térmica diferencial (DTA) e a análise termomecânica (TMA) formam parte deste grupo e são as técnicas mais simples usadas na análise térmica de vidros.

O estudo das mudanças nas propriedades térmicas dos vidros dopados, aplicando estas técnicas, permitiram-nos estabelecer as temperaturas dos tratamentos mais apropriadas para o desenvolvimento da troca iônica.

3.3.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

O DTA é principalmente usado para detectar eventos térmicos e caracteriza-los qualitativamente como endotérmicos (absorvem calor) ou exotérmicos (liberam calor). Nas medidas DTA, geralmente se determina com exatidão a temperatura do evento registrado. Assim, utilizamos esses parâmetros para determinar a estabilidade térmica do sistema como $T_x - T_g$ e número de Hruby (Hr), definido pela equação [1]:

$$Hr = (T_x - T_g) / (T_f - T_x)$$

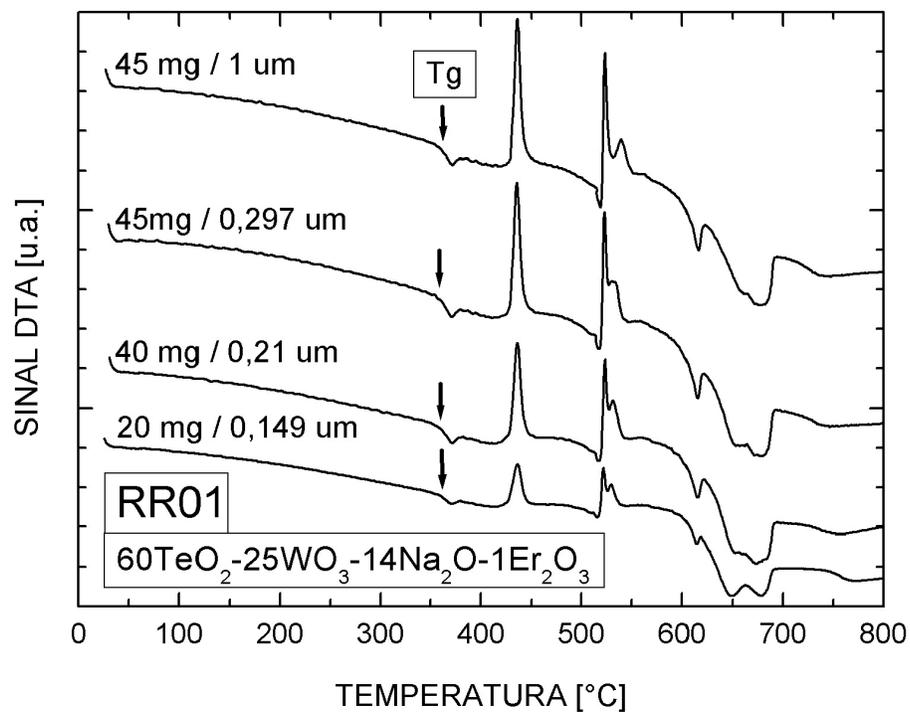
Curtos valores de $T_x - T_g$ significam que o vidro contém unidades estruturais com altas tendências à cristalização; curtos intervalos de temperaturas $T_f - T_x$ indicam que a fase cristalina formada em T_x apresenta ponto de fusão relativamente baixo e assim o fundido original apresenta baixa temperatura de “solidificação”. Esta tendência é favorável à formação vítrea. Segundo Hruby [60], valores deste número em torno de 0,1 ou menos significam que o vidro sempre sofrerá processo de cristalização. Valores acima de 0,4 indicam vidros produzidos com facilidade sem presença de cristalização.

A figura 3.2, mostra os termogramas dos vidros RR01 e RR02, dos quais obtivemos os eventos térmicos dos vidros (T_g transição vítrea, T_x início da cristalização e T_c máxima cristalização), mostrados nas tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente. O termograma do vidro RR01 possui maiores picos de cristalização que do vidro RR02.

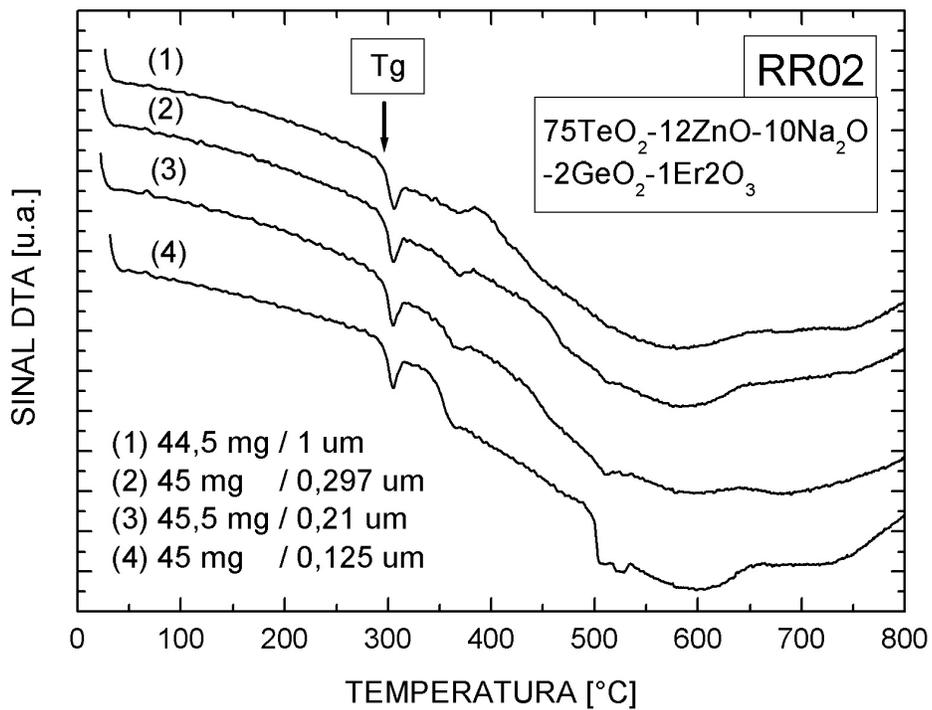
As legendas nos termogramas indicam os parâmetros usados pelo equipamento DTA, neste caso, é a quantidade (mg) e o tamanho do grão (μm) da amostra usada na medição. Segundo isso, das gráficas do DTA é possível observar os fenômenos térmicos com maior ou menor resolução.

A tabela 3.1 mostra os eventos térmicos do vidro RR01. Destes dados podemos calcular a estabilidade térmica do vidro: $T_x - T_g$, que para o caso do vidro RR01 é $\sim 68^\circ\text{C}$ pelo qual este vidro não é bom para o puxamento de fibra óptica. Onde T_{c1} é a temperatura para o primeiro pico de cristalização.

T_g	356 °C – 359 °C
T_x	424 °C – 426 °C
T_{c1}	436 °C – 439 °C



(a)



(b)

Figura 3.2. Termogramas dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.

A tabela 3.2 mostra os eventos térmicos do vidro RR02. Através destes dados, calculamos a estabilidade térmica do vidro, $T_x - T_g$, que neste caso é $\sim 74^\circ\text{C}$, o que nos levou à conclusão de que este vidro também não é bom para o puxamento de fibra óptica.

Tabela 3. 2. Eventos térmicos para o vidro RR02.	
T_g	294 °C – 296 °C
T_x	367 °C – 369 °C
T_c	382 °C – 384 °C

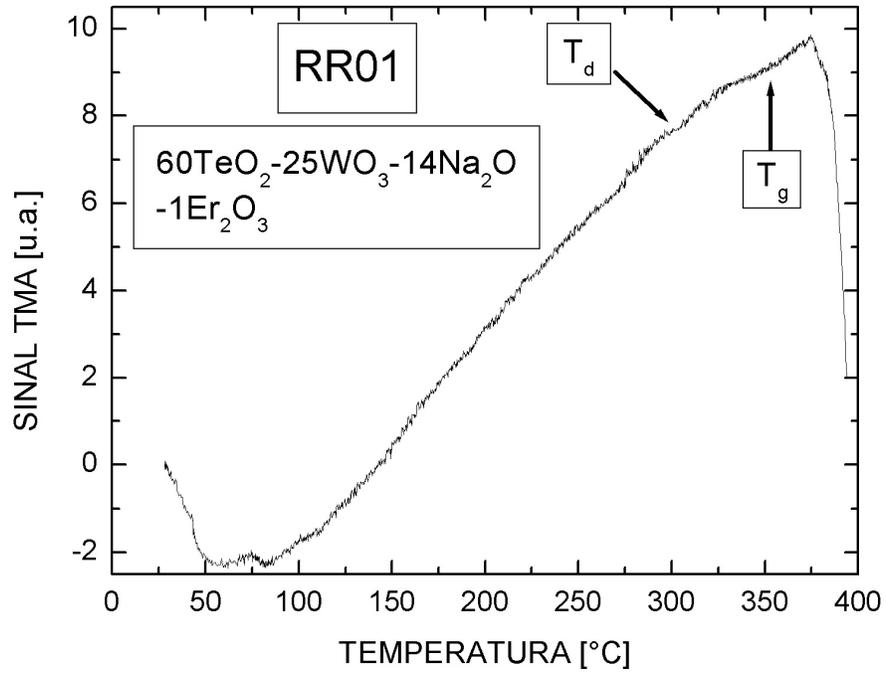
De ambos resultados, o vidro RR01 possui maior T_g , pelo que pode ser tratado a maiores temperaturas que o vidro RR02.

3. 3. 2. DILATOMETRIA (TMA)

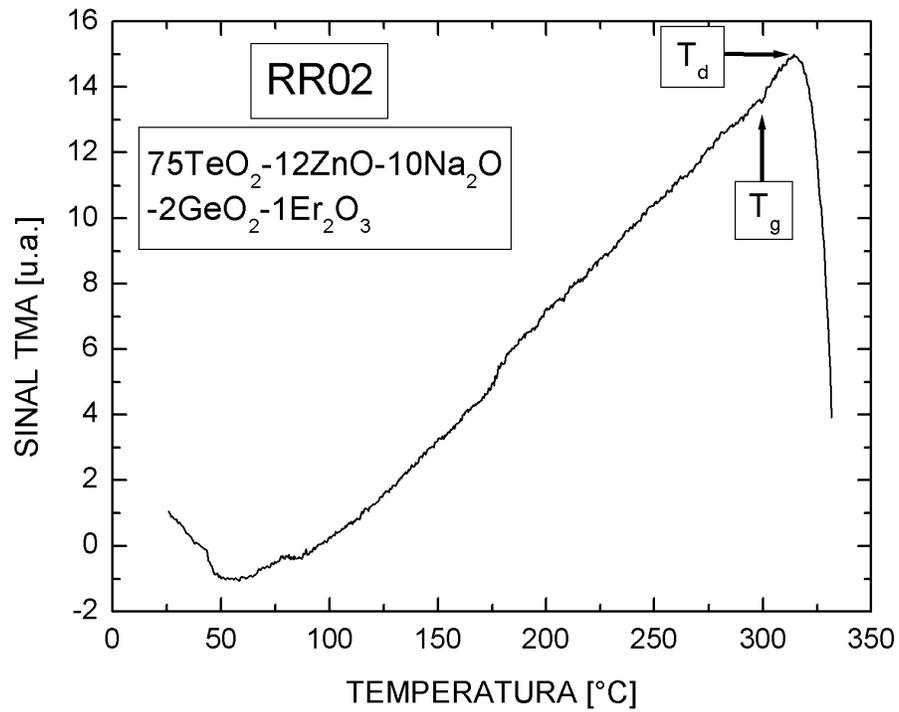
Quando uma amostra é aquecida, normalmente se expande e isto é detectado como uma curva, reta inclinada, com duas descontinuidades. Esta curva mostra as variações do comprimento com a temperatura, de modo que o gradiente da curva é proporcional ao coeficiente de expansão do material. Nesta curva a temperatura de transição vítrea T_g pode ser observada na primeira descontinuidade da curva e o ponto máximo da segunda descontinuidade na região de maior temperatura define a temperatura de amolecimento ou “softening point” dilatométrico T_d .

A análise conjunta dos valores de T_g e T_d para cada sistema permite obter informações sobre o que está ocorrendo com a estrutura do vidro.

A figura 3.3, mostra as curvas dilatométricas dos vidros RR01 e RR02, de onde obtivemos os eventos dilatométricos dos vidros (T_g transição vítrea, T_d amolecimento, α_1 coeficiente de expansão), mostrados nas tabelas 3.3 e 3.4 respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.3. Curvas dilatométricas dos vidros (a) RR01 e(b) RR02.

A tabela 3.3 mostra os eventos dilatométricos do vidro RR01, o T_g obtido desta técnica concorda aproximadamente com o valor de T_g obtido da curva DTA.

Tabela 3. 3. Eventos dilatométricos do vidro RR01.	
T_g	356,5 °C
T_d	374,4 °C
α_1	$18,4 \times 10^{-6}$ (1 / K)

A tabela 3.4 mostra os eventos dilatométricos do vidro RR02, o T_g obtido desta técnica também concorda aproximadamente com o valor de T_g obtido da curva DTA.

Tabela 3. 4. Eventos dilatométricos do vidro RR02.	
T_g	293,2 °C
T_d	317,7 °C
α_1	$42,5 \times 10^{-6}$ (1 / K)

Para ambos vidros, os valores de T_g confirmam os obtidos pelo DTA. O vidro RR02 possui maior coeficiente de dilatação α_1 .

Então, de ambas caracterizações térmicas, DTA e TMA é que obtivemos o intervalo no qual pudemos trabalhar com nossos vidros para realizar a troca iônica.

Assim,temos que:

Tabela 3. 5. Temperaturas limites dos vidros para a Troca Iônica.	
RR01	Até 360°C
RR02	Até 300°C

3. 4. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

De modo geral, a espectroscopia óptica é ferramenta primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas, proporcionando o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Um dos seus principais objetivos é a determinação

dos níveis de energia de átomos ou moléculas, obtém-se a diferença entre estes, e a partir destas medidas determina-se os níveis energéticos.

No caso das moléculas, a região espectral onde as transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. As transições eletrônicas ocorrem na região ultravioleta ou visível do espectro, as vibracionais são detectadas na região do infravermelho e as rotacionais na região do microondas (em casos particulares também no infravermelho longínquo).

