



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FISICA GLEB WATAGHIN

*Departamento de Eletrônica Quântica
Laboratório de Novos Materiais Vítreos*

Dissertação de Mestrado
**Fabricação e Caracterização de Guias
de Onda para Amplificadores Ópticos
Curtos com Vidros Germano-Teluritos**

Autor: *Víctor Anthony García Rivera*

Orientador: Prof. Dr. *Luiz Carlos Barbosa*

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IF/USP)

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar (IFGW/UNICAMP)

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de
Mestre em Física

Campinas – SP
Agosto 2005

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

García Rivera, Victor Anthony
G165f **Fabricação e caracterização de guias de onda para
amplificadores ópticos curtos com vidros germano-
teluritos / Victor Anthony García Rivera. - Campinas,
SP : [s.n.], 2005.**

Orientador: Luiz Carlos Barbosa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1. Guias de ondas. 2. Troca iônica.
3. Amplificadores ópticos. 4. Fibras ópticas. 5. Fibras
ópticas – Juntas. I. Barbosa, Luiz Carlos. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Production and characterization of waveguides short for optical amplifiers with germane-tellurite glasses
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Wave guides
 2. Ion exchange
 3. Optical amplifiers
 4. Optical fibers
 5. Optical fibers - Joints
- **Área de concentração:** Física
- **Titulação:** Mestre em ciências
- **Banca examinadora:**
Prof. Luiz Carlos Barbosa
Prof. Walter Maigon Pontuschka
Prof. Carlos Lenz Cesar
- **Data da defesa:** 19.08.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado de VÍCTOR ANTHONY GARCÍA RIVERA – RA 027465 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19 / 08 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Luiz Carlos Barbosa

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

Walter Maigon Pontuschka

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka – IF/USP

Carlos Lenz Cesar

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar – DEQ/IFGW/UNICAMP

Com suporte financeiro do *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)* e *Centro de Pesquisa em Óptica Fotônica (CEPOF)*.

Dedicatória

*A minha mãe Lílíana Rivera de García,
por que sempre me ensina a viver para
servir, ela é para mi exemplo de bondade,
carinho, abnegação,... , obrigada mãe.*

*A meu pai Antonio García Acencio,
você me ensina a trabalhar
por meus sonhos, obrigado pai.*

*A Maritza Condori de Garcia,
minha eterna acompanhante,
nem o tempo nem a distância aplacara
o fogo de nosso amor.*

Agradecimientos

Agradezco especialmente a mi orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa, por la gran ayuda en la elaboración de este trabajo de tesis, discusiones para el enriquecimiento del trabajo, su gran incentivo en el desarrollo del proyecto, por su amistad y compañerismo durante todo este período.

A las personas responsables por el funcionamiento del Instituto que me dieron la oportunidad de poder continuar mis estudios profesionales en Física, aquí en Brasil, continuando así lo que fue iniciado en la Universidad Nacional Federico Villarreal.

Al Dr. Carlos Lenz Cesar por las sugerencias y críticas constructivas en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Oswaldo Luiz Alves, por la utilización de sus equipos en las medidas del espectro Raman y del microscopio electrónico de barradura en el análisis morfológico de mis muestras.

A los colegas de laboratorio Carmen Rosa Eyzaguirre, Enver Fernandez Chillce, Sergio Paulo, Gilberto Junior Jacob, y Eugenio Gonzales, por el auxilio en la solución de problemas en la utilización de los equipos y sugerencias para el desarrollo de la tesis.

A mi familia, ellos son las personas mas queridas, que siempre me apoyaron y nunca me dejaron solo estando tan distantes: mi mamá Liliana, mi papá Antonio, mi hermana Liliana y mis hermanos Andy y Keny.

A Maritza, por que ella me ayudo a seguir adelante, con su amor y cariño hoy puedo decir que soy lo que soy gracias a ella.

A mi tía Maria, que me ayudo a dar el primer paso en la realización de mi profesión.

A mis profesores de la Universidad Federico Villarreal: Jorge Benites, Juan Ávila, Rubén Bruna, Jorge Espichan y Arminda Tirado, los cuales me dieron el apoyo para llegar mis estudios de post-grado.

Al tecnico Julio Cesar, y a todos aquellos que de algún modo recibí apoyo técnico.

A mis grandes amigos e amigas del Perú, que me hacen reír, me divierten y me traen de regreso al mundo, gracias.

A mis colegas Ali García, Juan Medina y Segundo Nilo, personas muy especiales que siempre me ayudaron y apoyaron en los momentos difíciles.

A mis amigos: Carmen Eyzaguirre, Fernando Salazar y Wilbert Rios, por las conversaciones y consejos durante este tiempo.

Quiero reservar este espacio para agradecer a las personas que de alguna manera participaron de la elaboración de este trabajo de maestría.

A Dios, por concedernos dias de glória en esta vida.

Resumo

Neste trabalho de pesquisa, reporto a fabricação e caracterização de vidros germano-telurito para amplificadores ópticos curtos. Estes são fabricados em guias de onda planar e canal pela técnica de troca iônica e fibra em vidro, dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} cuja composição é: $75\text{TeO}_2 - 2\text{GeO}_2 - (10+x)\text{Na}_2\text{O} - (12-x)\text{ZnO} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%, onde $x=0, 2$ e 5). São preparados guias multimodos e monomodos, as profundidades dos guias podem ser controladas pela variação do tempo e da temperatura no processo da troca iônica. Com o vidro de maior índice de refração consegui fabricar fibra óptica (só núcleo) e solda com outro vidro de menor índice de refração, pela técnica de fibra em vidro.

A preparação dos vidros foi feita pela técnica convencional de fusão à temperatura de 750°C . Encontrou-se grande estabilidade térmica nos sistemas vítreos. Realizou-se as medidas de espectroscopia Raman, absorção, emissão e tempo de vida, onde se mostra a maior largura de banda de emissão dos vidros germano-teluritos dopados com íons Er^{3+} quando comparado com amplificadores comerciais feitos à base de vidros silicatos.

Os vidros já polidos passaram pelo processo de fotolitografia, durante a fabricação dos guias de ondas se empregou a técnica de troca iônica dos íons $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$, processo tomando por base a temperatura de início de cristalização T_g ; neste processo os vidros foram submergidos num banho de sais que continha $2\text{AgNaO}_3 - 49\text{NaNO}_3 - 49\text{KNO}_3$. Os índices efetivos dos modos foram medidos pela técnica de acoplamento por prisma com o equipamento Metricom. Foram determinados o perfil do índice de refração e os parâmetros da difusão: coeficiente de difusão efetiva D_e e a energia de ativação E_D .

Conseguiu-se fabricar guias de onda planar e canais monomodos e multimodos pela técnica de troca iônica em vidros germano-teluritos dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} .

Empregando a técnica de fibra em vidro, consegui fabricar um guia de onda. Método totalmente novo que consiste na solda de uma fibra óptica (núcleo) com um substrato de menor índice de refração que é a casca para esta fibra mediante esta técnica. Neste processo deve-se ter em conta a região de temperatura $T_g - T_x$, para evitar possíveis processos de cristalização no processo de solda da fibra óptica com o substrato.

Abstract

In this work the production and characterization of germane-tellurite glasses for small optical amplifiers are reported. These materials were applied in the manufacture of planar channel waveguide using the technique of ionic exchange in glasses and fiber on glass, doped with high concentrations of ions of Er^{3+} whose composition is: $75\text{TeO}_2 - 2\text{GeO}_2 - (10+x)\text{Na}_2\text{O} - (12-x)\text{ZnO} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%, $x = 0, 2 \text{ e } 5$). Multimode and monomode guides have been prepared, and the depths of the guide can be controlled for the time and the temperature variation in the process of the ionic exchange. With the glass of high refraction index, manufacture of the optic fiber (only nucleus), and welding this with another glass of smaller refraction index were carried out for the fiber technique on glass purpose.

The preparation of glasses was made by the conventional technique of fusing at the temperature of 750°C and glasses of great thermal stability were obtained characterization Raman, optical absorption, light emission and lifetime measurements were performed. The optical absorption of glasses doped tellurite with ions Er^{3+} has been considerably broader than those of the amplifiers of glass base silicate glasses.

The polishing of glasses was done using the photo-lithographical process during the construction of the waveguides. The technique of $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ion-exchange was applied near T_g and below T_x . In this process, the glasses have been submerged in a bath of melted $2\text{AgNaO}_3 - 49\text{NaNO}_3 - 49\text{KNO}_3$. The effective refraction index was measured by the coupled prism technique using the Metricom equipment. The refraction index profile and the diffusion parameters as the diffusion effective coefficient D_e and the energy of activation E_D were determined.

Planar monomode and multimode waveguide channel was manufactured using the ion-exchange technique in germane-tellurite glasses doped with high concentration of Er^{3+} ions.

A new method of glass fiber preparation is introduced and consists of the soldering of a fiber optic (nucleus) to a substrate of smaller refraction index. In this process the temperature region between T_g and T_x was avoided in order to prevent against any possible crystallization soldering process.

11⁽¹⁾ A balança sem precisão é abominação para o Senhor; mas o peso justo agrado ao Senhor.

19⁽⁸⁾ O que adquire a sabedoria é amigo de sua alma; o que guarda a sabedoria encontra um bem.

Bíblia – Livro de Sabedoria

Qualquer teoria física é sempre provisional, no sentido de que é só uma hipótese: nunca se pode provar definitivamente. Apesar de que os resultados dos experimentos concordem muitas ocasiões com a teoria, nunca podemos estar seguros de que a teoria na próxima experiência o resultado não vai a contradizer. Sem embargo pode-se rechaçar uma teoria em quanto se encontre uma única observação que contradiga sua predição. Como diz o filósofo da ciência Karl Popper, uma boa teoria está caracterizada pelo feito de predizer um grande número de resultados que em princípios podem ser refutados ou invalidado pela observação. Cada vez que se comprove um novo experimento que este de acordo com as predições, a teoria sobrevive e a confiança nela aumenta. Mas, pelo contrario realiza-se alguma vez uma nova observação que contradiga a teoria, temos que desistir ou mudar-la. Pelo menos, isto é o que se supõe que deve acontecer, embora você sempre pode questionar a competência da pessoa que realizou a observação.

Un homenaje a mi país.



*Yo también me llamo Perú
com P de patria
la E del ejemplo
la R de rifle
y la U de la unión*



*Ricas montañas
hermosas tierras
risueñas playas
es mi Perú.*

Del Perú, para el mundo.

LOS HERALDOS NEGROS

*Hay golpes en la vida, tan fuertes ... ¡Yo no sé!
Golpes como del odio de Dios; como si ante ellos,
la resaca de todo lo sufrido
se empozara en el alma... Yo no sé!*

*Son pocos; pero son... Abren zanjas oscuras
en el rostro más fiero y en el lomo más fuerte.
Serán tal vez los potros de bárbaros atilas;
o los heraldos negros que nos manda la Muerte.*

*Son las caídas hondas de los Cristos del alma,
de alguna fe adorable que el destino blasfema.
Esos golpes sangrientos son las crepitaciones
de algún pan que en la puerta del horno se nos quema.*

*Y el hombre... Pobre... pobre! Vuelve los ojos, como
cuando por sobre el hombro nos llama una palmada;
vuelve los ojos locos, y todo lo vivido
se empoza, como charco de culpa, en la mirada.*

Hay golpes en la vida, tan fuertes... Yo no sé!

Cesar Vallejo.