Diferentemente das estruturas cristalinas onde os métodos de difração são de grande utilidade, para os materiais vítreos que não apresentam ordem a longa distância, os métodos espectroscópicos são de grande importância no estudo estrutural. A análise é efetuada a partir da comparação dos espectros obtidos experimentalmente com os espectros reportados na literatura.

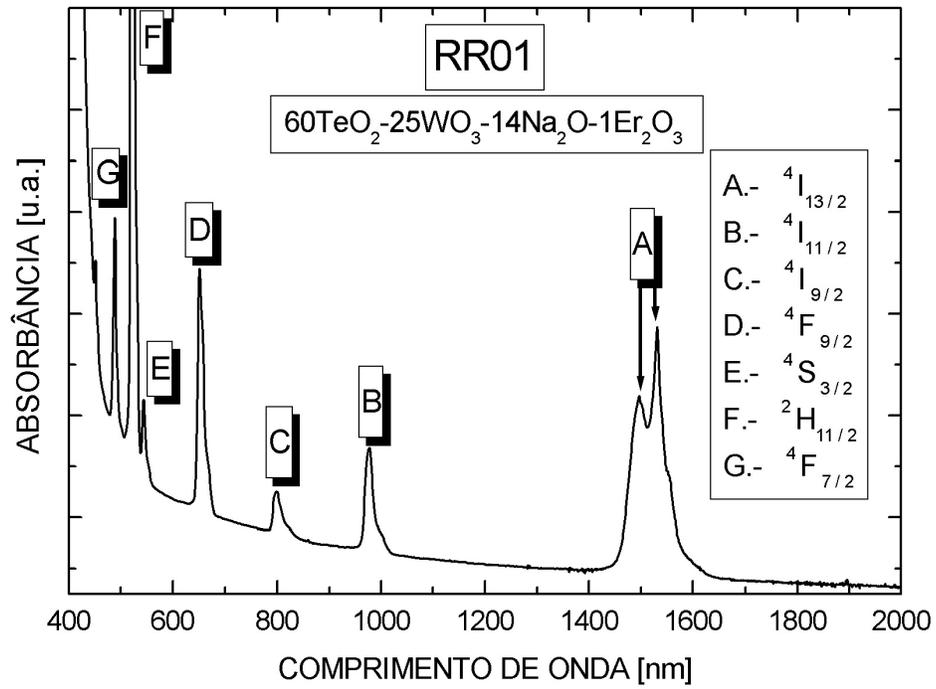
3. 4. 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Através da espectroscopia de absorção das amostras dopadas, foi possível determinar as bandas da absorção e também a região de interesse para o bombeio nas medidas de tempo de vida.

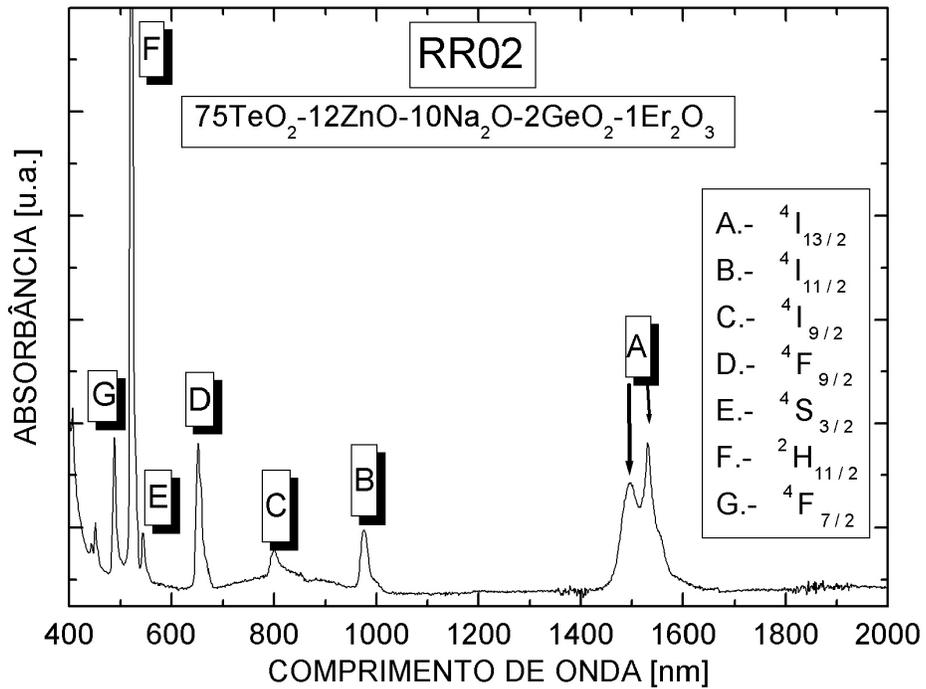
As medidas de absorvância foram feitas incidindo as amostras com uma radiação de intensidade I_0 e comprimento de onda λ , a intensidade de saída da amostra I_t foi medida com um detector: Absorvância = $-\text{Log}(I_t/I_0)$.

Nos espectros de absorção da figura 3.4 observamos as bandas de absorção, devido às transições, dos primeiros estados excitados do Érbio, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$ com o estado fundamental $^4I_{15/2}$, mostrados na tabela 3.6. Também podemos ver a banda de maior intensidade em $\sim 521\text{nm}$ nos dois vidros, correspondente ao nível mais externo do Érbio.

As intensidades das bandas do vidro RR02 são menores do que as intensidade das bandas do vidro RR01, pelo que pode-se dizer que o vidro RR02 é mais transparente. As setas, em A, indicam os possíveis componentes Stark da transição de absorção (A1..A12) [22] para a banda de absorção do Érbio $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$, que é a região de interesse para a fabricação de amplificadores ópticos.



(a)



(b)

Figura 3.4. Espectros de absorção dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.

Observa-se do gráfico, que a absorvância vai diminuindo quando o comprimento de onda aumenta, isso é devido ao espalhamento Rayleigh (Apêndice B). Como ambas amostras foram medidas às mesmas condições, então, podemos fazer uma comparação dos espectros, ambos à mesma escala.

Assim, o vidro RR02 possui menor espalhamento que o vidro RR01, por tal motivo é que conseguiu-se fabricar guias monomodos para este vidro, por causa do baixo espalhamento, o que permite que o sinal de comunicação não sofra perdas devido a este fenômeno. A tabela 3.6 mostra as transições entre os níveis do íon de Érbio para as amostras, obtidas do gráfico, onde observamos que para ambos vidros os valores dos pontos máximos das bandas são iguais.

Tabela 3. 6. Transições entre os níveis do íon de Érbio, para os vidros.		
Transição	Vidro RR01 [nm]	Vidro RR02 [nm]
${}^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}$	1531	1531
	1497	1496
${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$	977	976
${}^4I_{15/2} - {}^4I_{9/2}$	799	800
${}^4I_{15/2} - {}^4F_{9/2}$	652	652
${}^4I_{15/2} - {}^4S_{3/2}$	544	544
${}^4I_{15/2} - {}^2H_{9/2}$	521	521
${}^4I_{15/2} - {}^4F_{7/2}$	488	488

Assim, determinou-se que o bombeio para as amostras dopadas fosse com comprimento de onda de 796nm.

3. 4. 2. FOTOLUMINESCÊNCIA

Através da espectroscopia de emissão das amostras dopadas, foi possível determinar as bandas de emissão. As amostras foram incididas com um laser de Ti-Safira de comprimento de onda de 796 nm com potência de 1,4 W, excitando os elétrons até o terceiro estado excitado ${}^4I_{9/2}$, para depois decair ao segundo estado excitado ${}^4I_{11/2}$, logo decaem ao primeiro estado excitado, ${}^4I_{13/2}$, emitindo uma radiação e/ou uma emissão multi-fônon para logo decair ao estado fundamental, ${}^4I_{15/2}$, emitindo na região de nosso interesse.

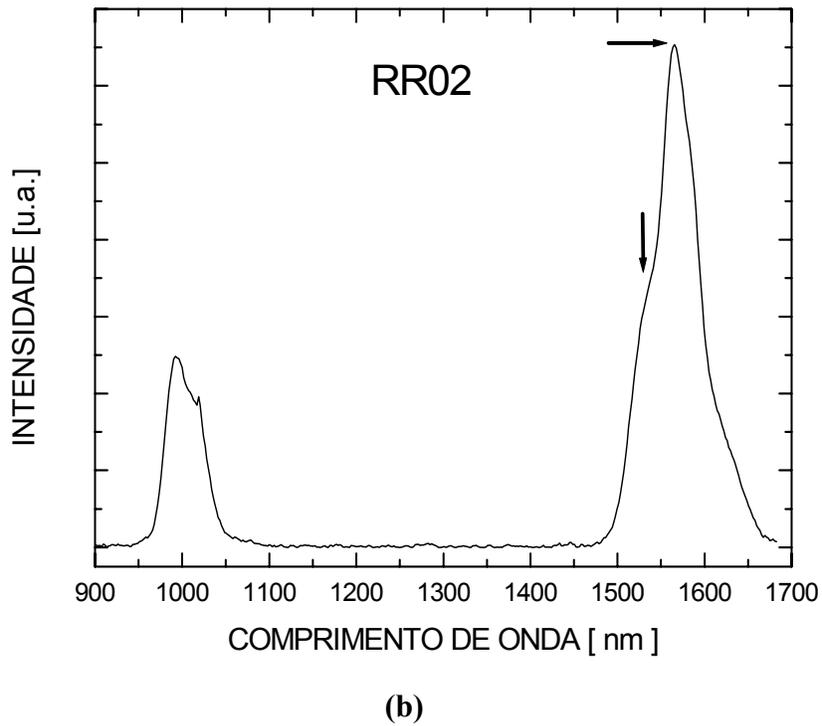
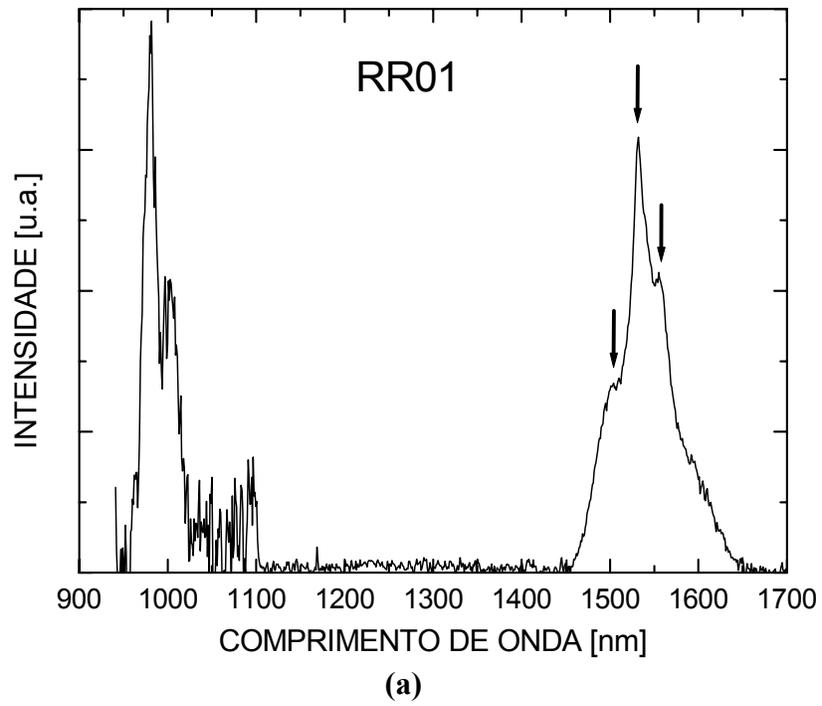


Figura 3.5. Fotoluminescência dos vidros (a) RR01 e (b) RR02.

A figura 3.5, mostra a fotoluminescência das amostras dopadas com Érbio, podemos ver que ambos vidros apresentam uma boa largura de banda de aproximadamente 60 nm na região de interesse, que é em 1500 nm-1600 nm. Este é um fator muito importante quando comparamos com a Sílica, que possui esta largura bem estreita. A banda de emissão em ~1000 nm corresponde aos níveis ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$.

Do gráfico, as setas indicam os possíveis componentes Stark da transição de fluorescência (F1..F12) [22] para a banda de emissão do Érbio ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$, que é a região de interesse para a fabricação de amplificadores ópticos.

A tabela 3.7 mostra os dados experimentais obtidos do gráfico para os vidros.

Tabela 3. 7. Decaimentos entre os níveis do íon de Érbio, para os vidros.				
Decaimento	Vidro RR01		Vidro RR02	
	Pico [nm]	Largura [nm]	Pico [nm]	Largura [nm]
${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$	1532	50	1565	66
${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$	982	-	992	55

3. 4. 3. TEMPO DE VIDA MÉDIO

Para realizar estas medidas, nas amostras, usou-se como bombeio um laser de Ti-Safira: 796 nm, 1,4 W, conseguindo observar-se a luminescência em 1542 nm, isto é, para o primeiro estado excitado: ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$, e assim, medir o tempo de vida médio da transição.

A figura 3.6 mostra a intensidade dessa luminescência em função do tempo. A região entre as linhas verdes mostra o decaimento, isto é, quando o bombeio é interrompido devido ao chopper, figura 2.5, com que obtemos um pulso quadrado, onde o valor mínimo é nulo (laser bloqueado-bombeio).

O vidro RR02 foi dopado com 23000 ppm em peso de Érbio. Na figura 3.6, as setas indicam onde é que se determinou o tempo de vida. O tempo foi calculado usando uma função de fitagem que foi a de decaimento exponencial: $I = I_0 + A_1 \exp[-(t - t_0) / \tau]$, onde: I é a intensidade, A_1 é uma constante pré-exponencial, t o tempo, τ tempo de vida médio e (t_0, I_0) os parâmetros iniciais.

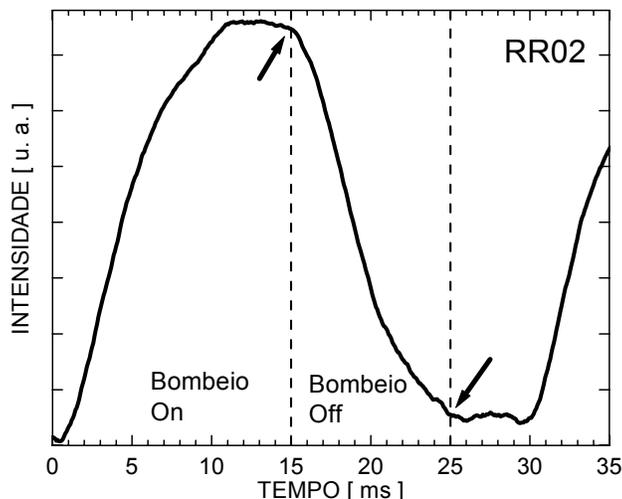


Figura 3.6. Decaimento da luminescência em função do tempo para o vidro RR02.

Tabela 3. 8. Tempo de vida para o vidro RR02.	
Bombeio: Laser Ti-Safira → 796 nm.	
Transição [nm]	Tempo de vida médio [ms]
1542	4,64

Então, para altas concentrações de Érbio, nosso vidro apresenta-se com solução para o problema de solubilidade para os íons de Érbio em comparação com a Sílica [20]. Isso é devido a que os íons de Érbio, no vidro telurito, se encontram mais afastados do que na Sílica.

3. 4. 4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Usando o Metricon foi que se obtiveram os índices de refração das amostras, tabela 3.9, podemos observar que o vidro RR01 possui um índice maior, assim como a variação do índice com o comprimento de onda. Foram feitas para polarização TE.

Tabela 3. 9. Índices de refração das amostras.			
Vidro	632,8 nm	1305,4 nm	1536 nm
RR01	2,0418	1,9916	1,9863
RR02	2,0197	1,9726	1,9658

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS

3.5.1. OBSERVAÇÃO DOS MODOS

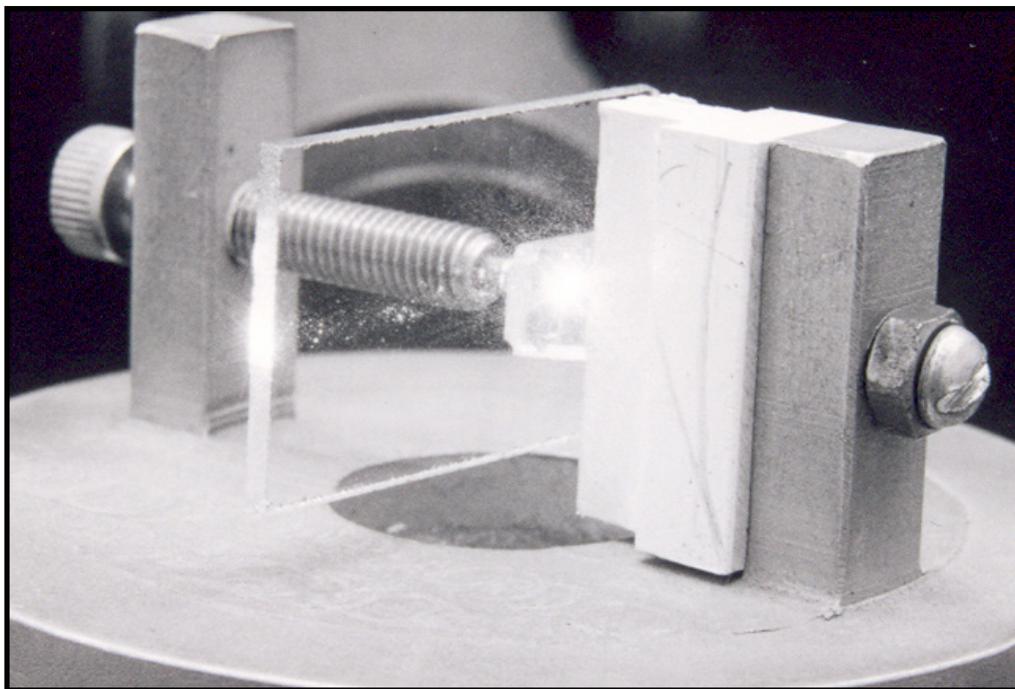


Figura 3.7. Observação dos modos, usando o acoplamento por prisma para o comprimento de onda de 632,8 nm e polarização TE.

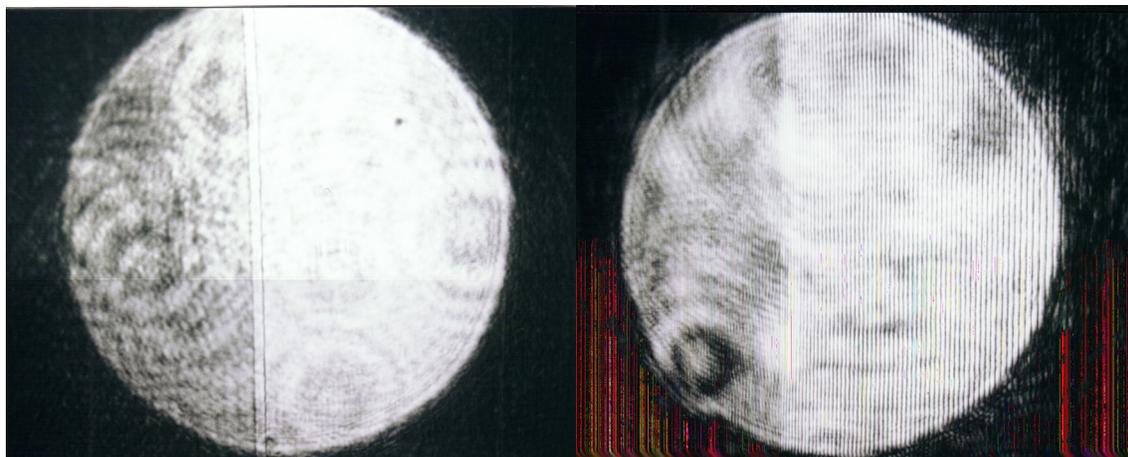


Figura 3.8. Observação dos modos, bimodo e multimodo, na tela para um comprimento de onda de 632,8 nm e polarização TE.

Do acoplamento por prisma (figura 3.7), nas amostras RR01, foram observados os modos (figura 3.8), com um laser de He-Ne, os quais estão especificados na tabela 3.10.

Tabela 3. 10. Número de modos obtidos por acoplamento de prisma com comprimento de onda 632,8 nm e polarização TE.

Vidro RR01		Temperatura [°C]					
		310	320	330	340	350	360
Tempo [Horas]	1	2	3	4	6	8	11
	2	2	4	6	8	11	15
	3,5	3	5	8	11	15	20
	7	5	7	11	15	21	27
	17	8	12	18	24	33	44
	24	9	14	21	28	39	51

3. 5. 2. PERFIL DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Destes modos foram calculados seus índices efetivos. Assim podemos observar a variação dos índices destes modos para uma temperatura constante, figura 3.9, com relação ao número dos modos e com o tempo. Onde n_V é o índice do vidro.

Da figura 3.9, é observada a influencia do tempo de difusão com os índices efetivos:

maior tempo → mais modos,

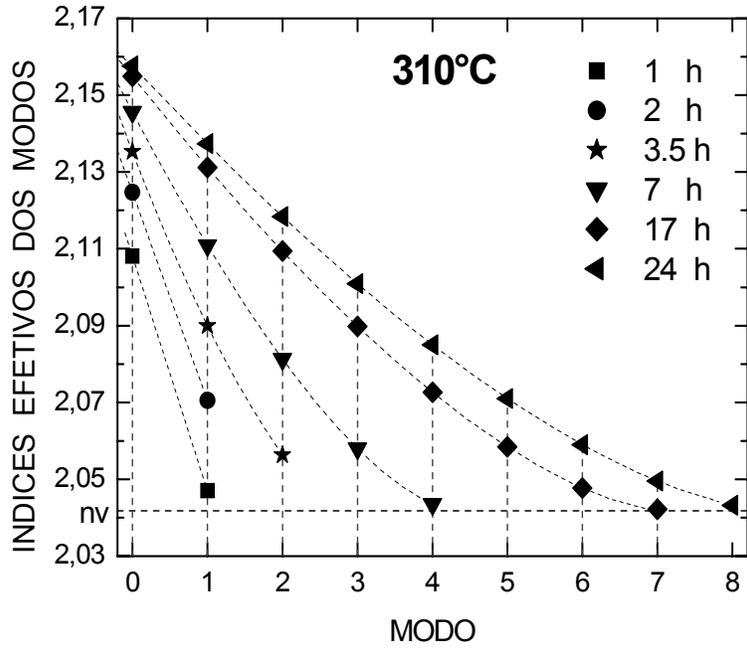
maior tempo → maior o índice efetivo.

Também podemos observar a variação dos índices efetivos para um tempo constante, figura 3.10, em relação ao número do modo e com o tempo. Onde n_V é o índice do vidro.

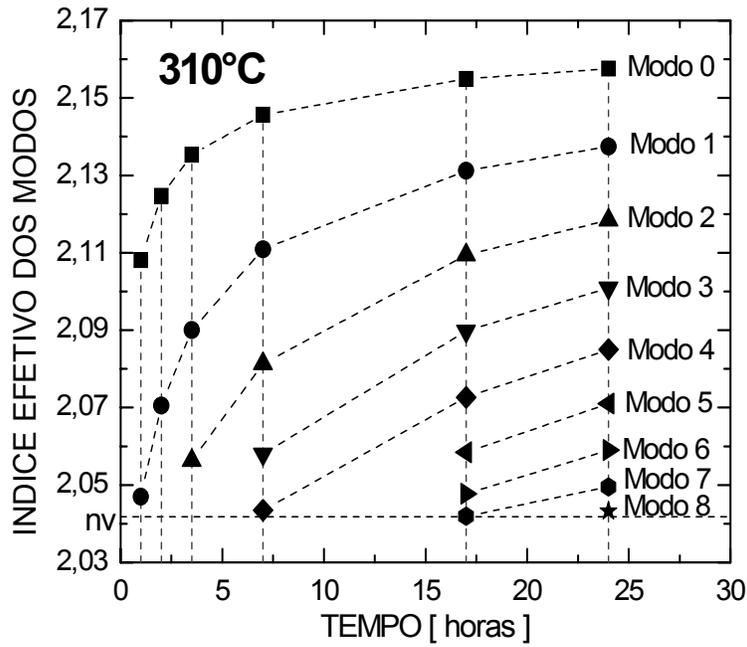
Da figura 3.10, é observada a influência da temperatura com os índices efetivos:

maior temperatura → mais modos,

maior temperatura → maior o índice efetivo.

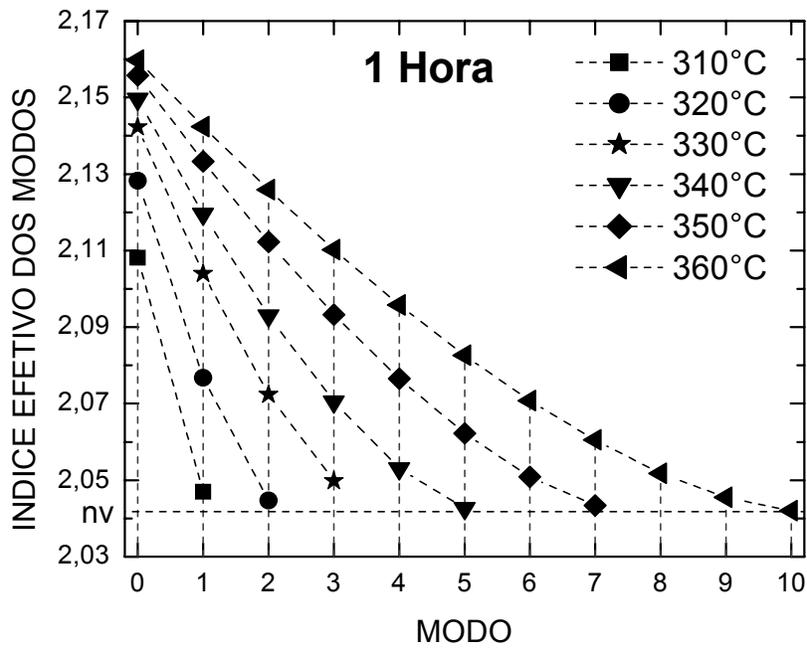


(a)

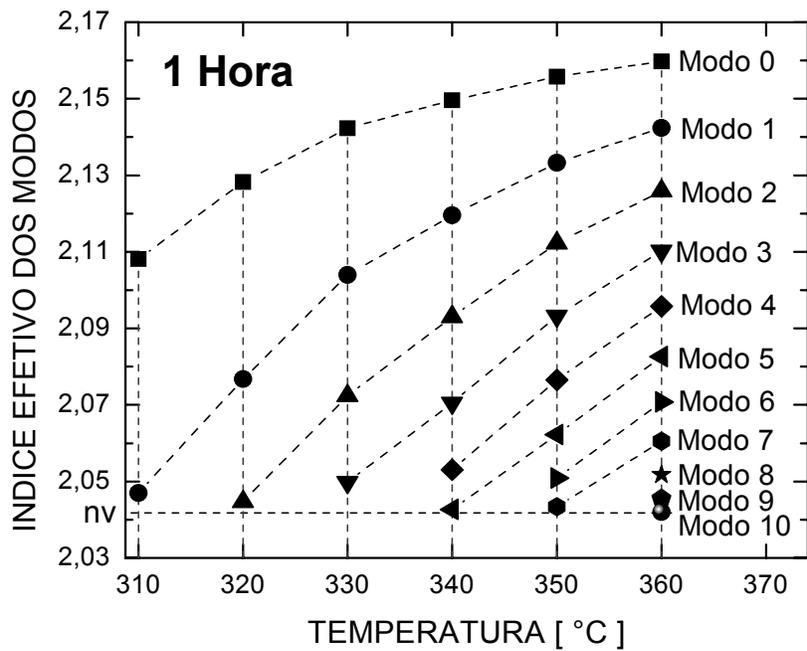


(b)

Figura 3.9. Variação dos índices efetivos dos modos a temperatura constante (a) em função do número do modo, e (b) em função do tempo de difusão.



(a)



(b)

Figura 3.10. Variação dos índices efetivos dos modos para o tempo constante (a) em função do número do modo, e (b) em função da temperatura de difusão.

O método usado, neste trabalho, para obter os perfis de índice de refração só permite calcular para os guias que têm mais de dois modos. Para os guias de dois modos não foi possível calcular. Assim, só conseguimos obter os perfis das guias com três ou mais modos para um comprimento de onda de 632,8 nm.