Índice

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Índice	xiv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Figuras	xxi
Lista de Símbolos	xxviii
§ Preliminar	1
1 Introdução	1
2 Objetivo dessa Disertação de Mestrado	7
3 Metodologia do Trabalho	8
§ Capítulo I	
<i>Conceitos Fundamentais</i>	
1.1 Introdução	11
1.2 Guia de Onda	11
1.2.1 Princípio de Operação de um Amplificador Óptico	12
1.2.2 Fabricação de um Guia de Onda	13
1.2.3 Amplificadores Ópticos	13
1.2.4 Princípios de Operação do Guia de Onda	14
1.2.4.1 Propagação dos Modos Normais segundo a Óptica Geométrica	15
1.2.4.2 Soluções das Equações de Maxwell para os Modos Normais do Guia	18
1.3 Óptica Integrada	23
1.4 Vidros e Material Hospedeiro	24
1.4.1 Vidros Teluritos	25
1.4.1.1 Propriedades dos Vidros Teluritos	28
1.5 Terras Raras – Érbio	29

1.5.1	Configuração Eletrônica $4f$	33
1.5.2	Níveis de Energia do Íon Er^{3+} e Transições Eletrônicas	35
1.5.2.1	Três Níveis de Energia	37
1.5.3	Concentração dos Íons de Er^{3+} no Material Hospedeiro	38
1.5.3.1	Relaxação Cruzada	38
1.5.3.2	Conversão Ascendente Cooperativa	39
1.5.3.3	Conversão Ascendente	40
1.5.4	Alargamento Homogêneo e Inomogêneo	43
1.5.5	Teoria Judd – Ofelt	46
1.5.5.1	Regras de Seleção das Transições Eletrônicas	47
1.5.5.2	Obtenção dos Parâmetros Ω	49
1.6	Troca Iônica	51
1.6.1	Equilíbrio e Equação de Difusão	52
1.6.2	Efeito de Mistura Alcalina	57
1.6.3	Solução da Equação de Difusão	58

§ Capítulo II

Parte Experimental

2.1	Introdução	67
2.2	Preparação das Amostras	68
2.2.1	Materiais e Composição	68
2.2.2	Técnica de Fusão	69
2.2.3	Tratamento Térmico	70
2.2.4	Polimento das Amostras	70
2.3	Caracterização das Amostras	72
2.3.1	Caracterização Térmica e Físicas	72
2.3.1.1	Análise Térmica Diferencial (DTA)	74
2.3.1.2	Análise Termo-Mecânica (TMA)	76
2.3.1.3	Densidade	78
2.3.2	Caracterização Óptica e Estrutural	78
2.3.2.1	Índice de Refração – Acoplamento por Prisma	79

2.3.2.2	Espectroscopia de Absorção	84
2.3.2.3	Espectroscopia de Emissão	85
2.3.2.4	Tempo de Vida da Luminescência	86
2.3.2.5	Secções Retas de Choque de Absorção e Emissão	87
2.3.2.6	Espectroscopia de Espalhamento Raman	89
2.4	Polarizabilidade dos Vidros Fabricados	89
2.5	Fotolitografia	91
2.6	Troca Iônica	92
2.6.1	Descrição do Equipamento Utilizado no Processo de Troca Iônico	93
2.6.2	Banho de Sais Fundidos	97
2.7	Caracterização de Guias de Onda Planar e Canal	98
2.7.1	Perfil de Índice de Refração e Profundidade do Guia	98
2.7.2	Espectro ASE	101
2.7.3	Feixe Eletromagnético no Guia de Onda Canal em 3D	103
2.7.4	Atenuação no Guia de Onda	103
2.7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	105
2.8	Método de Fibra sobre Vidro (FV)	106

§ Capítulo III

Resultados e Discussões

3.1	Introdução	111
3.2	Fabricação das Amostras	111
3.3	Caracterização Térmica e Física	112
3.3.1	Análise Térmica Diferencial (DTA)	113
3.3.2	Análise Termo-Mecânica (TMA)	116
3.3.3	Densidade	117
3.4	Caracterização Óptica e Estrutural	118
3.4.1	Índice de Refração	118
3.4.1.1	Polarizabilidade	123
3.4.2	Espectros de Absorção	124
3.4.2.1	Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt	125

3.4.3	Espectros de Emissão	133
3.4.4	Tempos de Vida e Eficiência Quântica	134
3.4.5	Secções Retas de Absorção e Emissão	138
3.4.6	Níveis Stark	142
3.4.7	Espectro Raman	148
3.5	Fotolitografia	149
3.6	Troca Iônica	150
3.7	A Escolha do Sistema Vítreo	152
3.8	Caracterização dos Guias de Onda Planar e Canal	152
3.8.1	Troca Iônica no Vidro TEGNAZO10	152
3.8.2	Modos de Propagação	154
3.8.3	Perfil do Índice de Refração e Profundidade do Filme	157
3.8.4	Coefficiente de Difusão e Energia de Ativação	159
3.8.5	Guia de Onda Canal	162
3.8.6	Espectro de Emissão Espontânea Amplificada (ASE) do Guia de Onda Canal	164
3.8.7	Um Feixe Eletromagnético no Guia de Onda em 3D	166
3.8.8	Atenuação no Guia de Onda	169
3.8.9	Espectro de Absorção do TEGNAZO10 com Troca Iônica, Parâmetros de Judd-Ofelt e Tempo de Vida de Luminescência Teórico e Experimental	171
3.8.10	Análise Estrutural da Troca Iônica pela Espectroscopia Raman	175
3.9	Fibra em Vidro (FV)	176
3.9.1	Espectro de Emissão Espontânea Amplificada (ASE) na Fibra Óptica	182

§ Capítulo IV

Conclusões e Perspectivas

4.1	Introdução	187
4.2	Conclusões	187
4.2.1	Fabricação dos Vidros TEGNAZO	187
4.2.2	Propriedades Térmicas	188
4.2.3	Caracterização Estrutural	189

4.2.4	Densidade, Índice de Refração Linear, Propriedades Ópticas Lineares e Polarizabilidade	189
4.2.5	Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt	190
4.2.6	Espectroscopia de Emissão	190
4.2.7	Estudos do Tempo de Vida e Eficiência Quântica	190
4.2.8	Guias de Onda Planares, Canais e Fibra sobre Vidro	191
4.3	Perspectivas Futuras	192

Lista de Tabelas

Capítulo I

Tabela 1.1	Comparação das propriedades de vidros selecionados. Adaptado.	30
Tabela 1.2	Propriedades das terras raras trivalentes que são utilizados em nosso grupo de pesquisa.	30
Tabela 1.3	Parâmetros relevantes para a troca iônica.	52

Capítulo II

Tabela 2.1	Concentrações dos componentes nos vidros TEGNAZO(10+X) (mol%).	68
Tabela 2.2	Curva padrão e informações obtidas pelas técnicas de Análise Térmica.	74
Tabela 2.3	Dados dos íons mais importantes na técnica da troca iônica.	90
Tabela 2.4	Parâmetros usados na Troca Iônica.	98

Capítulo III

Tabela 3.1	Eventos térmicos mais importantes dos vidros TEGNAZO.	116
Tabela 3.2	Eventos térmicos obtidos do TMA nos vidros TEGNAZO.	116
Tabela 3.3	Temperaturas limites dos vidros para a troca iônica e fibra em vidro.	117
Tabela 3.4	Densidade e concentrações do Er_2O_3 dos vidros TEGNAZO.	118
Tabela 3.5	Índice de refração, dos vidros TEGNAZO.	119
Tabela 3.6	Coefficientes de Sellmeier e parâmetros de S.H. Wemple.	122
Tabela 3.7	Número de Abbe, índice de refração não linear em $\lambda=1536$ nm e a polarizabilidade dos vidros TEGNAZO.	123
Tabela 3.8	Localização das bandas para o TEGNAZO10.	127
Tabela 3.9	Localização das bandas para o TEGNAZO12.	128
Tabela 3.10	Localização das bandas para o TEGNAZO15.	129
Tabela 3.11	TEGNAZO10.	130
Tabela 3.12	Cálculos dos parâmetros das amostras vítreas da teoria de Judd-Ofelt.	131

Tabela 3.13	Largura de banda dos vidros TEGNAZO.	134
Tabela 3.14	Tempo de vida dos vidros TEGNAZO, bombeado com um laser diodo de 980 nm, τ_{exp} (experimental) e a eficiência quântica η .	137
Tabela 3.15	Largura efetiva de linha e ganho por largura de banda de um amplificador óptico.	140
Tabela 3.16	Δn e o incremento do índice de refração e d a profundidade do guia.	158
Tabela 3.17	Coefficiente de difusão efetivo D_e , para diferentes temperaturas.	159
Tabela 3.18	Coefficiente de difusão e energia de ativação de vários sistemas vítreos usados para guias de onda .	162
Tabela 3.19	Largura de banda de emissão a -3 dB (metade da potência máxima da ASE), com laser de 980 nm de bombeio.	166
Tabela 3.20	Localização das bandas para o TEGNAZO10 com troca iônica.	173
Tabela 3.21	Cálculos dos parâmetros de teoria de Judd-Ofelt para o TEGNAZO10 com troca iônica.	173
Tabela 3.22	Parâmetros empregados para o puxamento de fibra óptica.	177

Lista de Figuras

Preliminar

- Figura 1. Organograma do planejamento de tese. 9

Capítulo I

- Figura 1.1 a) Guia de onda planar, b) Assimétrico e c) Simétrico. 12
- Figura 1.2 Guia de onda planar. O sistema é infinito nas direções y e z . 14
- Figura 1.3 Diferentes formas de propagação de um raio luminoso no guia de onda. (a) Modo de radiação, (b) Modo substrato e, (c) Modo guiado 16
- Figura 1.4 Solução gráfica da equação (1.18). 18
- Figura 1.5 Trajetória do feixe luminoso em função do número do modo. À direita estão representadas as distribuições relativas do campo elétrico nas diferentes regiões. 21
- Figura 1.6 k Vs. ω para vários modos m ; ω_m é a frequência de corte. 23
- Figura 1.7 Tipos de estrutura em vidros teluritos com números de coordenação (a) TeO_4 . (b) TeO_{3+1} . (c) TeO_3 , respectivamente. 25
- Figura 1.8 Modificação do vidro TeO_2 por adição de um óxido M_2O . 27
- Figura 1.9 Estrutura do α - TeO_2 . 27
- Figura 1.10 Classificação das unidades estruturais, para o vidro telurito, do tipo: TeO_3 (A), TeO_{3+1} (B), e TeO_4 (C). 28
- Figura 1.11 Níveis de energia dos íons trivalentes das terras raras. 31
- Figura 1.12 Faixa espectral das terras raras, em lasers de fibra óptica. 33
- Figura 1.13 Níveis do íon Er^{3+} desdobrados por varias interações. 34
- Figura 1.14 Níveis de Energia do íon Er^{3+} , (a) Separação dos níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ em sub-níveis Stark, e (b) Níveis do íon de Érbio sem o potencial cristalino. 36
- Figura 1.15 Esquema do processo de relaxação cruzada. 39
- Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente 40

- Figura 1.16 cooperativa com o processo de transferência de energia. 41
- Figura 1.17 Esquema de absorção do estado excitado. 41
- Figura 1.18 Esquema do processo de transferência de energia. $E_{i'}$ e E_i 41
correspondem às energias dos níveis i' e i , respectivamente onde i', i
 $= 2$ ou 3
- Figura 1.19 Diagrama dos Níveis de Energia dos íons de Er^{3+} com conversão 42
ascendente cooperativa indicado por retas tracejadas, transferência de
energia.
- Figura 1.20 Diagrama esquemático mostrando detalhes da estrutura dos níveis de 45
energia dos íons de Er^{3+} que envolvem desdobramento Stark,
alargamento homogêneo e inomogêneo.
- Figura 1.21 Comprimentos de ondas característicos para a fluorescência dos íons 46
de Er^{3+} (transições de radiação ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) para uma matriz vítrea
 $Al_2O_3-SiO_2$ (a) Composição espectral da fluorescência a temperatura
ambiente para esta matriz vítrea. (b) Níveis Stark e as
correspondentes transições da fluorescência.
- Figura 1.22 Representação esquemática da troca iônica e perfil do índice de 52
refração no guia de onda. O gráfico n Vs. X (μm) mostra o perfil do
índice de refração no vidro KF-3 a uma temperatura constante de 300
 $^{\circ}C$ e três tempos diferentes, onde se mostra o coeficiente de difusão
 D para este vidro.
- Figura 1.23 Nesta figura podemos observar o fluxo dos íons de Ag^+ e Na^+ na 54
interface com um campo elétrico E que deve manter as condições de
neutralidade elétrica de difusão, onde F_m é a força motriz.
- Figura 1.24 Mudança do Δn do vidro e a concentração de prata na superfície 57
 \bar{N}_{Ag^+} com as concentrações dos sais fundidos N_{Ag^+} .
- Figura 1.25 Mudança do índice de refração com respeito à profundidade do guia. 61