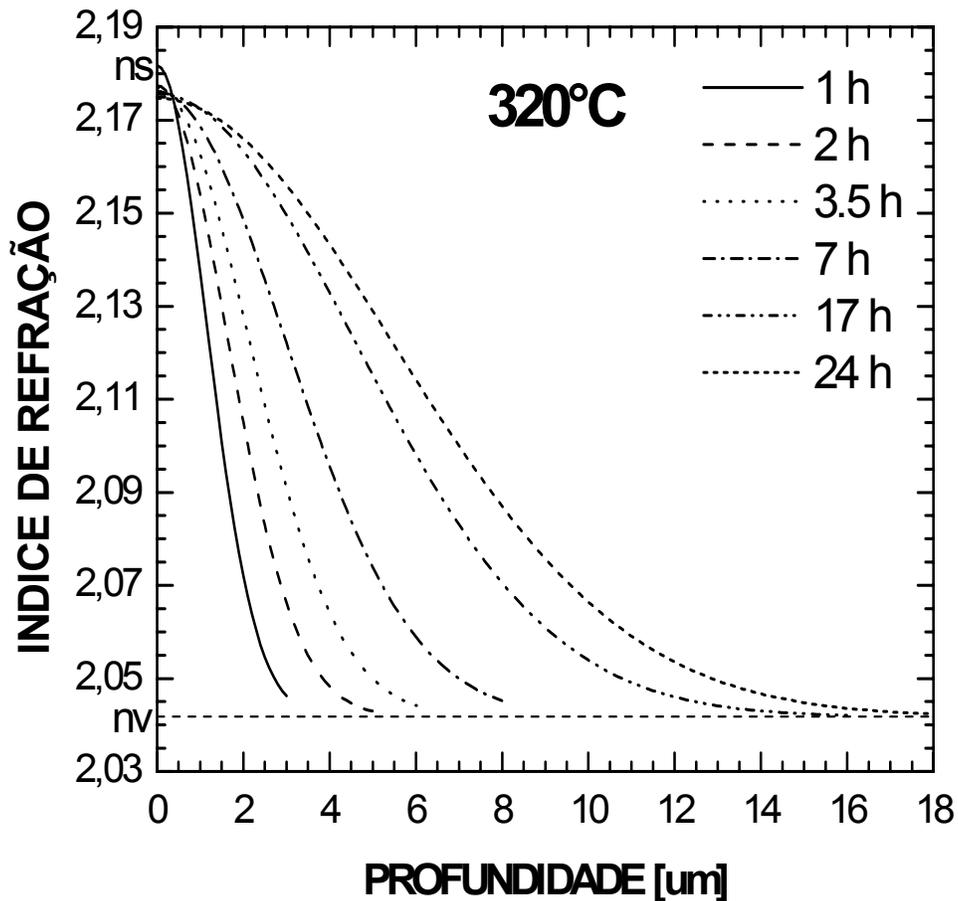


Figura 3.11. Perfil do índice de refração para amostras a temperatura constante.

Na figura 3.11 temos os perfis de índice de refração para amostras cuja temperatura foi de 320°C. Observamos a variação com relação ao tempo de difusão. Onde n_v é o índice do vidro e n_s é o índice na superfície. Neste caso, não há muita diferença para os n_s ($2,1771 \pm 0,01$). As profundidades efetivas, d ($\pm 0,01$), para esta temperatura foi segundo a tabela 3.11. As curvas, calculadas do ORIGIN, foram obtidas com boa precisão. Quanto maior o número de modos, maior a precisão.

Tabela 3. 11. Profundidades efetivas a 320°C e diferentes tempos de difusão.						
Amostra RR01	Tempo [horas]					
	1	2	3,5	7	17	24
d [μm]	1,62	2,29	2,98	4,18	6,45	7,70

Os perfis de índice calculados indicaram também que a profundidade efetiva aumenta com o tempo e a temperatura da troca iônica, como mostra a figura 3.11. Isso significa que a profundidade do guia da troca iônica é controlável. A figura 3.12 ilustra o relacionamento entre a profundidade efetiva, d , definido na Eq.36, e a raiz quadrada do tempo da difusão das amostras de troca iônica a diferentes temperaturas. Aqui a profundidade efetiva, d , foi calculada usando os dados de todos os perfis de índice. Encontrou-se que d obedeceu à Eq.36 muito bem.

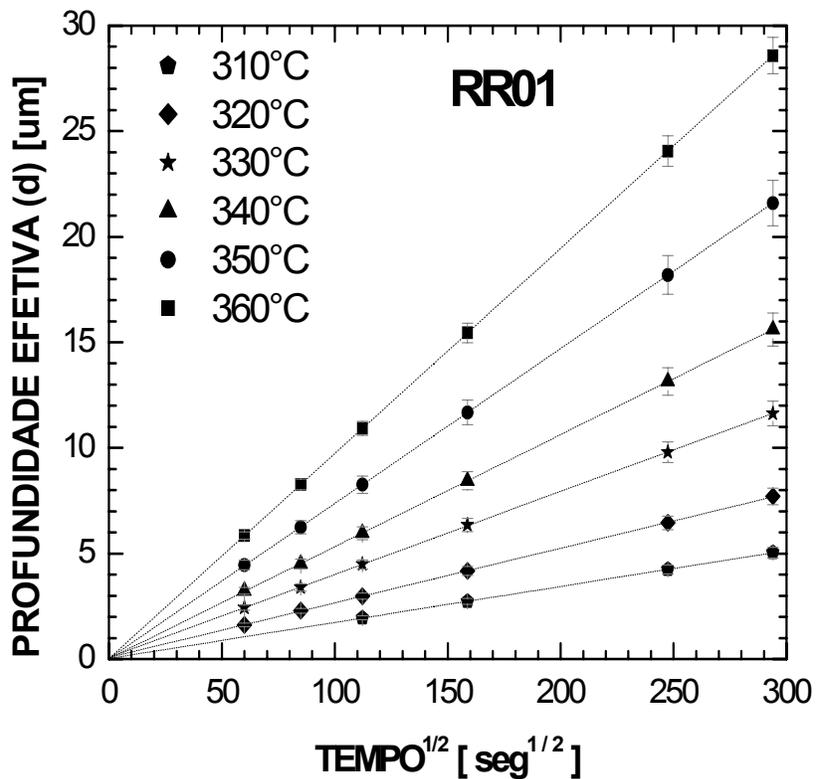


Figura 3.12. Profundidade efetiva a diferentes temperaturas e tempos de difusão.

Desta figura foi estimado o coeficiente de difusão efetivo, D_e . A tabela 3.12 mostra os valores obtidos para as diferentes temperaturas.

Tabela 3. 12. Coeficiente de difusão efetivo, D_e para diferentes temperaturas.						
Amostra RR01	Temperatura [°C]					
	310	320	330	340	350	360
D_e [10^{-12} cm²/seg]	2,90	6,70	15,48	28,11	53,88	94,40

Da tabela 3.12, observamos que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura, isto é, que, a maior temperatura, os guias vão ser mais densos, de maior espessura e a troca iônica entre os átomos do sódio e da prata no vidro vai ser maior.

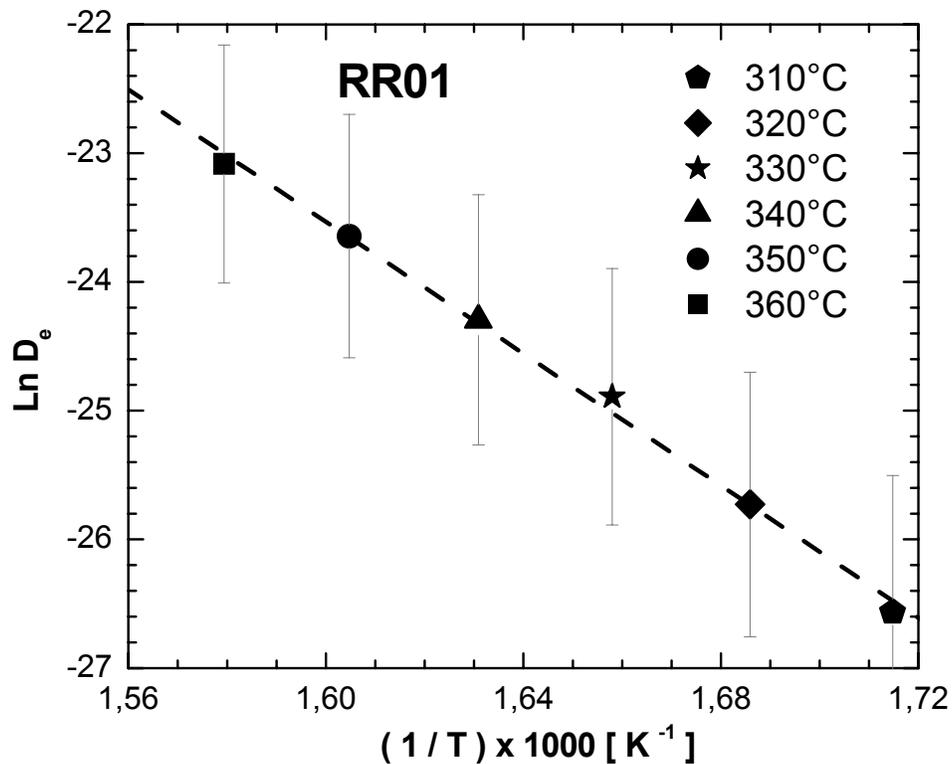


Figura 3.13. Relação entre o $\text{Ln} D_e$ e a inversa da temperatura de difusão.

Na figura 3.13 observamos a dependência do coeficiente de difusão efetivo, D_e , com a temperatura de difusão, que é descrita pela Eq.37, de onde determinamos a energia de ativação da prata no vidro que foi: $E_D = 213,18 \text{ KJ / mol}$ e o fator pré-exponencial $D_0 = 39,6 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{seg.}$

Assim, estes parâmetros serão úteis para projetar e otimizar o processo da troca iônica para a aplicação no guias de onda monomodo.

3.5.3. GUIA MONOMODO

O Metricon Prism Coupler foi usado para determinar os modos permitidos e seus índices efetivos para a amostra RR02.

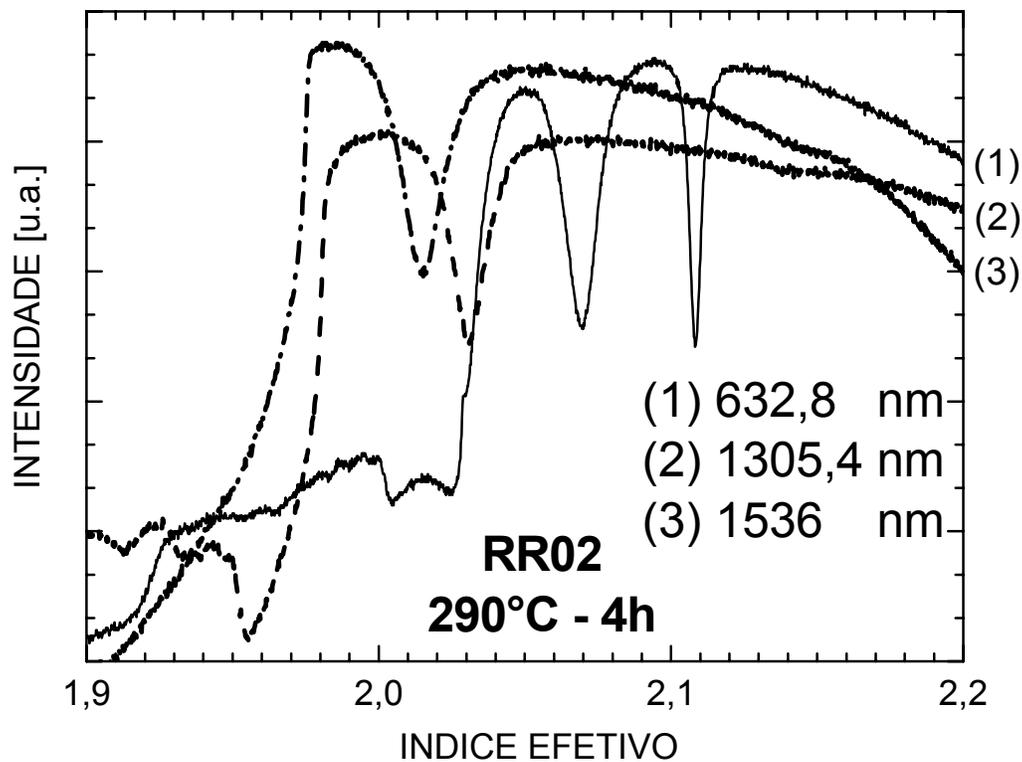


Figura 3.14. Modos de guias de onda detectados para diferentes comprimentos de onda e polarização TE para a amostra RR02 a 290°C e 4 horas.

A fig. 3.14 ilustra os resultados da medida nos comprimentos de onda 632,8 nm, 1305,4 nm e 1536 nm com polarização TE para uma amostra de troca iônica em 290°C para 4 horas. Dois modos (relacionados com os picos observados na figura) foram observados em 632,8 nm, e somente um modo foi observado em 1305,4 nm e em 1536 nm.

Da figura 3.14 e do software do equipamento, temos que:

Modo	632,8 nm	1305,6 nm	1536 nm
0	2,1084	2,0310	2,0153
1	2,0694	--	--
n_s	2,1213	2,0635	2,0560
Espessura = 1,3032 μm			

Com esses dados realiza-se o gráfico do índice em relação com o comprimento de onda, figura 3.15.

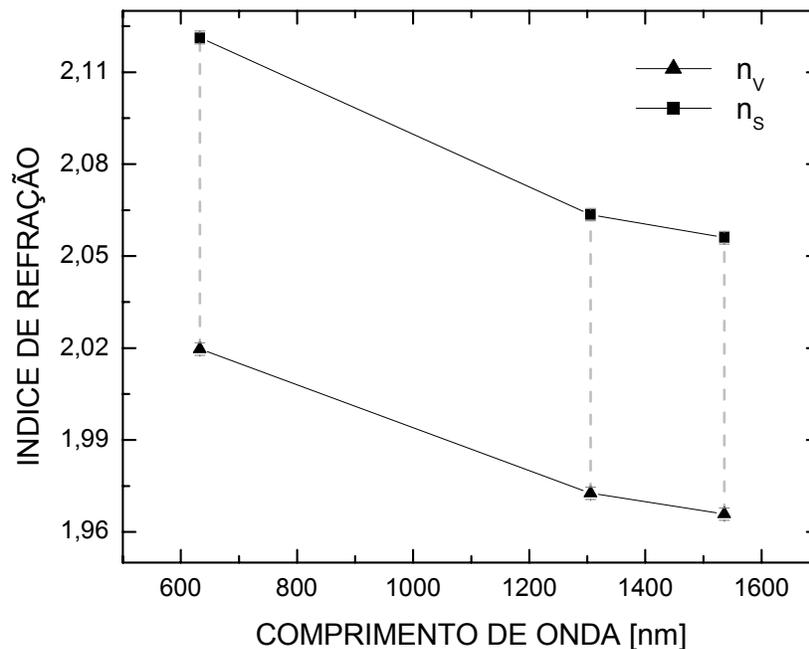


Figura 3.15.- Variação do índice de refração. Onde n_v é o índice do vidro e n_s é o índice na superfície depois da troca iônica.

Da figura 3.15, observamos a variação Δn do índice depois da troca iônica, na tabela seguinte temos que para obtivemos uma variação de $\sim 0,09$ para os comprimentos de onda de 1305,4 nm e 1536 nm o que permite que nossas guias sejam fortes candidatas para a fabricação de guias canal.

Comprimento de onda [nm]	632,8	1305,4	1536
n_v	2,0197	1,9726	1,9658
n_s	2,1213	2,0635	2,0560
$\Delta n = (n_s - n_v)$	0,1016	0,0909	0,0902

Assim, se cumpriu o nosso objetivo de fabricar uma guia monomodo para 1536 nm.

CAPITULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4. 1. INTRODUÇÃO

4. 2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

4. .3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

4. 4. CARACTERIZAÇÃO DAS GUIAS

4. 5. PERSPECTIVAS FUTURAS

4. 1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos as conclusões elaboradas a partir do trabalho desenvolvido na preparação dos guias de onda planares por troca iônica em vidros teluritos dopados com íons de Érbio e a aplicação das diversas técnicas de caracterização utilizadas.

4. 2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise térmica tem sido fundamental para estabelecer a faixa de temperaturas dos tratamentos térmicos mais apropriados para o desenvolvimento da técnica de troca iônica.

A análise térmica diferencial (DTA) mostrou que o vidro RR01 (14%mol Na₂O - 25%mol WO₃ - 60 TeO₂ %mol - 1%mol Er₂O₃) apresentou mais picos de cristalização que o vidro RR02 (2%mol GeO₂ - 10%mol Na₂O - 12%mol ZnO - 75%mol TeO₂ - 1%mol Er₂O₃). Também concluiu-se que estes vidros não apresentam uma estabilidade térmica para serem puxadas fibras ópticas.

4. 3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Nos espectros de absorção das amostras ficou comprovada a solubilidade do vidro telurito para altas concentrações de Érbio.

Também se comprovou que estes vidros teluritos possuem uma grande largura de banda em ~1550 nm, o que permite que o número de canais aumente na região de transmissão, melhorando assim a performance dos sistemas de comunicação.

Na medida de tempo de vida médio, para o vidro RR02, obteve-se o tempo de vida da transição de 4,6 ms, o que mostra a possibilidade para a fabricação de dispositivos ópticos planares de pequenas dimensões.

4. 4. CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS

Os vidros foram quimicamente estáveis durante o processo de troca iônica. Permitindo caracterizar-se os guias planares monomodo e multimodo em vidros teluritos feitas pela troca iônica.

Usando o método de WKB-Inverso conseguimos calcular o perfil de índice de refração para os guias. Usando uma função exponencial, determinaram-se estes perfis com boa aproximação aos índices efetivos calculados por intermédio da técnica de acoplamento por prisma.

Determinou-se os parâmetros para a fabricação de guias de onda que, no caso do vidro RR01, foi a energia de ativação da prata no vidro, $E_D = 213,18 \text{ KJ / mol}$. A espessura do guia pode ser controlada pela variação da temperatura e do tempo da troca iônica.

Indica-se então, que estes vidros teluritos são candidatos em potencial perspectiva para dispositivos ópticos integrado ativos.

4. 5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudar e desenvolver estudos de fabricação de guias de onda canais por método de troca iônica, objetivando a fabricação de dispositivos ópticos de pequenas dimensões que necessitam altas concentrações de íons de Érbio.

Fabricação de guias de onda canais enterradas aplicando campo elétrico.

BIBLIOGRAFIA

1. A. P. Bispo, G.E. Tudury, M.C.O. Aguiar, O.L. Alves, L. Tessler, C.L. Cesar and L. C. Barbosa, "Synthesis and Characterization of the High Er³⁺ Content Doped TeO₂-ZnO-Na₂O Glass System", Proc. XIX CIMTEC'98, Symposium X - Innovative Light Emitting Materials, Firenze, Italy, June 1998, p. 252. A. P. Bispo, G.E. Tudury, M.C.O. Aguiar, O.L. Alves, L. Tessler, C.L. Cesar and L. C. Barbosa, "Influence of High Er³⁺ Content on TeO₂ Based Glasses", Proceedings of the XVIII International Congress on Glass, San Francisco, California, pp. 53-49, July 1998.
2. A. P. Bispo, N. Aranha and L. C. Barbosa, "Síntese e Caracterização dos sistemas: TeO₂-Nb₂O₃-Bi₂O₃ e TeO₂-Na₂O", Anais XIII Encontro Técnico ABIVIDRO, 18-20 Novembro 1996, São Paulo.
3. A. Mori, Y. Ohishi and S. Sudo; Electronics Letters, Vol. 33, No. 10, (1997), pp. 863-864.
4. M. Yamada, A. Mori, H. Ono, K. Kobayashi, T. Kanamori and Y. Ohishi; Electronics Letters, Vol. 34, No. 4, (1998), pp. 370-371.
5. A. Mori, K. Kobayashi, M. Yamada, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida and Y. Ohishi; Electronics Letters. Vol. 34, No. 9, (1998), pp. 887-888.
6. Yasutake Ohishi, Atsushi Mori, Makoto Yamada, Hirotaka Ono, Yoshiki Nishida, and Kiyoshi Oikawa; Optics Letters, Vol. 23, No. 4, (1998), pp. 274-276.
7. Makoto Yamada, Atsushi Mori, Kenji Kobayashi, Hirotaka Ono, Terutoshi Kanamori, Kiyoshi Oikawa, Yoshiki Nishida, and Yasutake Ohishi; IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 10, No. 9, (1998), pp. 1244-1246.
8. L. C. Barbosa, N. Aranha, O. L. Alves and R. Srivastava; Electronics Letters, Vol. 32, No.20, (1996), pp. 1919-1920.
9. J. S. Wang, E. Vogel and E. Snitzer, "Erbium doped tellurite glasses", Materials Research Society Symposium Proceedings. Optical Waveguide Materials, 244, (1992), pp. 209.
10. Janet L. Jackel, E. M. Vogel, and J. S. Aitchison; Applied Optics, Vol. 29, No. 21, (1990), pp. 3126-3129.
11. Julian Bristow; Laser Focus World, Vol. 38, No. 6, (2002), pp. 101-103.

12. ASTM Standards on Glass and Glass Products, prepared by ASTM Committee C14, American Society for Testing Materials, April 1955.
13. W. H. Zachariasen; *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 54, No. 10, (1932), pp. 3841-3851.
14. B. E. Warren; *Journal of Applied Physics*, Vol. 13, (1942), pp. 602-610.
15. W. A. Dutton and W. Charles Cooper; *Chemical Reviews*, Vol. 66, No. 6, (1966), pp. 657-675.
16. O. Lanqvist; *Acta Chemica Scandinavica (Copenhagen)*, 22, (1968), pp. 977.
17. Shinichi Sakida, Satoshi Hayakawa, and Toshinobu Yoko; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243, (1999), pp. 1-25.
18. Vladimir Kozhukharov, Herbert Bürger, Stoiko Neov, and Bozhko Sidzhimov; *Polyhedron*, Vol. 5, No. 3, (1986), pp. 771-777.
19. Raouf A. H. El-Mallawany; *Tellurite Glasses Handbook*, CRC Press, (2002), pp. 42.
20. J.S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer; *Optical Materials*, 3, (1994), pp. 187-203.
21. Y. Ohishi; "Rare-Earth Ions in Glasses and Transitions for Optical Amplification", in *Optical Fibers Amplifiers: Materials, Devices, and Applications*, Shoichi Sudo (Ed.), Boston-London: Artech House, Inc., (1997), pp. 149-155.
22. E. Desurvire and J. R. Simpson; *Optics Letters*, Vol. 15, No. 10, (1990), pp. 547-549.
23. A. P. Bispo; *Tese de Mestrado*, (1998), pp. 84-87.
24. N. M. Souza Neto, A. Y. Ramos, L. C. Barbosa; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, (2002), pp. 195-199.
25. Matthew A. Marcus and Albert Polman; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 136, (1991), pp. 260-265.
26. R. V. Ramaswamy, and R. Srivastava, *Journal of Modern Optics*, Vol. 35, No. 6, (1988), pp. 1049-1067.
27. H. M. Garfinkel, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 72, No. 12, (1968), pp. 4175-4181.
28. Rothmund, V., and Kornfeld, G., *Z. anorg. Allg. Chem.*, 103, (1918), pp. 129.
29. R. H. Doremus, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 68, No. 8, (1964), pp. 2212-2218.

30. Terai, R., and Hayami, R.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18, (1975), pp. 217.
31. Day, D. E.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21, (1976), pp. 343.
32. Alfred R. Cooper, and Mahmoud aAou el-Leil; *Applied Optics*, Vol. 19, No. 7, (1980), pp. 1087-1091.
33. H. C. Cheng, R. V. Ramaswamy, R. Srivastava; *Technical Digest of the 7th Topical Meeting on Gradient-Index Optical Imaging Systems*, Reno, Nevada, Paper ThC2-1, (1987).
34. R. G. Walker, C. D. W. Wilkinson, and J. A. H. Wilkinson, *Applied Optics*, Vol. 22, No. 12, (1983), pp. 1923-1928.
35. Ramu V. Ramaswamy, and S. Iraj Najafi, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. QE-22, No. 6, (1986), pp. 883-891.
36. Ramu V. Ramaswamy, Ramakant Srivastava, P. Chludzinski, T. J. Anderson; *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 24, No. 5, (1988), pp. 780-786.
37. Crank, J.; *The Mathematics of Difussion*, Oxford: Clarendon Press, (1956).
38. V. Neuman, O. Parriaux, and L. M. Walpita, *Electronics Letters*, Vol. 15, No. 22, (1979), pp. 704-706.
39. Jacques Albert, and G. L. Yip, *Applied Optics*, Vol. 24, No. 22, (1985), pp. 3692-3693.
40. S. I. Najafi, R. Srivastava, and R. V. Ramaswamy; *Applied Optics*, Vol. 25, No 11, (1986), pp. 1840-1843.
41. Ludwig Roß; *Glastech. Ber.* 62, Nr. 8, (1989), pp. 285-297.
42. P. K. Tien, S. Riva-Sanseverino, R. J. Martin, A. A. Ballman, H. Brown; *Applied Physics Letters*, Vol. 24, No. 10, (1974), pp. 503-506.
43. Hideaki Okayama, and Masato Kawahara; *IEICE Trans. Commun.*, Vol. E77-B, No. 2, (1994), pp. 204-208.
44. Townsend, P. D., "Optical Effects of Ion Implantation", *Repts. on Prog. in Physics*, Vol. 50, (1987), pp. 501-558.
45. Ashley, P.R., and D. K. Thomas, "Low Loss Ion Implanted Ag Waveguides in Glass", *Proc. Integrated and Guided Wave Optics Technical Meeting (IGWO'89)*, (1989), pp. 152-155.
46. T. Kominato, Y. Ohmori, H. Okazaki, and M. Yasu; *Electronic Letters*, Vol. 26, No. 5, (1990), pp. 327-328.

47. Maso Kawachi; *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 22, (1990), pp. 391-416.
48. Mitsugu Hanabusa, and Yasushi Fukuda; *Applied Optics*, Vol. 28, No. 1, (1989), pp. 11-12.
49. Massimo del Giudice, Franco Bruno, Tito Cicinelli, and Marco Valli; *Applied Optics*, Vol. 29, No. 24, (1990), pp. 3489-3496.
50. Gordon R. J. Robertson, and Paul E. Jessop; *Applied Optics*, Vol. 30, No. 3, (1991), pp. 276-278.
51. Daniel W. Hewak, and John W. Y. Lit; *Applied Optics*, Vol. 27, No. 21, (1988), pp. 4562-4564.
52. G. Stewart, C. A. Millar, P. J. R. Laybourn, C. D. W. Wilkinson, and R. M. DeLaRue; *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. QE-13, No. 4, (1977), pp. 192-200.
53. G. Stewart, and P. J. R. Laybourn; *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. QE-14, No. 12, (1978), pp. 930-934.
54. R. V. Ramaswamy, and R. Srivastava; *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 6, No. 6, (1988), pp. 984-1002.
55. R. Ulrich, and R. Torge; *Applied Optics*, Vol. 12, No. 12, (1973), pp. 2901-2908.
56. P. K. Tien; *Applied Optics*, Vol. 10, No. 11, (1971), pp. 2395-2413.
57. P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin; *Applied Physics Letters*, Vol. 14, No. 9, (1969), pp. 291-294.
58. J. H. Harris, R. Shubert, and J. N. Polky; *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 60, No. 8, (1970), pp. 1007-1016.
59. P. K. Tien, and R. Ulrich; *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 60, No. 10, (1970), pp. 1325-1337.
60. A. Hruby; *Czech Journal Phys, B*, 22, (1972), pp. 1187-1191.

APÊNDICE A

PERDAS ÓPTICAS EM GUIAS DE ONDA

A. 1. PERDAS POR ESPALHAMENTO

Para sistemas vítreas, há três mecanismos fundamentais de perdas que podem ser considerados. Primeiro, para comprimentos de ondas menores (normalmente ultravioleta), a atenuação é dominado pelo processo de absorção que envolve excitações eletrônicas entre as bandas de valência e de condução. Associado com este espectro de absorção, é o espalhamento Urbach [11], que é da forma exponencial $C \cdot \exp(c_1/\lambda)$ (onde C e c_1 são parâmetros do material aproximadamente independente do comprimento de onda), que prolonga-se significativamente para comprimentos de onda maiores (visível e infravermelho-próximo).

No infravermelho-distante do espectro óptico a atenuação é dominada pela absorção de modos da vibração da rede. Outra exponencial basicamente prolonga-se a comprimentos de onda menores. Em principio [12], a origem é bem entendida e resulta das absorções que envolvem excitações simultâneas de mais de um fônon, causado pelas não-linearidades, ambos, de movimentos de fônon e da resposta dielétrica. Essas absorções “multifônon” envolvem combinações de modos óptico-fônon e são conseqüentemente influenciadas por qualquer característica pontual na densidade de estados do fônon correspondente. A estrutura induzida é mais pronunciada para excitações de baixa-ordem (processos de dois ou três fônons) e para sistemas envolvidos com banda de fônon pequena.