Capítulo II

Figura 2.1	a) Esquema do forno horizontal, com que realizei a fusão dos vidros.	69
Figura 2.1	b) Gradiente de temperatura do forno horizontal.	70
Figura 2.2	a) Base para o vidro. b) Anel que serve para evitar que o vidro fique torto durante o processo de polimento. c) A peça tal como fica para o trabalho do polimento.	71
Figura 2.3	“Shadow photographic”, de uma amostra com riscos.	72
Figura 2.4	Representação esquemática de uma curva de DTA.	75
Figura 2.5	a) Equipe do DTA-50 fornecido pela Shimadzu e, b) Sistema básico do funcionamento do DTA.	76
Figura 2.6	a) Equipe de TMA, b) Representação esquemática da técnica de TMA e, c) Curva característica do equipamento.	77
Figura 2.7	a) Representação esquemática da seção transversal de um acoplamento por prisma e b) Curva característica neste equipamento.	79
Figura 2.8	Diagrama da montagem utilizada para a realização da medida de fotoluminescência.	85
Figura 2.9	Diagrama dos equipamentos utilizados para a medição do tempo de vida.	87
Figura 2.10	Processo de fotoligraia nos vidros teluritos.	92
Figura 2.11	a) Diagrama esquemático do processo de troca iônica. b) Equipamento utilizado para o processo de troca iônica.	93
Figura 2.12	Equipamentos utilizados para o processo de troca iônica.	94
Figura 2.13	Localização dos termopares para o controle da temperatura no forno vertical.	95
Figura 2.14	Sistema de controle da temperatura, velocidade e potência do forno, para o processo de troca iônico.	96
Figura 2.15	Porta-amostra e a localização da amostra.	96
Figura 2.16	Acima vemos as medições dos perfis de índice no guia de onda e em baixo vemos a saída no software do equipamento Metricom Coupler.	99

Figura 2.17	Medida do índice de refração e espessura do guia com o Metricom Coupler.	100
Figura 2.18	Arranjo experimental para a medida do Espectro de Emissão Espontânea Amplificada.	102
Figura 2.19	Janelas do software Beam Profiler version 2.82. a) Seleção da área de interesse para analisar. b) Imagem da área selecionada em 2D e 3D.	104
Figura 2.20	Arranjo experimental para a medida de atenuação no guia de onda.	105
Figura 2.21	Microfotografia ESEM, de FOG, o substrato tem: 65TeO ₂ -10Na ₂ O-25ZnF ₂ mol. % e a fibra: 70TeO ₂ -10Na ₂ O-20ZnF ₂ mol. %.	106
Figura 2.22	Arranjo experimental para o processo de “FV”.	107

Capítulo III

Figura 3.1	Foto dos vidros, depois da fusão, a esquerda, sem O ₂ e a direita, com O ₂ .	112
Figura 3.2	Termograma do vidro TEGNAZO10.	114
Figura 3.3	Termograma do vidro TEGNAZO12.	114
Figura 3.4	Termograma do vidro TEGNAZO15.	115
Figura 3.5	Curvas dilatométricas obtidos do TMA dos vidros TEGNAZO.	117
Figura 3.6	a) Índice de refração em função da concentração de Er ₂ O ₃ para três comprimentos de onda 633, 1305 e 1536 nm e b) Densidade Vs. Concentração de Er ₂ O ₃ .	120
Figura 3.7	Dispersão do índice de refração para os sistemas vítreos TEGNAZO segundo o modelo de Sellmeier.	121
Figura 3.8	Polarizabilidade vs. densidade dos vidros TEGNAZO.	124
Figura 3.9	Espectro de absorção dos vidros TEGNAZO, no visível e infravermelho próximo.	125
Figura 3.10	Curva de absorção das amostras dos vidros TEGNAZO dopadas com íons de Er ³⁺ .	126
Figura 3.11	Variação das intensidades dos parâmetros de Judd-Ofelt com as concentrações do Er ³⁺ presente nas matrizes vítreas.	132
Figura 3.12	Fotoluminescência dos vidros TEGNAZO, na banda C.	135

Figura 3.13	(a) Gráficos obtidos do experimento. (b) Ajuste da curva mostrada em (a) feito com base em uma função de decaimento exponencial.	136
Figura 3.14	Tempos de vida e eficiência quântica.	139
Figura 3.15	Secções retas de choque de absorção e emissão dos vidros TEGNAZO.	141
Figura 3.16	Espectroscopia de emissão e absorção, identificação dos diferentes níveis Stark no vidro TEGNAZO10.	143
Figura 3.17	Espectroscopia de emissão e absorção, identificação dos diferentes níveis Stark no vidro TEGNAZO12.	144
Figura 3.18	Espectroscopia de emissão e absorção, identificação dos diferentes níveis Stark no vidro TEGNAZO15.	145
Figura 3.19	Diagrama da energia que mostra os componentes Stark: da absorção à esquerda e emissão (à direita) dos vidros TEGNAZO.	146
Figura 3.20	Dependências da intensidade da deconvolução das bandas observadas no espectro de absorção nos vidros TEGNAZO.	147
Figura 3.21	Dependências da intensidade da deconvolução das bandas observadas no espectro de emissão nos vidros TEGNAZO.	147
Figura 3.22	Espectroscopia Raman dos TEGNAZO.	148
Figura 3.23	Vidro após processo de fotolitografia, a) Fotomicrografia. b) Tamanho normal das amostras.	150
Figura 3.24	Superfície do vidro TEGNAZO10, onde podemos ver a deformação à simples vista do vidro.	151
Figura 3.25	a). Vidro TEGNAZO10 polido sem troca iônica. b) Vidro TEGNAZO10 com troca iônica, $t = 6$ h a $T = 260$ °C.	153
Figura 3.26	Modos de propagação no TEGNAZO10, no comprimento de onda de 1536,4 nm.	155
Figura 3.27	Ilustrações da natureza ondulatória dos distintos componentes E_y^+ , H_x^+ e H_z^+ , que forma o modo TE_{10} . Na parte inferior, um gráfico do fluxo composto, todos para um tempo $t=0$.	156
Figura 3.28	Modos observados no guia de onda, nos comprimentos de onda indicados.	157

Figura 3.29	Perfil do índice de refração para o TEGNAZO10.	158
Figura 3.30	Profundidade efetiva a diferentes temperaturas e tempos de difusão.	160
Figura 3.31	Relação entre $\ln(D_e)$ o inverso da temperatura de difusão.	161
Figura 3.32	Fotomicrografia do guia de onda depois da troca iônica (6 h, com 280 °C).	163
Figura 3.33	Fotomicrografias do acoplamento direto de uma fibra óptica qualquer com o guia de onda canal guiando luz com comprimento de onda de ~632 nm, ao longo do guia.	163
Figura 3.34	Guia de onda canal, com $T = 280$ °C em um tempo de 6 h, feixe laser de 980 nm com uma potência de 120 mW, comprimento do guia de 17 mm.	165
Figura 3.35	Espectro ASE do guia de onda canal com 6 h a uma temperatura de 280 °C.	166
Figura 3.36	Guiamento da luz pelos canais do guia de onda.	167
Figura 3.37	Picos de intensidade no guia de onda canal, acoplado com laser HeNe de 632 nm.	167
Figura 3.38	Utilizando as ferramentas do software, nesta oportunidade, a análise em um canal.	168
Figura 3.39	Observamos o feixe dentro do guia de onda em 2D.	169
Figura 3.40	Imagem em 3D do guiamento do feixe laser ~ 632 nm, no canal.	170
Figura 3.41	Perdas no guia de onda por atenuação, nos diferentes comprimentos de onda.	171
Figura 3.42	Espectro de absorção do vidro TEGNAZO10 com e sem troca iônica.	172
Figura 3.43	Barras comparativas dos coeficientes de Judd-Ofelt para o TEGNAZO10 com troca e sem troca iônica.	174
Figura 3.44	Espectros Raman no vidro TEGNAZO10 com troca iônica ($t = 6$ h e $T = 280$ °C) e sem troca iônica.	176
Figura 3.45	Fibra óptica fabrica com o vidro TEGNAZO10.	177
Figura 3.46	a) Janela do software do equipamento do TMA. b) Resultado obtido do software para o respectivo programa inserido no software.	178
	Fotografias do guia de onda canal por FV guiando um feixe laser de	179

Figura 3.47	632 nm. Dimensões do guia em FV 5x5 mm ² .	
Figura 3.48	Microfotografias do guia de onda canal por FV.	180
Figura 3.49	Fibra do vidro TEGNAZO10 após do processo de soldagem “ <i>fibra em vidro</i> ” com o substrato TEGNAZO12.	181
Figura 3.50	Dano superficial da fibra devido à pressão da plaqueta de alumínio, no processo de “ <i>fibra em vidro</i> ”.	181
Figura 3.51	Espectro ASE da Fibra óptica, fabricada no vidro TEGNAZO10.	182

Lista de Símbolos

T_g : temperatura de transição vítrea.

T_f : temperatura de fusão.

n : índice de refração.

n_2 : índice de refração não 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 : velocidade da luz.

C : concentração de íons.

a : atividade termodinâmica.

γ : coeficiente da atividade termodinâmica.

α : coeficiente de expansão térmica.

Ω : energia de interação.

Ω_q : coeficientes de Judd-Ofelt.

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”.

FWHM: máxima largura de banda.

DTA: análise térmica diferencial.

TMA: análise termo-mecânica.

FV: fibra sobre vidro.

OI: óptica integrada.

PRELIMINAR

Espera-se que um cientista conheça completa e perfeitamente um dado assunto, e, portanto normalmente não escreva sobre algo que não domine. Isto é considerado um “compromisso nobre”. Para o presente propósito, eu renuncio a “nobreza”, se é que existe alguma, e me libero deste compromisso.

Schrodinger

1 Introdução

O rápido crescimento do setor de telecomunicações vem exigindo das redes de comunicações ópticas novos esquemas que permitam a transmissão de sinais a taxas cada vez mais elevadas. Para sustentar a expansão das telecomunicações ópticas, têm sido desenvolvidos vários métodos e técnicas de investigação que conduziram a uma nova área da física, denominada fotônica. O desenvolvimento desta área é de tal ordem que, sobretudo no domínio da transmissão de informação à longa distância, quer transoceânica, quer terrestre, a fotônica tem vindo a substituir quase completamente a eletrônica.

Mas este avanço tecnológico alcançou grande êxito quando se conseguiu substituir um dos dispositivos básicos em telecomunicações: as repetidoras.

Quando o sinal é transmitido por uma fibra óptica, é atenuado até alcançar os níveis mínimos de potência permitidos. Inicialmente esse sinal era trocado por um sinal elétrico mediante um receptor, posteriormente se amplificava e se regenerava, mediante dispositivos eletrônicos e finalmente convertia-se em sinal óptico e voltava-se a introduzir na fibra óptica.

Este método apresentava um importante inconveniente para as redes ópticas. Primeiro era muito complexo, e segundo não apresentava transparência a métodos de codificações, o que fazia que o instrumental eletrônico que fora instalado nos repetidores devia ser trocado quando a codificação dos sinais mudava.

Portanto, este método apresentava importante inconveniente e excessiva complexidade, que significava que o instrumental eletrônico a instalar nos repetidores devia ser mudado a um certo período de tempo. Além de que a capacidade das redes de fibras ópticas era limitada pela velocidade destes dispositivos eletrônicos utilizados para a regeneração em estações repetidoras e para o processamento de sinais nos entroncamentos e servidoras.

A solução foi a substituição dos dispositivos eletrônicos por elementos puramente ópticos, o que permitiu um aumento considerável na taxa de transmissão e da velocidade de processamento.

Os sistemas totalmente ópticos podem operar com baixíssima dissipação de energia, ter interfaces com perdas de inserção mínimas, ser integrados facilmente em dimensões microscópicas que simplificam a arquitetura dos sistemas [1].

Estes dispositivos eliminaram a complexidade e o custo dos repetidores. Em outras palavras, todo o processo de conversão opto-elétrica, regeneração do sinal e nova conversão elétrico-óptica pode ser evitado pela simples utilização do novo dispositivo.

Assim o amplificador óptico viabilizou a aplicação de técnicas de multiplexação a sistemas ópticos, garantindo uma utilização mais dinâmica da largura de banda de transmissão da fibra óptica, sem a necessidade de tecnologias extremamente complexas, obtendo-se assim uma alta transparência nos sinais transmitidos.

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

manipulado, fazendo-se o processamento do sinal, mas requer componente óptico como prismas, lentes, espelhos, moduladores eletro-ópticos e detectores.

Todos estes componentes requerem equipamentos que ocupam muito espaço, e são expostos às vibrações das montagens, que é um problema importante em óptica. Por estas razões se introduziu a idéia de Óptica Integrada OI [2], onde se trata de dar um novo conceito à *condução da luz através de dispositivos e componentes de dimensões pequenas*.

Nos últimos anos a óptica integrada vem desenvolvendo-se rapidamente. A função óptica de um componente OI é principalmente determinada pelo material do substrato [2]. Três categorias de componentes OI podem ser classificadas:

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

A óptica integrada inicia-se como uma linha de pesquisa aplicada ao final dos anos 60. Inicialmente, a intenção foi desenvolver dispositivo óptico de maneira análoga aos circuitos integrados da eletrônica convencional. Mas, na atualidade os avanços da óptica integrada constituem a base de uma nova geração de dispositivos optoeletrônicos que substituirão em curto prazo a tecnologia de semicondutores, por suas diversas vantagens, como a velocidade de reposta.

O maior problema que enfrenta hoje a óptica integrada é fabricar dispositivos multifuncionais para o processamento, armazenamento de dados e transmissão de informação na faixa das telecomunicações ópticas. Estes componentes devem operar independentemente do sistema a acoplar e com as fibras ópticas. Os guias de onda planar e canal representam alguns dos principais componentes da óptica integrada.

Devido à sua importância a discussão estará centrada na fabricação de guias de onda para amplificadores ópticos. Portanto, dois são os tipos de amplificadores ópticos. Um deles é o amplificador óptico semiconductor (*semiconductor optical amplifier* - SOA). O outro é o amplificador óptico de fibra óptica dopada com Érbio (*erbium - doped fiber amplifier* -

EDFA).

Os principais materiais para a fabricação dos amplificadores ópticos são por excelência os vidros silicatos e teluritos. Os vidros silicatos baseados em matrizes de quartzo estão “*dominando*” atualmente o uso destas na fabricação comercial de fibras e amplificadores ópticos para as comunicações ópticas, devido às suas excelentes propriedades e facilidades de fabricação, grande estabilidade química e alta transparência óptica.

Por sua vez, os vidros silicatos apresentam alta energia de fônons, além de possuir baixa solubilidade para os íons de terras raras. A posição da máxima energia de fônons é importante, porque a relaxação devido a processos de multi-fônons dos íons terras raras num vidro depende da máxima energia de fônons do vidro hospedeiro. A transição desta energia não é menor que 1150 cm^{-1} a qual não é favorável para a oscilação laser ou amplificação óptica, pois diminui a eficiência quântica dos íons de Érbio contidos na matriz vítrea. Para resolver este problema se estudaram diferentes tipos de vidros tais como fluoretos ($400 - 500 \text{ cm}^{-1}$), calcogenetos ($300 - 400 \text{ cm}^{-1}$), os quais apresentam baixa energia de fônons, mas não são matrizes para as aplicações desejadas nesta área.

Em vista destes fatos e devido à sua importância, os vidros teluritos apresentam média energia de fônons ($600 - 800 \text{ cm}^{-1}$), capaz de poder suprimir as transições não radiativas.

Seguindo esta análise, os vidros teluritos apresentam uma grande largura de banda de emissão quando dopados com íons de terras raras, o que é traduzido nas elevadas secções retas de choques de emissão e absorção quando se compara com os demais vidros descritos acima. Por exemplo, o silicato apresenta uma largura de banda em média de 40 nm na região de $\sim 1550 \text{ nm}$.

Os vidros teluritos apresentam alta durabilidade química e estabilidade térmica, e alta solubilidade com os íons de terras raras, motivo pelo qual estes vidros tornam-se um material atrativo para as aplicações na OI.

Na fabricação de dispositivos de OI, várias técnicas são empregadas para obter diversos componentes ópticos; uma técnica muito comum utilizada é a troca iônica. Isto se realiza com a finalidade de aumentar o índice de refração em uma determinada região.

Para a fabricação de guias de ondas para amplificadores ópticos [3], os vidros teluritos são excelentes candidatos para dopar com altas concentrações de íons de terras raras,

acrescentando a eficiência do guia de onda para obter amplificação óptica na faixa das telecomunicações ópticas (1300 - 1600 nm).

Os amplificadores puramente ópticos são aqueles que amplificam exclusivamente as radiações luminosas, na forma de fótons. Os amplificadores puramente ópticos ou, simplesmente amplificadores ópticos (AO), são considerados entre os componentes mais importantes de um sistema de telecomunicações ópticas. Sua finalidade básica é a de promover a amplificação dos sinais ópticos, de forma transparente, independente do tipo de modulação ou protocolo utilizado.

Portanto, com o uso dos AO's, um sinal óptico poderá ser transmitido a distâncias muito maiores, sem necessidade de regeneradores.

As primeiras publicações sobre amplificadores a fibra dopada com érbio datam do final do ano de 1987, embora a pesquisa de fibra dopada tenha iniciado em 1964, demandando um bom tempo até que a fabricação e caracterização de fibras com baixas perdas fosse dominada.

Os amplificadores ópticos curtos são construídos em pequenos comprimentos (1 a 5 cm) dopadas com um elemento de terra-rara, mais especificamente, íons de érbio (Er^{3+}) para a região de 1,55 μm . Esta dopagem permite que ocorra o processo de inversão de população de forma semelhante ao laser, ainda o “bombeio” de elétrons para níveis de maior energia não é feito por injeção de corrente e sim por absorção de fótons. A concentração de érbio e a escolha de aditivos são muito importantes para o desempenho do amplificador óptico curto.

Determinar o funcionamento de um guia de onda amplificado dopado com Érbio consiste em conhecer as propriedades ópticas destes, como por exemplo: devido à pequena seção reta de choque da absorção óptica, são requeridos grandes fluxos de bombeio para poder obter inversão de população. Para guia de onda curto com alto índice de refração, este fluxo pode ser obtido com relativa baixa potência de bombeio. Devido à pequena seção reta de choque de emissão do Érbio em $\sim 1,54 \mu\text{m}$, são requeridas altas concentrações de íons de Érbio da ordem de $10^{19} - 10^{20} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$ obtendo-se assim apreciável ganho no guia de onda curto.

Altas concentrações de íons de Érbio representam um sério problema levando-nos a processos indesejáveis tais como: conversão ascendente cooperativa, relaxação cruzada, os

quais produzem transições não radiativas e diminui a população ativa para o processo de amplificação do guia de onda.

Portanto, alta concentração de íons de Er^{3+} é um importante efeito limite no processo de fabricação de guias de onda para amplificadores ópticos. Entretanto, isso também vai depender do tipo de matriz hospedeira para os íons de Er^{3+} , devido, por exemplo, aos coeficientes da conversão cooperativa ascendente que vão depender desta matriz, da constante dielétrica da matriz e da energia máxima do fônon, assim como da distribuição microscópica do íon de Er^{3+} na matriz hospedeira, o qual já foi discutido acima.

Historicamente, os amplificadores ópticos chegaram ao mercado em 1989. ***"Foi um sucesso tremendo que revolucionou as telecomunicações"***. Esta geração de amplificadores trouxe um aumento de quatro mil vezes a capacidade do sistema 3R (*"regeneration, reshaping and retiming"* ou regeneração, reformação e recronometragem): podendo ter de um gigabit, para 4 terabits, mas só no laboratório com sistemas ideais.

O Amplificador de Fibra Óptica Dopada com Érbio registrou um recorde na transferência de tecnologia do laboratório de pesquisa para a sociedade. Em 1986, foram concluídos os estudos científicos, nos Estados Unidos e em três anos, já era comercializado. ***"Depois do Érbio, o investimento em tecnologia nessa área foi enorme"***.

O amplificador a fibra óptica dopada com Érbio respondia à demanda crescente do mercado de telecomunicações causada pela chegada da internet, na metade dos anos 1989. Além de ser ópticos e não eletrônicos, os amplificadores a Érbio são transparentes à taxa de transmissão em bit/s e atendem a todos os protocolos de comunicação (SONET → *"Synchronous Optical NETWORK"* ou Redes Ópticas Sincronizadas, SDH → *"Synchronous Digital Hierarchy"* ou Hierarquia Digital de Sincronização, ATM → *"Asynchronous Transfer Mode"* ou Modo de Transferência Assíncrono).

O padrão SDH, é usado para a telefonia; já para vídeo, o melhor protocolo é o ATM, Modo de Transferência Assíncrono; a internet, no entanto, exige outro padrão.

O 3R por sua vez era opaco ao protocolo: "não adianta colocar os bits em formato Sonet num circuito que não é para Sonet. É como colocar sinal de telefone num aparelho de televisão, ele não vai entender". Outra desvantagem do sistema 3R era o aumento do volume de bits nas transmissões.

Por exemplo, se você tinha um sistema que era projetado para 155 Mb/s, se a operadora ganhasse mais clientes e precisasse aumentar para 622Mb/s, necessitaria trocar não apenas transmissor e receptor, mas todos os amplificadores 3R instalados no percurso.

Além de amplificar qualquer padrão, o Érbio possibilitou a amplificação de vários sinais na mesma fibra óptica ou guia de onda canal. Isto é, ao invés de utilizar um cabo de fibra óptica ou um guia de onda canal para ligar cada laser, possibilita que se liguem vários sinais em uma mesma fibra óptica ou guia de onda canal, uma característica muito importante nas telecomunicações, já que permite uma maior transmissão de sinais.

Apesar do impressionante horizonte de aplicações que a óptica já nos oferece hoje, é, contudo, no âmbito da manipulação da informação, que a luz tem atualmente um impacto maior na nossa sociedade. De fato, assistiu-se nas duas últimas décadas a uma profunda transformação neste campo, tendo as chamadas telecomunicações ópticas modificado de forma radical as concepções sobre geração, manipulação e distribuição de informação.

Um guia de onda é uma região de um substrato em que o índice de refração é maior do que em outra, de tal modo que a luz (ou uma onda eletromagnética), possa ser confinada e transmitida através de um determinado caminho, por onde podemos conduzi-la.

No campo das telecomunicações ópticas, os guias ópticos planar ou canal estão ganhando destaque cada vez maior, devido à necessidade de miniaturização dos sistemas, transmissão de informações e amplificação de sinais cada vez mais rápida. Assim, os guias planares favorecem a integralização reunindo os requisitos necessários dos atuais sistemas de telecomunicações.