Para vidros, cujas estruturas de bandas de fônon são provavelmente menos conhecidas, cálculos teóricos detalhados ainda não são possíveis e usualmente deve ser usado uma aproximação fenomenológico [13], que conduz ao coeficiente de perda estrutural da forma exponencial:

$$\alpha (\text{multifônon}) = A \exp(-a/\lambda)$$

onde A e a são parâmetros do material, com forte dependência do comprimento de onda λ .

Uma terceira contribuição da atenuação óptica comparado com as perdas de absorção, é a perda por espalhamento do material intrínseco, relacionada com as flutuações locais do índice de refração. Teoricamente tem dependência do comprimento de onda da forma Rayleigh [14, 15], isto é, B_2 / λ^4 , onde B_2 é um parâmetro do material

aproximadamente independente do comprimento de onda. Em princípio, qualquer processo físico que pode modular o índice de refração, pode contribuir com este espalhamento. Em geral essas flutuações são incluídas com temperatura, densidade, polarizabilidade, concentração de portadores iônicos ou eletrônicos, orientação molecular (para materiais compostos de moléculas anisotrópicas), e concentração de componente (para sistemas de vários componentes).

A atenuação α total intrínseca é por isso a soma das contribuições Urbach, Rayleigh e multifônon. A situação típica para vidros é ilustrada na figura A.1, a atenuação total mínima decai na região de competição dominante entre o espalhamento Rayleigh e a absorção multifônon. Nesta região desprezamos a contribuição Urbach assim;

$$\alpha = A \exp\left(-\frac{a}{\lambda}\right) + \frac{B}{\lambda^4}$$

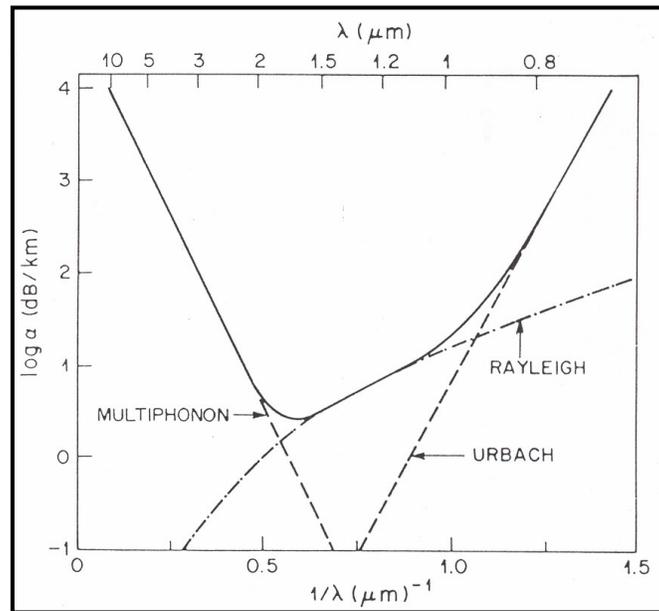


Figura A.1. Esquemática da atenuação teórica como uma função do comprimento de onda, com as contribuições de Urbach, espalhamento Rayleigh e multifônon. A escala é apropriada para um vidro óxido [I6].

As contribuições da composição podem ser minimizadas escolhendo os componentes do vidro que formam um ou mais locais complexos no vidro. Em particular, se só um simples complexo químico é formado, as contribuições da composição em α são,

em princípio, eliminadas. Contribuições de α das flutuações da densidade estão sempre presentes e, dão um valor médio do índice de refração linear, são minimizadas pela escolha do vidro com temperatura de transição vítrea baixa.

Lines [17], encontrou os parâmetros para o vidro Telurito e para a Sílica:

$$A_{VT} \approx 4 \times 10^{10} \text{ dB/Km}$$

$$A_{SiO_2} \approx 2 \times 10^{10} \text{ dB/Km}$$

$$a_{VT} \approx 68 \text{ } \mu\text{m}$$

$$a_{SiO_2} \approx 48 \text{ } \mu\text{m}$$

$$B_{VT} \approx 7 \text{ } (\mu\text{m})^4 \text{ dB/Km}$$

$$B_{SiO_2} \approx 7 \text{ } (\mu\text{m})^4 \text{ dB/Km}$$

$$\alpha_{Vidro\ Telurito} \approx \left[4 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{68}{\lambda}\right) + \frac{7}{\lambda^4} \right] \frac{dB}{Km}$$

$$\alpha_{SiO_2} \approx \left[2 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{48}{\lambda}\right) + \frac{1}{\lambda^4} \right] \frac{dB}{Km}$$

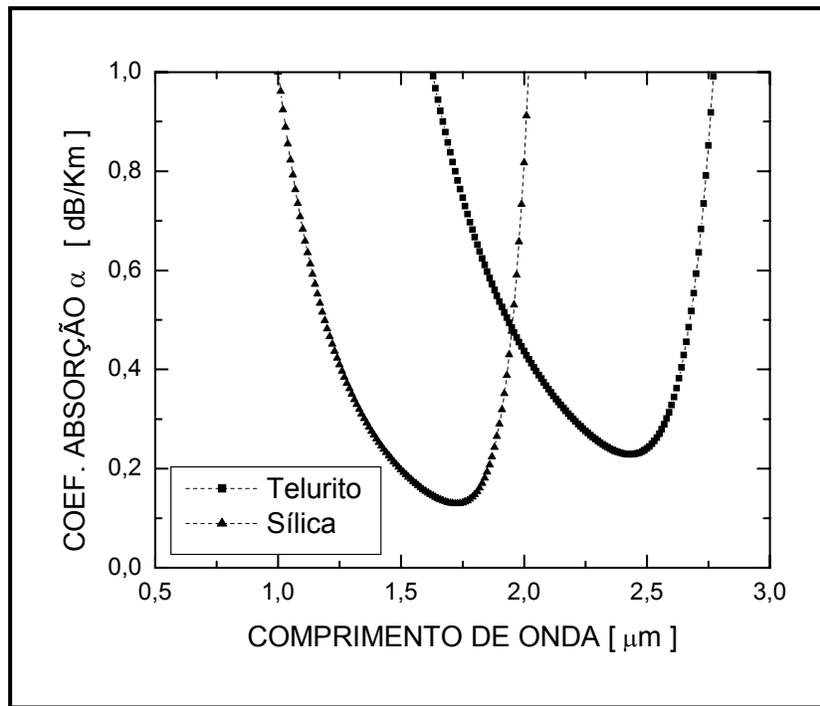


Figura A.2. Coeficiente de absorção teórico em função do comprimento de onda para a Sílica e o vidro telurito [17]

Da figura A2, vemos que para o vidro telurito a mínima perda $\alpha_{\min} \approx 0,23\text{dB/Km}$ (teórico) é para o comprimento de onda $\lambda_{\min} \approx 2,4\mu\text{m}$ e para a Sílica temos $\alpha_{\min} \approx 0,15\text{dB/Km}$ (teórico) é para o comprimento de onda $\lambda_{\min} \approx 1,7\mu\text{m}$.

No caso da Sílica esse valor de perda é próximo aos obtidos experimentalmente já que a Sílica é mais fácil de purificar, isto é, eliminar as impurezas.

A. 2. PERDAS POR IMPUREZAS [18]

A região do comprimento de onda no qual os guias de onda de vidro tem baixa perda óptica é no infravermelho-próximo, com maior atenção em 1500 nm, comprimento de onda das comunicações ópticas. A perda requerida para aplicações de longa distância foi gradualmente caindo de 20 dB/Km até menor que 0,2 dB/Km hoje em dia.

A primeira exigência para o método de preparação do vidro é que deve assegurar a ausência de bolhas e de outros espalhamentos não homogêneos que não são intrínsecos ao vidro. Em vidros apropriados, o nível do espalhamento intrínseco pode ser menor que 0,2 dB/Km em 1500 nm. A absorção intrínseca a este comprimento de onda pode ser ignorada. Contudo, são permitidos só uns poucos dB/Km devido a absorção por impurezas.

Na região do visível e infravermelho-próximo, as bandas de absorção nos vidros são causados pela presença de:

- Íons de metais de transição, especialmente da primeira fila (V-Cu) da tabela periódica,
- Grupos hidroxilas (OH^-).

A absorção máxima dos metais de transição estão associados com as transições entre níveis de energia eletrônicos entre íons, induzidos pelos oxigênios da vizinhança. As posições dessa absorção máxima no espectro são quase independentes da composição do vidro, mais suas intensidades não são, como foi mostrado por Newns [19].

Muitos dos metais absorventes (especialmente Fe e Cu) podem ter mais de uma valência no vidro. As condições de preparação do vidro podem afetar fortemente a distribuição desses metais sobre seus diferentes estados iônicos, e por conseguinte seu espectro de absorção.

A tabela A1 dá o resultado de três experimentos de perdas ópticas causadas por concentrações de 1ppm de materiais de transição em diferentes vidros (vidro de sílica e dois

vidros compostos). Os valores são comparados em 1500nm. A distribuição dos metais sobre seus estados iônicos é ignorado.

Como pode-se ver, as perdas ópticas causadas por metais particulares podem variar por mais de uma ordem de magnitude de um vidro para outro.

Todos os valores se encontram na região de 10-1000 dB/Km ppm, indicando que as concentrações dos metais de transição devem permanecer abaixo de 0,1 ppm.

Tabela A1. *Coefficientes de perda óptica de materiais de transição a 800 nm (dB/Km ppm).*

Metal	Soda-Lime-Sílica [I10]	Sódio / Borosilicato [I11]	Sílica fundida [I12]
V	-	39	1050
Cr	20	50	610
Mn	80	11	20
Fe	100	10	50
Co	-	9	20
Ni	150	130	30
Cu	620	500	10

As bandas de absorção devido a presença de íon OH^{-1} no visível e infravermelho-próximo estão associados com harmônicos da vibração fundamental em 2800 nm dos íons OH^{-1} . A posição exata desta absorção fundamental assim como sua intensidade depende da composição do vidro.

As exigências químicas para a elaboração de vidros ultrapuros para guias de onda podem ser resumidos como:

- Concentrações de metais de transição na faixa de 0,1-0,001 ppm.
- Concentrações de hidroxilas (OH^{-}) na faixa de 10-1 ppm.

Conforme mencionamos no item anterior isto é extremamente difícil de se conseguir em vidros teluritos.

Para o vidro telurito, isto ainda não é possível, mas trabalhos relatam resultados, como Mori et.al. [I13] que preparou óxido de Telúrio TeO_2 de alta-pureza a partir do Telúrio metálico (Te) com pureza 6N (99,9999 %). A cor do TeO_2 de alta-pureza foi branca devido a que não tinha no seu conteúdo o TeO_3 amarelo ou cinza nem o TeO preto.

Fabricou fibras dopadas com Érbio usando o TeO_2 de alta-pureza e comparou com a fibra de vidro telurito usando TeO_2 comercial, figura A3.

A figura A3 compara as perdas das fibras de vidro telurito dopadas com Érbio usando TeO_2 comercial (fibra 1) e TeO_2 de alta pureza (fibra 2). A 1200 nm a fibra 1 tem uma perda de 0,9 dB/m a fibra 2 apresenta uma perda de 0,054 dB/m.

É importante ressaltar que utilizamos em nosso trabalho matérias primas importadas com pureza 4N (99,99 %). Devemos esperar conforme estudos acima maiores perdas para nossos vidros, daí nosso interesse em dispositivos ópticos com ganhos de 8-10 dB.

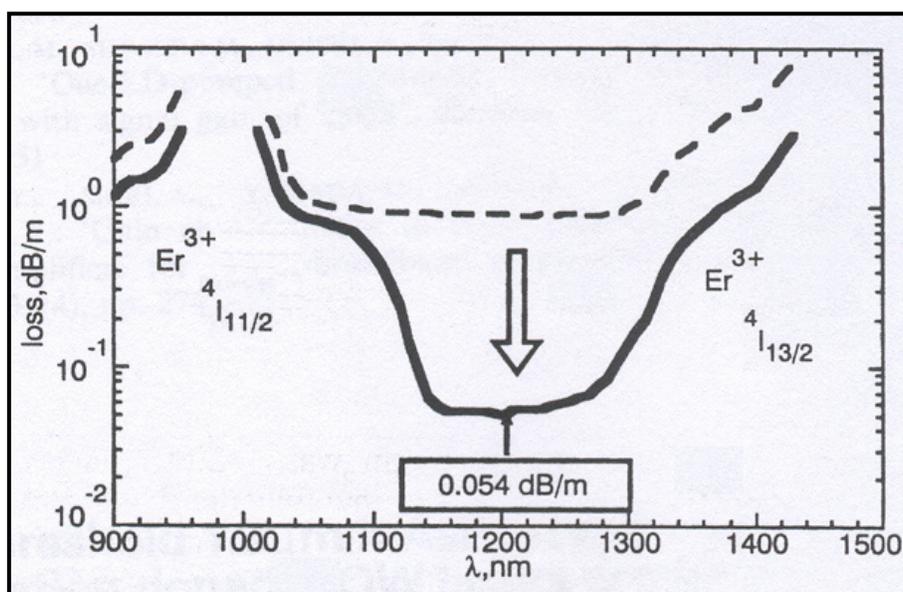


Figura A.3 Espectro da perda do vidro telurito. (- - -) fibra 1, (---) fibra 2 [113].

A. 3. PERDAS POR INSERÇÃO

Na prática para se usar um guia de onda de vidro telurito como amplificador, há necessidade de se conectar a uma fibra óptica de Sílica na forma de “solda” entre essas fibras com baixa perda e baixa reflexão. Contudo, essas fibras tem seus próprios índices de refração que são diferentes, diferentes coeficientes de expansão térmica e diferentes pontos de “fusão”. Se estes dispositivos fossem conectadas a uma fibra de Sílica, como mostra a figura A4, uma reflexão residual pode ser observada, pelo que uma “solda” apropriada tem que ser implementada.

Na figura A.4, onde em 1 temos o núcleo de um guia de onda de vidro telurito, e 2 denota uma fibra óptica de Sílica. Como mostra a figura A.5, a existência de reflexão residual entre as fibras ópticas de Sílica e um guia de onda de vidro telurito, degrada a qualidade do sinal causado por um sinal fantasma (que atua como ruído) devido ao sinal refletido nas pontas fibra-dispositivo óptico.