2 Objetivo dessa Disertação de Mestrado

Este trabalho de tese está orientado à fabricação, análise e caracterização de guias de onda para amplificadores ópticos curtos baseados em vidros germano-teluritos dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} e com grande largura de banda na janela das telecomunicações ópticas, mediante a técnica de troca iônica $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$. Também obter guia de onda pelo método de “*Fiber on Glass (FOG)*”, fibra sobre vidro (FV), um novo conceito de obter guia de onda, mediante a junção de uma fibra óptica com um substrato de vidro, desenvolvida por T. M. Benson et al [4].

Assim, meu objetivo principal é a fabricação e caracterização de guias de onda para amplificadores ópticos curtos baseados em vidros germano-teluritos. As guias de ondas planares e canais serão fabricadas pela técnica de troca iônica com grande largura de banda, com altas concentrações de íons de Er^{3+} para dispositivos de amplificadores ópticos em sistemas com OI, além de guias de onda pela técnica de *FV*.

3 Metodologia do Trabalho

No capítulo I, procuro ilustrar a parte teórica relacionada aos guias de onda, princípio de operação, fabricação, principais características dos vidros teluritos assim como a transição mais importante do íon Er^{3+} . Finalmente, dou início ao processo de troca iônica.

No capítulo II, descrevo a parte relacionada com a fabricação dos vidros empregados para este trabalho de tese, processo de troca iônica e método de fibra em vidro. Também se apresentam informações sobre os métodos de caracterização utilizados.

No capítulo III, descrevo os resultados e as discussões pertinentes à fabricação dos vidros, caracterizações, fabricação de guias de onda planares e canais por troca iônica e pelo processo de *FV*, perfil de índice de refração, energia de ativação e coeficiente de difusão.

Por último, no capítulo IV, apresento as conclusões extraídas desta pesquisa e as perspectivas futuras de aplicação desta linha de investigação.

Para uma melhor visualização da metodologia empregada, na figura 1 mostro o organograma, no qual esquematizo estrategicamente o trabalho de pesquisa tal como foi executado durante o seu transcorrer.

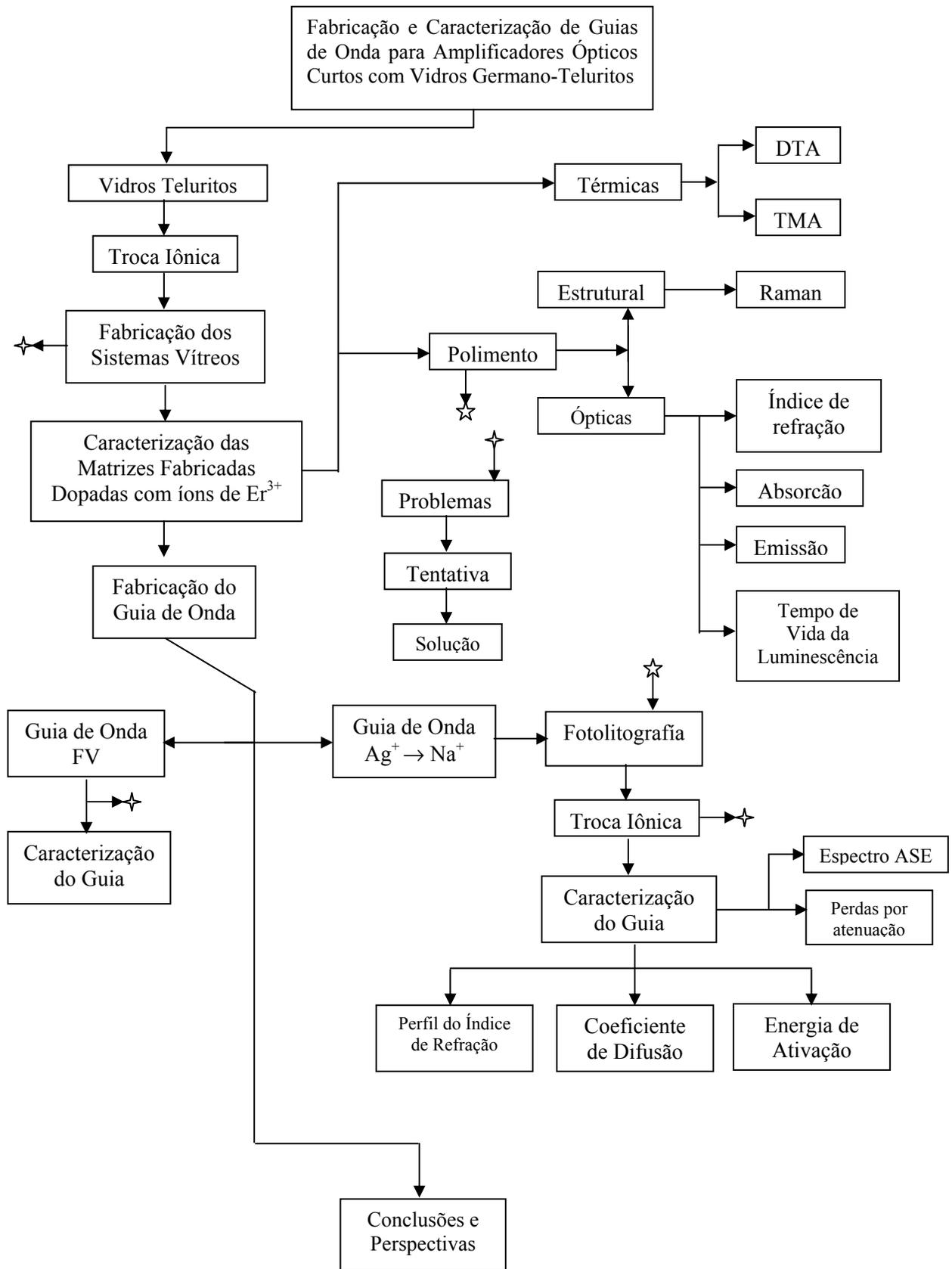


Figura 1. Organograma do planejamento da tese.

Bibliografia

- [1] N. V. Nikoronov and G. T. Petrovskii, *Glass Physics and Chemistry*, vol. 25, No. 1, 16-55 (1999).
- [2] Miller, S. E., “Integrated Optics: An Introduction”, *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 48, 2059-2068 (1969).
- [3] Matsuda N., *Talanta* 65 (5), 1065 (2005).
- [4] T.M. Benson, A. Vukovic, P. Sewell, Y. Zhang, D. Zhang, M.D. O’Donnell, *ICTON 2004 IEEE*, Th.B.1.

Capítulo I

Conceitos Fundamentais

1.1 Introdução

“O que é, afinal, pensar...”

Albert Einstein

1.2 Guia de Onda

Um guia de onda é uma região de um substrato em que o índice de refração é maior do que em outra, de tal modo que a luz (ou uma onda eletromagnética), possa ser confinada e transmitida através de um determinado caminho, por onde podemos conduzi-la.

Com esta definição, posso dizer que temos os seguintes guias de onda:

- Fibra Óptica.
- Guia de Onda Planar ou Canal.

Existem na prática numerosas estruturas que podem ser chamadas guias de onda, já que estas são empregadas para transmitir ondas eletromagnéticas de ponto a ponto de uma forma eficiente e transparente.

No campo das telecomunicações ópticas, os guias ópticos planar ou canal estão ganhando destaque cada vez maior, devido à necessidade de miniaturização dos sistemas, transmissão de informações e amplificação de sinais cada vez mais rápida. Assim, os guias planares favorecem a integralização reunindo os requisitos necessários dos atuais sistemas de telecomunicações. Dependendo das configurações do guia temos três tipos de guias: 1)

planar: canal que se divide em dois: 2) guias de onda assimétricas e 3) guias de onda simétricas.

Um guia de onda planar tem dois meios no qual um deles é o substrato que tem um índice de refração menor que a parte do guia (filme), a outra parte é o ar com índice de refração menor que do filme.

Um guia de onda canal assimétrico tem o substrato com índice de refração menor do que a do guia canal e o outro meio é o ar.

Um guia de onda canal simétrico tem o guia canal enterrado dentro do substrato de tal modo que o canal esta dentro de um meio com índice de refração menor. A figura 1.1 mostra os guias de onda descritos acima.

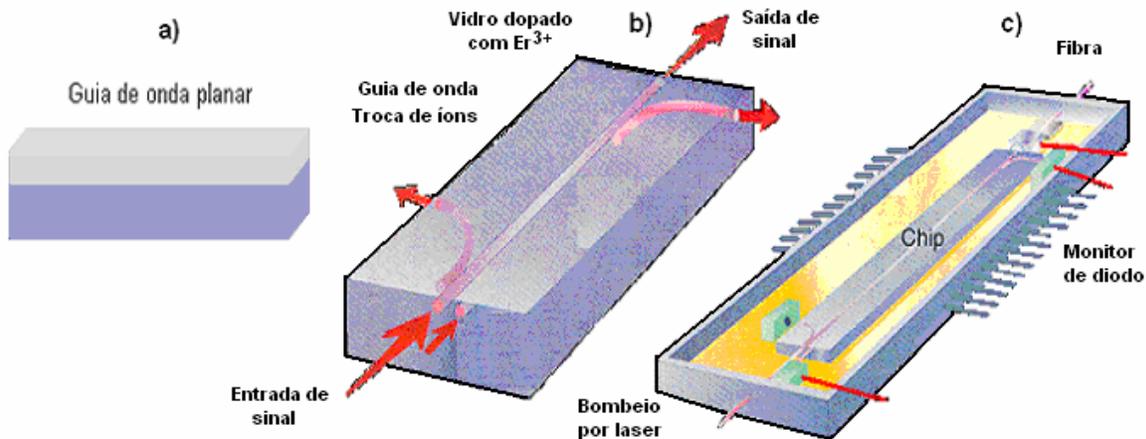


Figura 1.1. a) Guia de onda planar, b) Assimétrico e c) Simétrico [1].

1.2.1 Princípio de Operação de um Amplificador Óptico

Na maioria dos materiais utilizados nas telecomunicações ópticas, os íons de terras raras são aproveitados para dopar ou co-dopar diferentes componentes hospedeiros, devido ao fato de existir emissões situadas na janela das telecomunicações ópticas.

Um exemplo disto é o íon de Érbio com carga 3+ → Er³⁺. A transição do primeiro estado excitado ⁴I_{13/2} ao estado inicial ⁴I_{15/2} ocorre em um comprimento de onda de ~1.54 μm, cujo detalhe está descrito na secção 1.5. Esta emissão é praticamente independente da matriz hospedeira utilizada para o Er³⁺. A explicação se deve que o Er³⁺ tem o nível 4f protegido de seus vizinhos pelas blindagens das camadas 5s pela camada 5p totalmente cheia.

1.2.2 Fabricação de um Guia de Onda

Atualmente a tecnologia de fabricação de componentes passivos e ativos como os guias de onda planar e canal para amplificadores ópticos, divisores e multiplexadores ou dispositivos baseados nesta tecnologia estão disponíveis comercialmente.

Para fabricar um guia de onda planar para amplificadores ópticos em vidros germano-teluritos, o material que necessitamos deve ter as seguintes características:

- Transparente no comprimento de onda usado para excitar o Érbio.
- Grande solubilidade dos íons de Érbio, tendo assim um componente opticamente ativo, ou seja, eficiência quântica elevada.
- Pode ser fabricado na forma de guia de onda canal utilizando uma tecnologia que seja compatível com o processamento padrão do vidro telurito.

Com a finalidade de criar uma região com índice de refração maior que a outra, muitas técnicas são empregadas para a fabricação dos guias de onda, a mais conhecida e empregada é a de troca iônica e para obter os canais por onde a luz vai ser guiada empregamos o processo de fotolitografia.

1.2.3 Amplificadores Ópticos

Os amplificadores puramente ópticos são aqueles que amplificam exclusivamente as radiações luminosas, na forma de fótons.