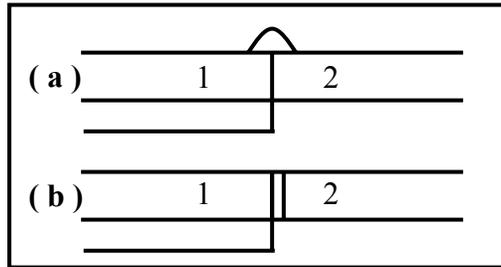


Figura A.4. Representação esquemática de enlaçamento entre fibras ópticas e guia de onda [I14].

Por exemplo um guia de onda de vidro telurito tem seu índice de refração em torno de 2,4 a 2,0 dependendo das variações da composição do vidro. Se este dispositivo for conectado a uma fibra óptica de Sílica (índice de refração do núcleo ~1,50 ou menor), uma perda R é obtida, as unidades de R são dB e o índice refletivo residual é expressado na forma negativa, a perda por inserção é expressada na forma positiva como um valor absoluto do índice refletivo residual. A perda por inserção poder ser obtida por:

$$R = \left| 10 \text{Log} \left\{ \left[\frac{(n_{VT} - n_S)}{(n_{VT} + n_S)} \right]^2 \right\} \right| \quad (dB)$$

onde n_{VT} e n_S são os índices de refração do núcleo do guia de onda óptico do vidro telurito e do núcleo da fibra de Sílica, respectivamente. Com este tipo de “solda”, a perda por inserção entre a Sílica e o vidro telurito é de 16 dB, valor muito alto.

Para eliminar este novo problema realiza-se uma simples “solda” mecânica na forma de ângulo onde a reflexão (back-reflection) seja eliminada. Na figura A5b mostra um esquema de um enlace entre um núcleo de um guia de onda de vidro telurito e o núcleo de uma fibra óptica de Sílica, onde os ângulos θ_1 e θ_2 satisfazem a lei de Snell. Perdas por inserção R_1 e R_2 , em dB, são expressadas pelas seguintes equações, para os guias de onda de vidros teluritos e as fibras de Sílica, respectivamente [I16]:

$$R_1(dB) = \left| 10 \text{Log} \left\{ \left[\frac{(n_1 - n_{UV})}{(n_1 + n_{UV})} \right]^2 \right\} + 43,4 \times \left(\frac{2\pi n_1}{\lambda} - \theta_1 \cdot \varpi_1 \right)^2 \right|$$

$$R_2(dB) = \left| 10 \text{Log} \left\{ \left[\frac{(n_2 - n_{UV})}{(n_2 + n_{UV})} \right]^2 \right\} + 43,4 \times \left(\frac{2\pi n_2}{\lambda} - \theta_2 \cdot \varpi_2 \right)^2 \right|$$

onde n_{UV} é o índice de refração, λ é o comprimento de onda do sinal, w_1 é um modo do campo para o vidro telurito, e w_2 para o vidro Sílica.

Na pratica devemos obter (back-reflection) em torno de 50-60 dB.

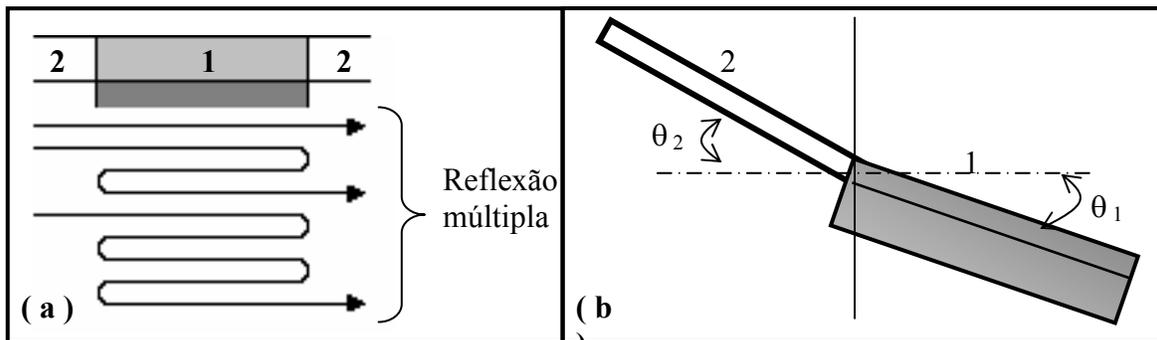


Figura A5. (a) Representação esquemática para mostrar o mecanismo de geração fantasma por reflexão nas juntas que originam as perdas, (b) Solução possível para esse problema [114, 115].

APÊNDICE B

B. 1. APROXIMAÇÃO WKB

É interessante notar que há um método para o tratamento aproximado da equação de onda de Schrodinger que mostra sua conexão com as regras da quantização. É baseado em uma expansão da função da onda em potências de \hbar , que, embora de um caráter semiconvergente ou um caráter assintótico, é não obstante também útil para a solução aproximada de problemas mecânico-quânticos em casos apropriados. Este método é chamado de aproximação Wentzel-Kramers-Brillouin ou aproximação WKB [117]. É aplicável para situações em que a equação de onda pode ser separada em uma ou mais equações diferenciais totais, cada uma envolvendo uma única variável independente.

B. 1. 1. LIMITE CLÁSSICO

A solução $\Psi(\mathbf{r},t)$ da equação de onda de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V(\bar{r}) \Psi$$

pode ser escrito da forma: $\Psi(\bar{r}, t) = A_1 \exp \frac{iW(\bar{r}, t)}{\hbar}$

nesse caso W satisfaz a equação

$$\frac{\partial}{\partial t} W + \frac{1}{2\mu} (\bar{\nabla} W)^2 + V - \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 W = 0 \quad (\text{Eq. B.1})$$

No limite clássico ($\hbar \rightarrow 0$), Eq. (B1) é o mesmo que a equação diferencial parcial de Hamilton para a função principal W :

$$\frac{\partial}{\partial t} W + H(\bar{r}, \bar{p}) = 0 \quad , \quad \bar{p} = \bar{\nabla} W$$

Desde que o momentum da partícula \mathbf{p} é o gradiente de W , as trajetórias possíveis são ortogonais às superfícies de constante W e daqui, no limite clássico, ortogonais às superfícies da fase constante da função de onda W . Assim, neste limite, os raios associados com o Ψ (trajetórias ortogonais às superfícies de fase constante) são os possíveis trajetos da partícula clássica.

Se Ψ for uma auto-função $\mu(\bar{r}) \cdot \exp(-i\Xi t/\hbar)$ da energia, W pode ser escrito

$$W(\bar{r}, t) = S(\bar{r}) - \Xi t$$

com $[\Xi] \equiv$ energia; neste caso, temos que

$$\mu(\bar{r}) = A_1 \exp\left(\frac{iS(\bar{r})}{\hbar}\right) \rightarrow \frac{1}{2\mu} (\nabla S)^2 - [\Xi - V(r)] - \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 S = 0 \quad (\text{Eq. B.2})$$

O método WKB obtém os primeiros dois termos (um termo além da expressão clássica) de uma expansão de S em potências de \hbar , no caso de uma dimensão.

B. 1. 2. SOLUÇÕES APROXIMADAS

A equação básica que consideramos é escrita em uma das formas

$$\frac{d^2}{dx^2} u + k^2(x) u = 0, \quad k^2 > 0 \quad (\text{Eq. B.3})$$

$$\frac{d^2}{dx^2} u - \kappa^2(x) u = 0, \quad \kappa^2 < 0 \quad (\text{Eq. B.4})$$

de modo que k e κ sejam sempre reais. Estes são equivalentes à equação de onda de uma dimensão, se pusermos

$$\begin{aligned} k(x) &= +\frac{1}{\hbar} \{2\mu[\Xi - V(x)]\}^{1/2} && \text{when } V(x) < \Xi \\ \kappa(x) &= +\frac{1}{\hbar} \{2\mu[V(x) - \Xi]\}^{1/2} && \text{when } V(x) > \Xi \end{aligned} \quad (\text{Eq. B.5})$$

As equações (Eq. B.3) e (Eq. B.4) são também equivalentes à equação de onda radial

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} x_l + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] x_l &= 0 \\ k &= \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} \right)^{1/2} && U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

se x for substituído por r , $V(r)$ esta substituído por: $V(\bar{r}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$

e u é igual a r vezes a função radial da onda.

Pusemos, $\mu(x) = A \exp(iS(x)/\hbar)$, que, substituído na (Eq. B.3) dá a forma unidimensional da (Eq. B.2)

$$i\hbar S'' - S'^2 + \hbar^2 k^2 = 0 \quad (\text{Eq. B.6})$$

onde $'$ denota a diferenciação com respeito a x .

Substituímos uma expansão de S em potências de \hbar em (Eq. B.6) e igualamos as potências iguais de \hbar .

$$S = S_0 + \hbar S_1 + \dots$$

$$-S_0'^2 + 2\mu(\Xi - V) = 0$$

$$iS_0'' - 2S_0'S_1' = 0 \quad \text{etc}$$

A integração destas equações dá

$$S_0(x) = \pm \hbar \int^x k(x') dx' \quad S_1(x) = \frac{1}{2} i \text{Ln } k(x)$$

onde as constantes arbitrárias de integração que podem ser absorvidas no coeficiente A foram omitidas. Então, obtemos

$$u(x) = A_1 k^{-1/2} \exp(\pm i \int^x k dx) \quad V < \Xi \quad (\text{Eq. B.7})$$

Em forma similar, a solução aproximada de (Eq. B.4) é

$$u(x) = B_1 \kappa^{-1/2} \exp(\pm i \int^x \kappa dx) \quad V > \Xi \quad (\text{Eq. B.8})$$

B. 1. 3. NATUREZA ASSINTÓTICA DAS SOLUÇÕES

A exatidão destas soluções WKB pode ser calibrada comparando os valores dos termos sucessivos S_0 e $\hbar S_1$ na série para S . Desde que S_0 é uma função crescente monótona de x , a relação $\hbar S_1 / S_0$ deve ser pequena se $\hbar S_1' / S_0'$ for pequeno. Assim esperamos que (Eq. B.7) seja útil nessa parte do domínio de x onde

$$\left| \frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| = \left| \frac{k'}{2k^2} \right| \ll 1 \quad (\text{Eq. B.9})$$

O comprimento de onda λ de De Broglie é $2\pi/k$, de modo que (Eq. B.9) possa ser escrita como

$$\frac{\lambda}{4\pi} \left| \frac{d}{dx} k \right| \ll 1$$

o que significa que a mudança fracionária em k (ou no comprimento de onda) na distância $\lambda / 4\pi$ é pequena comparada com a unidade. Assim, as soluções WKB são úteis quando a energia potencial muda tão lentamente que o momentum da partícula é sensivelmente constante sobre muitos comprimentos de onda.

O mesmo critério é obtido para (Eq. B.8) se agora destinarmos para o comprimento de onda a distância em que o valor de u muda por um fator $e^{2\pi}$.

É aparente que a condição (Eq. B.9) é violada perto dos pontos de inflexão do movimento clássico, onde $V(x) = \Xi$, k e κ são zero, e o “comprimento de onda” é infinito. Assim, as soluções (Eq. B.7) e (Eq. B.8) são válidas no sentido de que podem ser usados diversos comprimentos de onda desde o ponto de inflexão mais próximo se, como é geralmente o caso, o comprimento de onda está variando lentamente.

B. 2. EQUAÇÃO DE ONDA

As equações que governam os fenômenos eletromagnéticos clássicos são as equações de Maxwell, que tem a seguinte forma, no sistema gaussiano:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nabla} \cdot \bar{D} &= 4\pi \rho & \bar{\nabla} \times \bar{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{B} &= 0 \\ \bar{\nabla} \cdot \bar{B} &= 0 & \bar{\nabla} \times \bar{H} &= \frac{4\pi}{c} \bar{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{D} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Eq. B.10})$$

Está implícita nas equações de Maxwell a equação da continuidade da densidade de cargas

$$\rho \text{ e da densidade de corrente } \bar{J}, \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho + \bar{\nabla} \cdot \bar{J} = 0$$

Além do campo elétrico \bar{E} , do campo magnético \bar{H} , do deslocamento elétrico \bar{D} , da indução magnética \bar{B} e das fontes ρ e \bar{J} , as equações envolvem um parâmetro c , que é a velocidade da luz no vácuo.

Um aspecto básico das equações de Maxwell para o campo eletromagnético é o da existência de soluções sob a forma de ondas que transportam energia de um ponto para outro. As ondas eletromagnéticas mais simples e fundamentais são as ondas planas, transversais. Na ausência de fontes, as equações de Maxwell num meio infinito são

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nabla} \cdot \bar{D} &= 0 & \bar{\nabla} \times \bar{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{B} &= 0 \\ \bar{\nabla} \cdot \bar{B} &= 0 & \bar{\nabla} \times \bar{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{D} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Eq. B.11})$$

Para um meio sem polarização macroscópica e sem magnetização macroscópica, isto é, meios lineares e isotrópicos, temos que:

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad , \quad \bar{B} = \mu \bar{H}$$

onde ε é a permissividade ou também denominada constante dielétrica e μ é a permeabilidade.