Os amplificadores puramente ópticos ou, simplesmente amplificadores ópticos (AO), são considerados entre os componentes mais importantes de um sistema de telecomunicações ópticas. Sua finalidade básica é a de promover a amplificação dos sinais ópticos, de forma transparente, independente do tipo de modulação ou protocolo utilizado.

Portanto, com o uso dos AO's, um sinal óptico poderá ser transmitido a distâncias muito maiores, sem necessidade de regeneradores.

Os amplificadores ópticos são largamente usados em sistemas de comunicações ópticas, exercendo funções de amplificador de potência (conhecido como Booster), usado logo após

o multiplexador, amplificador de linha, colocado no meio de um enlace e também como pré-amplificador, logo antes do demultiplexador.

Estes dispositivos são também chamados fotônicos e vêm causando uma mudança de paradigma na arquitetura dos sistemas ópticos, substituindo com muitas vantagens e algumas desvantagens os repetidores regenerativos. Como vantagens poderíamos citar: larga faixa óptica possibilitando a operação em múltiplos comprimentos de onda; alto valor de ganho; baixo valor de figura de ruído, permitindo em uma configuração tipo cascata a operação como pré-amplificador; alto valor de potência de saturação, indicado para elevar o valor da potência de transmissão ou para compensação de perdas por divisão de potência em redes ópticas. Como desvantagem clara, o amplificador óptico não regenera o sinal. Portanto, a limitação da dispersão continua existindo nos enlaces com amplificação fotônica.

1.2.4 Princípios de Operação do Guia de Onda

Um guia de onda é um sistema onde um filme de índice de refração n_2 e espessura d (da ordem de microns) é depositado sobre um substrato de índice n_3 . A figura 1.2 esquematiza esta situação onde a região 1 é constituída de ar ($n_1 = 1$). O sistema é ainda considerado infinito nas direções y e z .

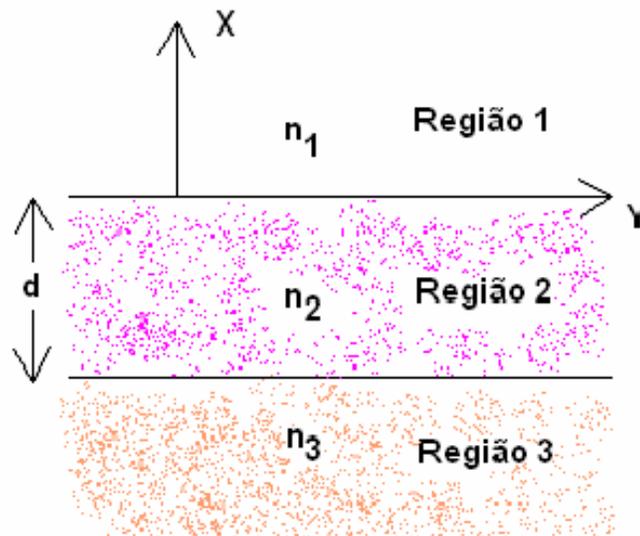


Figura 1.2. Guia de onda planar. O sistema é infinito nas direções y e z .

Em condições, que veremos a seguir, o sistema admite propagação de um certo número de “modos normais do campo eletromagnético” no interior do filme, de modo análogo àquele observado para uma fibra óptica.

Existem basicamente duas maneiras de cálculo para os modos normais a partir dos parâmetros fundamentais (índices de refração e espessuras das camadas):

1. Uma teoria clássica baseada na óptica geométrica.
2. A resolução direta das equações de Maxwell cuja análise, como veremos a seguir, revela um análogo quântico bastante interessante.

1.2.4.1 Propagação dos Modos Normais segundo a Óptica Geométrica

No âmbito da óptica geométrica, o confinamento da luz dentro do filme deve ser descrito pela reflexão total nas duas interfaces (filme-substrato e filme-superstrato). A condição necessária (mas não suficiente, como se verá a seguir) para a propagação dos modos normais é portanto, $n_2 > n_1$ e $n_2 > n_3$. No caso usual em que o superstrato é o ar teremos ainda $n_3 > n_1 = 1$. Isto implica na existência de dois ângulos limites θ_a e θ_s para as reflexões totais nas interfaces 1-2 do filme como o ar 2-3 do filme com substrato. Tem-se, portanto, três casos, distintos como mostra a figura 1.3.

Para ângulos de incidência pequenos $\theta < \theta_a$ e θ_s a luz incidente a partir do substrato é refratada de acordo com a lei de Snell e sai do guia como indicado na figura 1.3 (a). Este modo não confinado da luz é chamado modo de radiação. Quando $\theta_a < \theta < \theta_s$, tem-se a situação descrita na figura 1.3 (b) onde a luz é refratada na interface 2-3 e totalmente refletida na interface 2-1; este é um modo do substrato. Finalmente, quando $\theta > \theta_a$ e θ_s vai haver reflexão total nas duas interfaces. Neste caso, a luz é confinada no filme e se propaga em zig-zag como mostrado na figura 1.3 (c); este é um modo guiado.

Portanto a, condição para que se observe reflexão total nas interfaces 1-2 e 2-3 é:

$$n_2 \sin \theta \geq n_1 \tag{1.1}$$

e

$$n_2 \sin \theta \geq n_3 \quad (1.2)$$

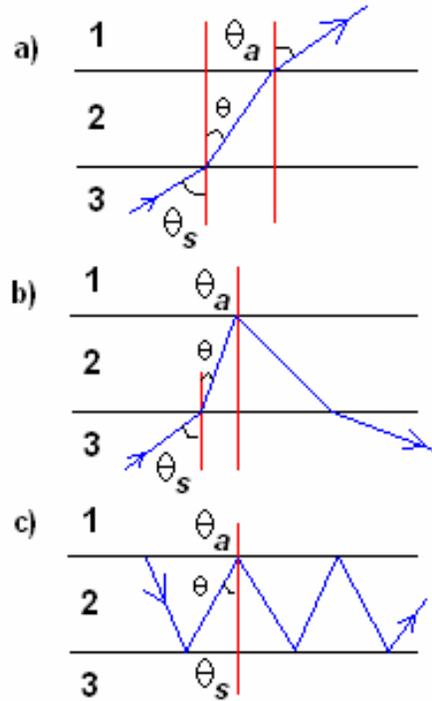


Figura 1.3. Diferentes formas de propagação de um raio luminoso no guia de onda. (a) Modo de radiação, (b) Modo substrato e, (c) Modo guiado [2].

A condição que segue para a existência de um modo normal no guia é que a soma das fases de ida e volta de uma interface e outra (considerando o modo transversal ao longo de x) seja igual a um múltiplo de 2π . Esta condição é dita de ressonância transversa.

Chamando ϕ_{1-2} e ϕ_{2-3} a defasagem que resulta das reflexões nas respectivas interfaces, esta condição de ressonância resulta em:

$$2dn_2 \cos(\theta_m - \phi_{1-2} - \phi_{2-3}) = 2m\pi \quad (1.3)$$

Onde m é a ordem do modo e k é o vetor de onda da luz incidente. As soluções desta equação fornecem apenas um certo número de valores permitidos θ_m para o ângulo do

modo θ e ainda um certo número de valores permitidos β_m para a constante de propagação definida por:

$$\beta = n_2 k \text{Sen } \theta \quad (1.4)$$

Esta quantidade corresponde à projeção ao longo de y (direção de propagação da luz no filme) do vetor de onda da radiação que se propaga no guia e, portanto, assume valores discretos. Aqui pode-se introduzir o conceito de “índice de refração efetivo” dado por:

$$n_m = \frac{\beta_m}{k} \quad (1.5)$$

As defasagens ϕ_{1-2} e ϕ_{2-3} na expressão (1.3) podem ser calculadas a partir da lei de Fresnel e vão depender da polarização do feixe incidente.

A forma explícita da expressão (1.3) se obtém introduzindo estas defasagens, calculadas para polarização TE (vetor campo elétrico paralelo ao plano do guia):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} = m \quad (1.6)$$

Uma expressão análoga é obtida para polarização TM (vetor campo magnético paralelo ao plano do guia):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left[\frac{n_2^2 \left(\frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2}}{n_3^2} \right] - \frac{1}{\pi} \text{arctg} \left[\frac{n_2^2 \left(\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2}}{n_1^2} \right] = m \quad (1.7)$$

A figura 1.4 mostra a solução pelo método gráfico destas equações. As interseções mostram o número de modos permitidos para o valor do índice de refração efetivo por modo.

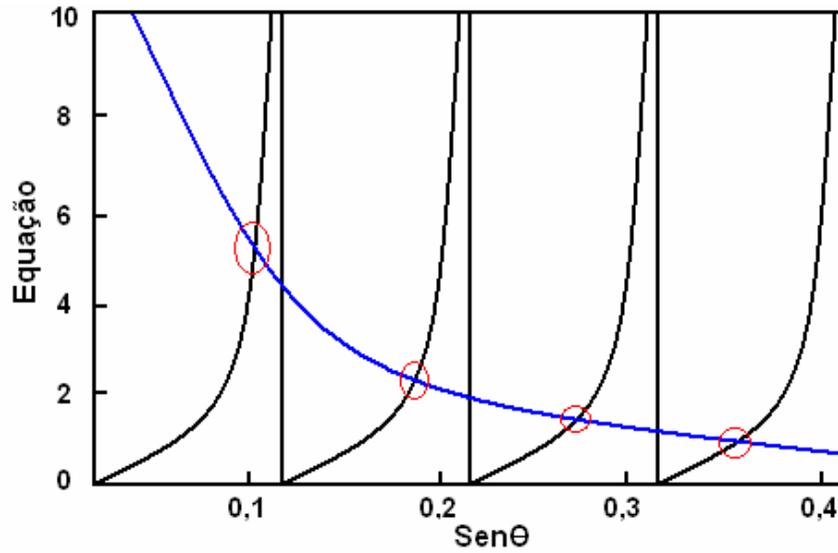


Figura 1.4. Solução gráfica da equação (1.3).

1.2.4.2 Soluções das equações de Maxwell para os Modos Normais do Guia

Como mencionando anteriormente, é possível a obtenção das constantes de propagação dos modos a partir das equações de Maxwell:

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times H &= n^2 \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \\ \nabla \times E &= -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} \\ \nabla \cdot E &= 0 \\ \nabla \cdot H &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

assume-se para o campo elétrico uma propagação do tipo exponencial complexa:

$E \propto e^{i(\beta y - \omega t)}$. A equação de onda:

$$\nabla^2 E + k^2 n^2 E = 0 \quad (1.9)$$

é válida nas três regiões da figura 1.2 introduzindo-se os valores correspondentes de índice de refração. Supondo que a derivada do campo elétrico ao longo de z seja nula, se pode escrever:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 E_1}{\partial x^2} - r^2 E_1 &= 0 & r^2 &= \beta^2 - n_1^2 k^2 & \text{região 1} \\ \frac{\partial^2 E_2}{\partial x^2} - q^2 E_2 &= 0 & q^2 &= \beta^2 - n_2^2 k^2 & \text{região 2} \\ \frac{\partial^2 E_3}{\partial x^2} - p^2 E_3 &= 0 & p^2 &= \beta^2 - n_3^2 k^2 & \text{região 3} \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

Onde $\beta = kn_2 \text{sen} \theta$ é a constante de propagação longitudinal (ou seja a projeção do vetor de onda de radiação no guia ao longo da direção de propagação), k é o vetor de onda da radiação incidente e E_1 , E_2 e E_3 são os valores do campo elétrico nas três regiões.

O problema aqui está em se encontrar as soluções destas equações que fornecerão os valores discretos para constantes de propagação na região 2 e decaimento exponencial do campo nas regiões 1 e 3.

Para propagação TE, a condição para a qual a derivada ao longo de z seja nula implica que somente as componentes E_z , H_x e H_y sejam não nulas. Em particular, as componentes tangenciais E_z e H_y devem ser contínuas nas interfaces. As soluções para as três regiões conforme a figura 1.2, omitindo o termo exponencial $e^{i(\beta y - \alpha t)}$, serão:

$$\left. \begin{aligned} E_{x1} &= A e^{-rx} & x &\geq 0 \\ E_{x2} &= A \cos(qx) + B \text{sen}(qx) & -d &\leq x \leq 0 \\ E_{x3} &= (A \cos(dx) + B \text{sen}(dx)) e^{p(x+d)} & x &\leq -d \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

Para a componente H_y as soluções serão:

$$\left. \begin{aligned} H_{y1} &= \frac{-i}{\omega\mu_0} (-rAe^{-rx}) & x \geq 0 \\ H_{y2} &= \frac{-qi}{\omega\mu_0} (-A\text{sen}(qx) + B\cos(qx)) & -d \leq x \leq 0 \\ H_{y3} &= \frac{-pi}{\omega\mu_0} (-A\text{sen}(dx) + B\cos(dx))e^{p(x+d)} & x \leq -d \end{aligned} \right\} \quad (1.12)$$

Impondo a estas últimas expressões a condição de continuidade nas interfaces 1-2 e 2-3 para $x = 0$ e $x = d$ vem:

$$\begin{aligned} -rA &= qB & \text{para } x = 0 \\ q(A\cos(dq) + B\text{sen}(dq)) &= p(a\cos(dq) - B\text{sen}(dq)) & \text{para } x = -d \end{aligned}$$

Eliminando o termo A/B destas duas últimas expressões uma fórmula análoga àquela da expressão (1.6). Um tratamento semelhante pode ser feito para a polarização TM chegando-se a uma expressão análoga à (1.7).

A partir das equações (1.11) obtém-se para a forma dos modos que pode ser visualizada na figura 1.5.

Note-se que os modos guiados possuem um “cauda” do tipo exponencial do filme tanto para o substrato como para o ar.

Finalmente, é interessante notar que existe uma analogia entre as equações (1.10) e a equação de Schrodinger. Pode-se escrever as equações (1.10) da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2} + (k_2 n_i^2 - \beta^2) E_i = 0 \quad i = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (1.13)$$

fazendo:

$$\xi_m = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m} \right) (k^2 n_1^2 - \beta^2) \quad e \quad V_i = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m} \right) (n_2^2 - n_1^2)$$

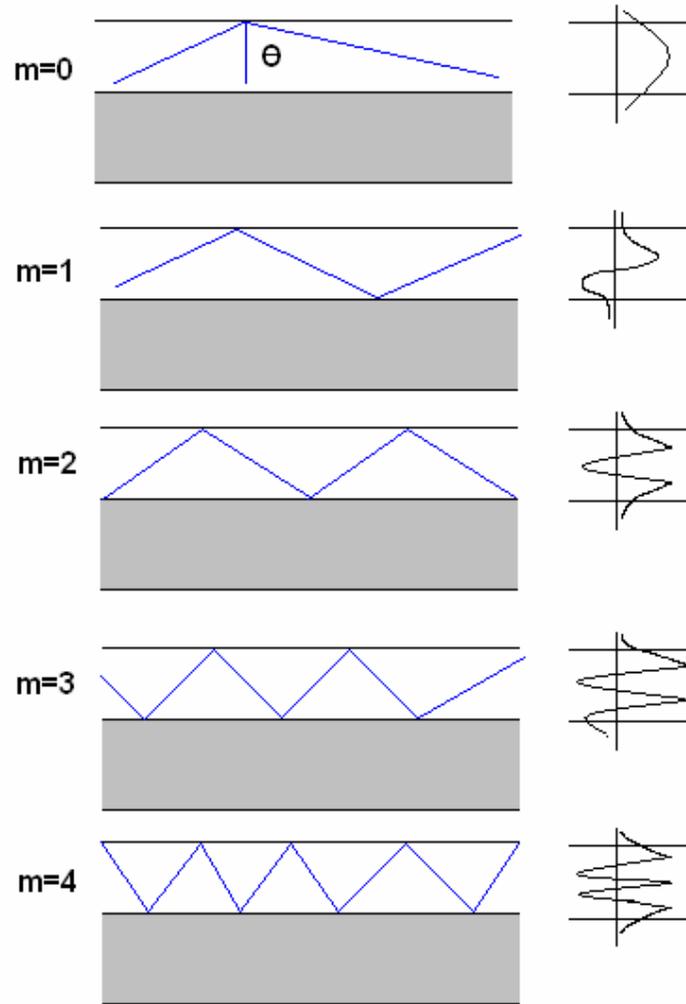


Figura 1.5. Trajetória do feixe luminoso em função do número do modo. À direita estão representadas as distribuições relativas do campo elétrico nas diferentes regiões [2].

Obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (\xi_m - V_i) E_i = 0 \quad i = 1, 2 e 3 \quad (1.14)$$

que é formalmente idêntica à equação de Schrodinger para os estados ligados de um elétron em um poço quadrado de potencial, composta neste caso específico da variação do índice de refração ao longo de x .

Os autovalores ξ_m da equação (1.14) correspondem aos valores discretos da constante de propagação β_m encontrados anteriormente.

O vetor de Pointyng é definido por: $S = \frac{1}{\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E} \times \vec{B} dx$. Das equações (1.6) e (1.7) temos:

$$S = \frac{\beta_m}{2\omega\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} |E_y^m(x)|^2 dx = p_0 \quad (1.15)$$

Onde p_0 é a potência unitária normalizada correspondente a 1 Wm^{-1} e m é o modo TE no guia de onda.

Substituindo (1.6) e condições de continuidade na equação (1.15) temos:

$$A_m = 2\alpha_m \left[\frac{\omega\mu_0}{|\beta_m| \left(d + \frac{2}{k_m} \right) (\alpha_m^2 + k_m^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{p_0} \quad (1.16)$$

Epregando os resultados obtidos até agora a função $E_y^m(x)$ deve satisfazer a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_y^m(x) E_y^n(x) dx = \frac{2\omega\mu_0 p_0}{\beta_m} \delta_{m,n} \quad (1.17)$$

O número de onda pode ser escrito como: $k_m = \sqrt{\mu\epsilon} \sqrt{\omega^2 - \omega_m^2}$, onde $\omega_m = \frac{\gamma_m}{\sqrt{\mu\epsilon}}$ é a frequência de corte e $\gamma^2 = \mu\epsilon\omega^2 - k^2$.

Para $\omega > \omega_m$ o número de onda k_m é real e a onda com modo m pode propagar-se no guia. Para $\omega < \omega_m$ o número de onda k_m é imaginário e os modos não podem propagar-se e, sendo chamados modos evanescentes. Este comportamento é mostrado na figura 1.6.

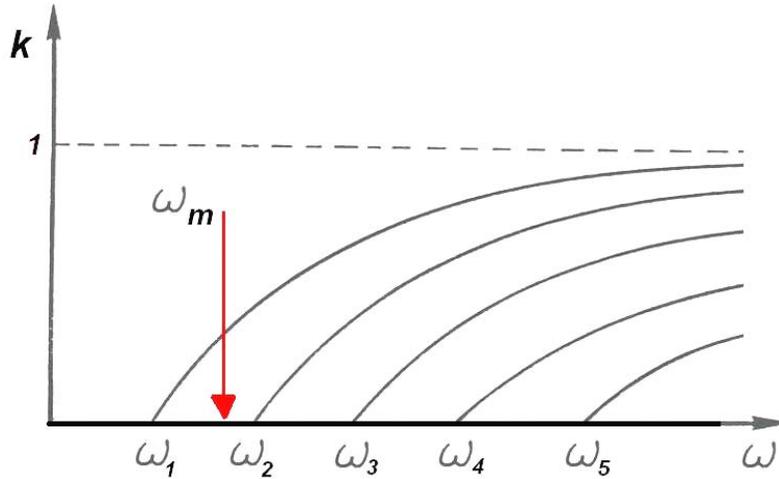


Figura 1.6. k Vs. ω para vários modos m ; ω_m é a frequência de corte.

É interessante conhecer a quantidade de energia que é efetivamente guiada entre 0 e $-d$. Este valor é descrito pelo fator de confinamento Γ , que é definido para um modo m em um guia de onda simétrico como:

$$\Gamma_m = 1 - 2 \frac{\int_0^{+\infty} |E_m(x)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |E_m(x)|^2 dx} \quad (1.18)$$

substituindo (1.6) e (1.17), temos: $\Gamma_m = 1 - \frac{A_m^2 \beta_m}{2k_m \omega \mu_0}$.

1.3 Óptica Integrada

Em 1969 S.E. Miller propõe o conceito de “*Óptica Integrada*”, [3]. Este consiste no processamento e a transmissão do sinal por feixes ópticos em lugar da corrente elétrica ou ondas de rádio e é de fundamental importância nos modernos sistemas de comunicação óptica.

A óptica integrada se iniciou como linha de pesquisa aplicada a finais dos anos 60. Desde um início, a intenção foi desenvolver dispositivos ópticos de modo análogo aos circuitos integrados da eletrônica convencional.

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 requer componentes ópticos como: prisma, lentes, espelhos, moduladores eletro-ópticos e detectores. Todos estes componentes requerem equipamentos que ocupam muito espaço no laboratório, sendo expostos às vibrações das montagens, o que é um problema importante em óptica.

Por estas razões se introduziu a ideia de Miller, onde se trata de um novo conceito ao guiamento da luz através de dispositivos e componentes de dimensões pequenas.

A função óptica de um componente OI é principalmente determinada pelo material do substrato, dividindo-se em quatro grandes grupos: passivos, eletro-ópticos, opto-eletrônico e ativo.

O material mais popular utilizado para a fabricação de componentes passivos é o vidro. Os vidros são substratos muito interessantes para a óptica integrada devido ao seu baixo custo, excelente transparência e disponibilidade em tamanhos substancialmente grandes ou pequenos, além de ter altas propriedades ópticas não lineares, as quais são amplamente aproveitadas nas aplicações das telecomunicações. Os amplificadores ópticos baseados em vidros dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} incluem-se entre os componentes ativos.

1.4 Vidros e Material Hospedeiro

O vidro é um material ideal para óptica; é econômico, transparente, suas propriedades ópticas podem variar pela modificação de sua composição, fazê-los fluorescentes e apresentar características ópticas não lineares.

Dos materiais ópticos, os vidros sempre desempenham um papel extremamente importante, tanto na ciência como no desenvolvimento da tecnologia. A importância do vidro como material óptico, no moderno significado deste termo, veio certamente com Galileu Galilei, no começo do século XVII, na fabricação de seus telescópios.

Desde então, o progresso na manufatura de vidros tem sido contínuo, porém lento. Daí o desenvolvimento do laser levou ao conhecimento das propriedades ópticas não lineares de materiais. E agora nos encontramos frente a novos desafios onde temos que desenvolver o conhecimento de materiais capazes de cumprir com as necessidades do avanço tecnológico.

1.4.1 Vidros Teluritos

Os vidros teluritos são estáveis numa grande variedade de composições e são considerados como bons precursores para a obtenção de fibras ópticas (dependendo da composição do material hospedeiro).

Este vidro é preparado tipicamente por fusão num cadinho apropriado, aquecidos num forno. Após sair do forno são moldados em moldes de bronze pré-aquecidos. Wang [4], apresenta detalhes das composições TeO_2 , sua preparação e sua caracterização.

Neov et al [5], encontrou três estruturas básicas na rede do vidro telurito, conforme ilustra a figura 1.7, isto é, átomo de Te circundado por quatro átomos de oxigênio com a distância entre os Te-O entre 1,88 e 2,08 Å.