Para um meio não homogêneo: $\varepsilon \equiv \varepsilon(\mathbf{r})$ e $\mu \equiv \mu_0$ (permeabilidade no vácuo), $\mu_0 \equiv 1$ (Sistema Gaussiano) temos:

$$\bar{D} = \varepsilon(\bar{r}) \bar{E} \quad , \quad \bar{B} = \bar{H}$$

Assim em (Eq. B.11) temos que:

$$\bar{\nabla} \cdot (\varepsilon \bar{E}) = 0 \quad (\text{Eq. B.12a})$$

$$\bar{\nabla} \times \bar{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{H} = 0 \quad (\text{Eq. B.12b})$$

$$\bar{\nabla} \times \bar{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{E} \quad (\text{Eq. B.12c})$$

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{H} = 0 \quad (\text{Eq. B.12d})$$

Usando a identidade: $\bar{\nabla} \cdot (\varphi \bar{a}) = \bar{a} \cdot (\bar{\nabla} \varphi) + \varphi (\bar{\nabla} \cdot \bar{a})$ em (Eq. B.12a) temos:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{E} = -\frac{1}{\varepsilon} [\bar{E} \cdot \bar{\nabla} \varepsilon] \quad (\text{Eq. B.13})$$

Tomando o rotacional da equação (Eq. B.12b)

$$\bar{\nabla} \times (\bar{\nabla} \times \bar{E}) + \frac{1}{c} \bar{\nabla} \times \left(\frac{\partial}{\partial t} \bar{H} \right) = 0$$

usando a identidade: $\bar{\nabla} \times (\bar{\nabla} \times \bar{a}) = \bar{\nabla} (\bar{\nabla} \cdot \bar{a}) - \nabla^2 \bar{a}$ e a equação (Eq. B.13)

$$\nabla^2 \bar{E} + \bar{\nabla} \left[\frac{1}{\varepsilon} (\bar{\nabla} \varepsilon) \cdot \bar{E} \right] - \frac{1}{c} \bar{\nabla} \times \left(\frac{\partial}{\partial t} \bar{H} \right) = 0$$

Como o rotacional ($\text{rot} \equiv \nabla \times$) e a derivada parcial ($\delta / \delta t$) são dois operadores diferenciais

com variáveis independentes, podemos escrever: $\bar{\nabla} \times \left(\frac{\partial}{\partial t} \bar{H} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\nabla} \times \bar{H})$ e da equação

(Eq. B.12c) temos a equação de onda da propagação da luz para o campo elétrico \mathbf{E} :

$$\nabla^2 \bar{E} + \bar{\nabla} \left[\frac{1}{\varepsilon} (\bar{\nabla} \varepsilon) \cdot \bar{E} \right] - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{E} = 0 \quad (\text{Eq. B.14})$$

analogamente, para o campo magnético \mathbf{H} :

$$\nabla^2 \bar{H} + \frac{1}{\varepsilon} \bar{\nabla} \varepsilon \times (\bar{\nabla} \times \bar{H}) - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{H} = 0 \quad (\text{Eq. B.15})$$

B. 2. 1. GUIAS DE ONDA PLANARES

Considerando um guia de onda planar, com índice de refração que varia na direção x mas independente de y e z :

$$\varepsilon \equiv \varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(x) = n^2(x)$$

seja z a direção de propagação e assumindo soluções da forma:

$$\vec{E} \equiv \vec{E}_{xy}(x, y) \cdot \exp(i\beta z - i\omega t) \quad (\text{Eq. B.16})$$

onde β é o número de onda (figura B.1) e ω é a frequência ($\omega = k_0 c$), com k_0 número de onda no vácuo ($k_0 = 2\pi/\lambda_0$), e λ_0 é o comprimento de onda no vácuo.

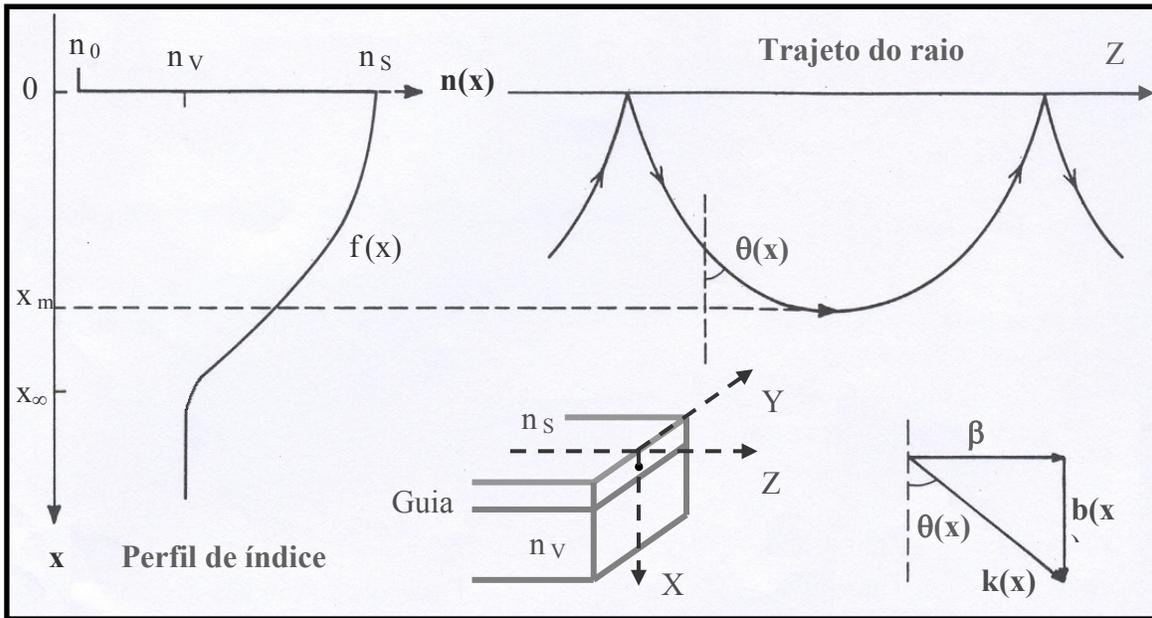


Figura B.1. Perfil de índice e o trajeto do raio guiado [118].

Os campos dividem-se naturalmente em duas categorias distintas:

Ondas Transversais Elétricas (TE):

- $E_z = 0$ em todos os pontos.

- Condição de contorno: $\frac{\partial}{\partial n} H_z \Big|_S = 0$, onde \mathbf{n} é a normal unitária à superfície S da guia de onda.

Ondas Transversais Magnéticas (TM):

- $H_z = 0$ em todos os pontos.

- Condição de contorno: $E_z|_S = 0$.

Usam-se às vezes as denominações “ondas elétricas” ou “ondas E”, em lugar de ondas TM, enquanto que as ondas TE são também denominadas de “ondas magnéticas” ou “ondas H”. Estas denominações correspondem à especificação da componente axial dos campos. As diversas ondas TE e TM constituem um conjunto completo de campos que descreve qualquer perturbação eletromagnética arbitrária num guia de onda.

Das condições de contorno, a solução para a equação é

$$\bar{E} \equiv \bar{E}_Y^m(x) \cdot \exp(i\beta z - i\omega t)$$

onde m é o modo no guia de onda.

Então, para os modos TE temos: $E_z = E_x = H_y = 0$

e a equação de onda:
$$\frac{d^2}{dx^2} E_Y^m(x) + \left[\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) - \beta_m^2 \right] E_Y^m(x) = 0$$

ou também:

$$\frac{d^2}{dx^2} E_Y^m(x) + [k_0^2 n^2(x) - \beta_m^2] E_Y^m(x) = 0 \quad (\text{Eq. B.17})$$

Da figura B.1 temos:

$$n_s k_0 > \beta_m > n_v k_0 \quad , \quad \beta_m = k_0 n(x_m) = k_0 n_{eff}^m$$

assim $\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} E_Y^m(x) + k_0^2 [n^2(x) - n_{eff}^m]^2 E_Y^m(x) = 0$ (Eq.

B.17a)

também:
$$\beta_m = k_0 n(x) \sin\theta_m(x)$$

$$b_m(x) = k_0 n(x) \cos\theta_m(x) \equiv \sqrt{k_0^2 n^2(x) - \beta_m^2}$$

$$\Rightarrow b_m(x) = k_0 \sqrt{n^2(x) - n_{eff}^m}$$

onde $b(x)$ é a componente do vetor de onda na direção x .

Então, temos para ondas TE:

$$\frac{d^2}{dx^2} E_Y^m(x) + b_m^2(x) E_Y^m(x) = 0 \quad (\text{Eq. B.18})$$

Também podemos fazer as identificações:

$$V(x) = k_0^2 n^2(x) \quad , \quad n_s > n(x) > n_v \quad , \quad \text{Se: } x \rightarrow \infty \Rightarrow V(x) \rightarrow k_0^2 n_v^2$$

$$\Xi \equiv \text{energia} = \beta_m^2 = k_0^2 n_{eff}^2$$

$$\text{onde: } \begin{cases} x < x_m : \Xi > V(x) \\ x > x_m : \Xi < V(x) \end{cases}$$

Assim, a equação de onda escalar (Eq. B.17a) pode ser comparado com as equações (Eq. B.3) e (Eq. B.4).

B. 3. WKB INVERSO

Muitos trabalhos descreveram o cálculo de índices dos modos de um guia de onda óptico como um perfil de índice de refração. Marcuse [I19] e outros [I20-I23] usaram a aproximação de WKB para calcular os valores de n_m dado $n(x)$.

A aproximação WKB reduz a solução do problema do autovalores dado pela equação (Eq. B.17a) e por condições de contorno nas superfícies do guia à solução da equação:

$$\int_0^{x_m} [n^2(x) - N_m^2]^{1/2} dx = \frac{4m-1}{8} \quad , \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (\text{Eq. B.19})$$

onde: x_m é definido por $n(x_m) = N_m \equiv n_{eff}^m$ e M é o numero de modos. Também temos que para $x_0 = 0$ então $N_0 = n(0)$, que é o índice na superfície.

Podemos fazer também:

$$\int_0^{x_{m+1}} [n^2(x) - N_{m+1}^2]^{1/2} dx = \frac{4m+3}{8} \quad , \quad m = 0, 1, 2, \dots, M-1 \quad (\text{Eq. B.20})$$

onde temos que para Modo 0: $x_1 \rightarrow N_1$, Modo 1: $x_2 \rightarrow N_2$,, Modo M-1: $x_M \rightarrow N_M$.

O método WKB inverso foi proposto primeiramente por White [I24], sendo então melhorado por Chiang [I25] e Hertel [I26]. A equação básica é (Eq. B.19). A idéia é construir o perfil do índice desde os índices efetivos medidos.

Segundo White [I24], para determinar $n(x)$, prosseguimos as escrever a equação (Eq. B.20) como uma soma das integrais:

$$\sum_{k=1}^{m+1} \int_{x_{k-1}}^{x_k} [n^2(x) - N_{m+1}^2]^{1/2} dx = \frac{4m+3}{8} \quad m = 0, 1, 2, \dots, M-1 \quad (\text{Eq. B.21})$$

Depois supus, que $n(x)$ é uma função linear de pedaços discretos, que conecta os valores medidos do N_m ; isto é,

$$n(x) \approx N_k + \frac{N_{k-1} - N_k}{x_k - x_{k-1}}(x_k - x) \quad , \quad x_{k-1} \leq x \leq x_k$$

então deixo que $n(x) + N_i$ seja substituído por um valor do ponto médio, isto é,

$$n(x) + N_i \approx \frac{N_{k-1} + N_k}{2} + N_i \quad , \quad x_{k-1} \leq x \leq x_k$$

Sendo assim, a solução para x_i é:

$$x_1 = \frac{9}{16} \left(\frac{N_0 + 3N_1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (N_0 - N_1)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. B.22a})$$

$$x_m = x_{m-1} + \left[\left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{N_{m-1} + 3N_m}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (N_{m-1} - N_m)^{-\frac{1}{2}} \right] \cdot \left\{ \left(\frac{4m-1}{8} \right) - \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{m-1} \left(\frac{N_{k-1} + N_k}{2} + N_m \right)^{\frac{1}{2}} \right.$$

$$\left. \cdot \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{N_{k-1} - N_k} \right) \cdot \left[(N_{k-1} - N_m)^{\frac{3}{2}} - (N_k - N_m)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \quad , \quad \text{para } m = 2, 3, \dots, M \quad (\text{Eq. B.22b})$$

Conseqüentemente, temos um algoritmo simples para calcular x_m baseado somente nos valores previamente determinados que começam com x_1 .

BIBLIOGRAFIA

11. Franz Urbach; Physical Review, 92, (1953), pp. 1324.
12. Bernard Bendow; Annual Review of Materials Science, 7, (1977), pp. 23-53.
13. Bernard Bendow, See-Chen Ying, Stanford P. Yukon; Physical Review B, Vol. 8, No. 4, (1973), pp. 1679-1689.
14. Immanuel L. Fabelinkii; Molecular Scattering of Light, Plenum Press, New York, 1968.
15. Benjamin Chu; Laser Light Scattering, academic Press, New York, 1974.
16. M. E. Lines; Annual Review of Materials Science, 16, (1986), pp. 113-135.
17. M. E. Lines; Journal of Applied Physics, Vol. 69, No. 10, (1991), pp. 6876-6884.
18. R. G. Gossink; Proceedings of the XIth International Congress on Glass, Prague, (1977), Vol. 2, pp 114-155.

- I9. News G. R. ;Second European Conference on optical Fibre Communication, Paris, (1976), pp 21-26.
- I10. News G. R., Pantelis P., Wilson J. L., Uffen R. W. J., Worthigton R. J.; Opto-Electr., 5, (1973), pp 289-296.
- I11. Ikeda Y., Yoshiyagawa M., Furuse Y.; Proceedings of the Xth International Congress on Glass, Kyoto, (1974), Vol. 6, pp 82-89.
- I12. Schultz P. C.; Journal of the American Ceramic Society, Vol. 57, (1974), pp 309-313.
- I13. A. Mori, K. Kobayashi, M. Yamada, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida and Y. Ohishi; Electronics Letters. Vol. 34, No. 9, (1998), pp. 887-888.
- I14. Y. Nishida, K. Fujiura, K. Hoshino, M. Shimizu, M. Yamada and Y. Ohishi; IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 11, No. 12, (1999), pp. 1596-1598.
- I15. Y. Yamada, F. Hanawa, T. Kitoh and T. Maruno; IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 4, No. 8, (1992), pp. 906-908.
- I16. H. M. Presby; Electronics Letters, Vol. 24, (1988), pp 1162-1163.
- I17. Leonard I. Schiff; Quantum Mechanics, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Third Edition, (1968), pp. 268-279.
- I18. Ramakant Srivastava, C. K. Kao, and Ramu V. Ramaswamy; Journal of Lightwave Technology, Vol. LT-5, No. 11, (1987), pp 1605-1609.
- I19. D. Marcuse; IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-9, No. 10, (1973), pp 1000-1006.
- I20. P. K. Tien, S. Riva-Sanseverino, R. J. Martin, A. A. Ballman and H. Brown; Applied Physics Letters, Vol. 24, No. 10, (1974), pp 503-506.
- I21. E. Conwell; Applied Physics Letters, Vol. 25, No. 1, (1974), pp 40-41.
- I22. A. Gedeon; Optics Communications, Vol. 12, No. 3, (1974), pp 329-332.
- I23. G. Benjamin Hocker and William K. Burns; IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-11, No. 6, (1975), pp 270-276.
- I24. J. M. White and P. F. Heidrich; Applied Optics, Vol. 15, No. 1, (1976), pp 151-155.
- I25. Kin Seng Chiang; Journal of Lightwave Technology, Vol. Lt-31, No. 2, (1985), pp 385-391.
- I26. P. Hertel and H. P. Menzler; Applied Physics B 44, (1987), pp 75-80.