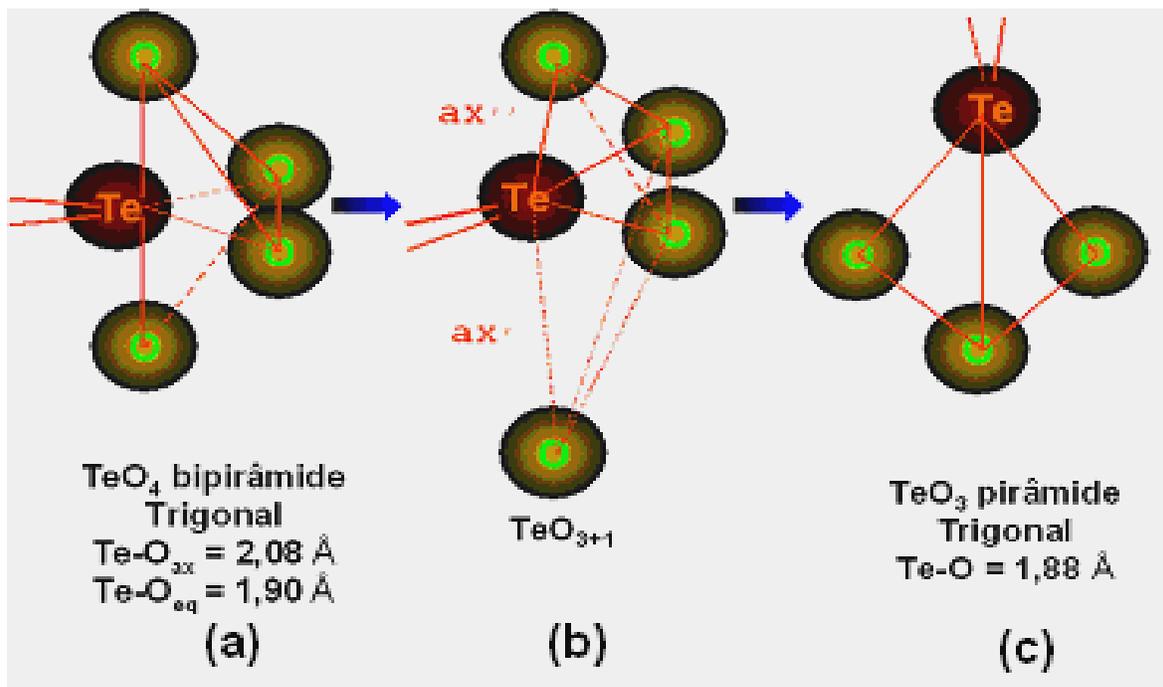


Figura 1.7. Tipos de estrutura em vidros teluritos com números de coordenação (a) TeO_4 , (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , respectivamente.

Não encontrando o esquema de coordenação básico com um átomo de Te em um ambiente octaedral, ele então concluiu de seus estudos pela primeira vez que a constituição básica de vidros teluritos é constituída de poliedros na forma de bipirâmides de TeO_4 com aproximadamente as mesmas distâncias como no caso de TeO_2 cristalino, mas com uma distância média menor que $2,08 \text{ \AA}$ entre os átomos Te-O.

Segundo Neov [5], isto pode ser devido a três causas:

1. Preservação das bipirâmides TeO_4 , análoga ao caso do $\alpha\text{-TeO}_2$ cristalino, mas com a presença considerável de unidades TeO_3 , conforme ilustra a figura 1.7(a) para a qual $R(\text{TeO}_2) < 2,0 \text{ \AA}$, (R: distância entre oxigênio).
2. Grande parte das ligações axiais do TeO_4 são alongadas acima de $2,4 \text{ \AA}$ na qual realiza-se uma coordenação $3 + 1$ dos átomos de Te. As três ligações restantes terão $R < 2,0 \text{ \AA}$ devido à deformação do poliedro, conforme ilustra a figura 1.7(b)
3. Uma transformação estrutural consistindo de um re-agrupamento de uma parte das bipirâmides trigonais no tetraedro no qual o átomo de Te ganhará uma coordenação quaternária em relação ao oxigênio, mas terá três ligações equatoriais estáveis com $R < 2,0 \text{ \AA}$.

A adição de outros elementos é feita a partir da região quimicamente mais ativa da rede e rompe as ligações das bipirâmides trigonais, figura 1.8, 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 como ilustra a figura 1.8.

Vladimir Kozhukharov et. al. [6], define as modificações que sofrem as subestruturas dos vidros teluritos com os agentes modificadores. Com isto, temos efeitos na densidade e no índice de refração que dependem do peso atômico, estrutura ou polarizabilidade do elemento modificador que esta sendo adicionado, isto é conhecido como o efeito MAE (Efeito Mistura Alcalina) [7].

É importante saber que o TeO_2 funde-se a 733°C (Dutton and Cooper 1966).

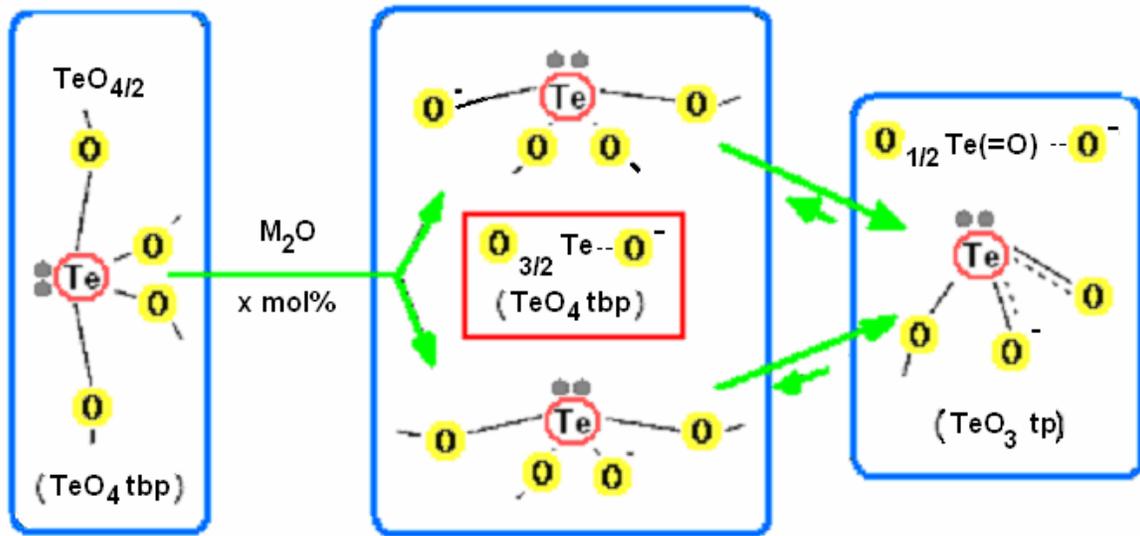


Figura 1.8. Modificação do vidro TeO₂ por adição de um óxido M₂O [8].

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

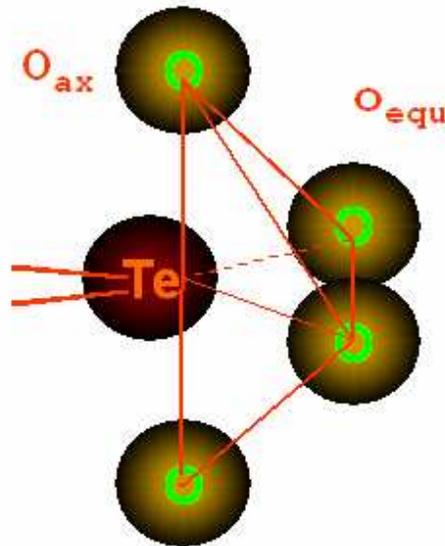


Figura 1.9. Estrutura do α - TeO₂ [9].

Esta foi definida nos termos de uma rede tridimensional (3D) construída de uma unidade de TeO₄. Conforme ilustra a figura 1.9.

A partir destes conhecimentos três estruturas são relatadas:

- TeO_4 apresenta 2 átomos de oxigênio axiais e 2 átomos de oxigênio equatoriais, a terceira posição é ocupada por um par de elétrons isolados, onde a distância da ligação $Te-O_{ax} = 2,08 \text{ \AA}$ é maior que na ligação $Te-O_{eq} = 1,90 \text{ \AA}$;
- TeO_{3+1} é um poliedro assimétrico onde uma distância de ligação axial Te-O é menor e a outra mais alongada;
- TeO_3 é uma pirâmide trigonal TeO_3 , com 3 ligações curtas $Te-O = 1,88 \text{ \AA}$.

Estas estruturas se mostram na figura 1.10.

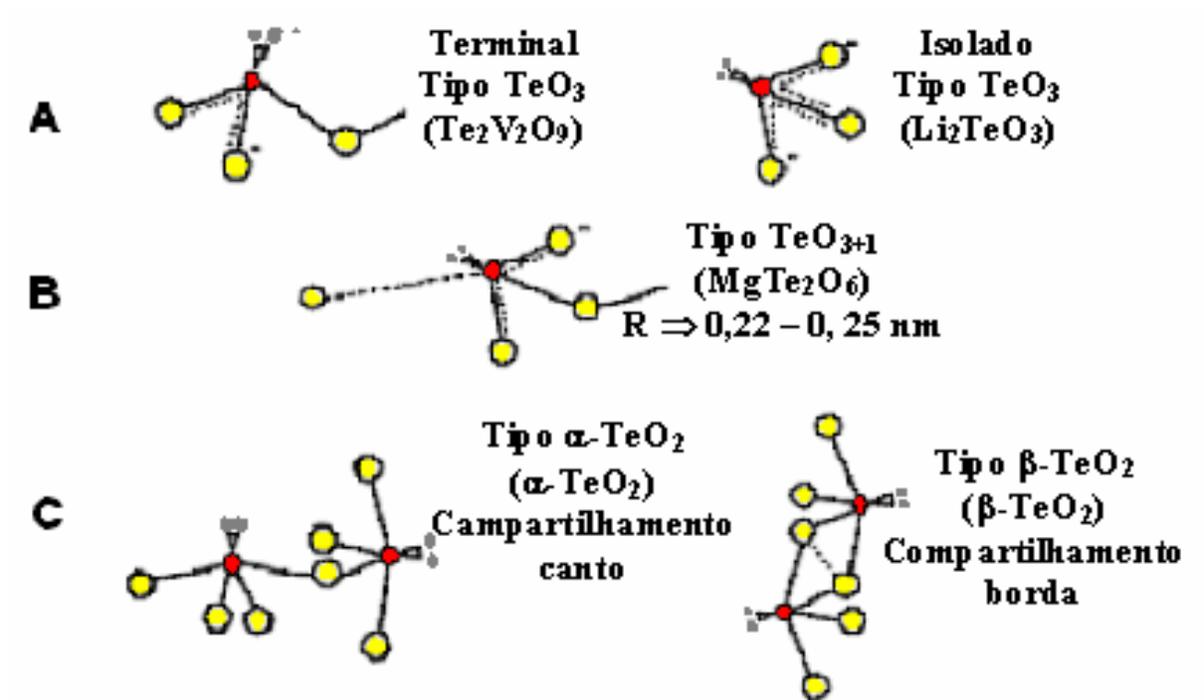


Figura 1.10. Classificação das unidades estruturais, para o vidro telurito, do tipo: TeO_3 (A) , TeO_{3+1} (B), e TeO_4 (C) [7].

1.4.1.1 Propriedades dos Vidros Teluritos

As principais propriedades dos vidros teluritos são:

- Baixa temperatura de fusão.
- Estáveis na atmosfera normal, têm boa resistência à corrosão o que não ocorre nos vidros fluoretos.

- Índice de refração linear e não linear elevado, o que geralmente é baixo para os vidros fluoretos e de sílica.
- Alta solubilidade para os elementos de terras raras.
- Possuem energia relativamente baixa de modos vibracionais (fônons). A energia mais baixa do fônon resulta em uma taxa mais baixa da 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.
- Possui uma região de transmissão razoavelmente larga (0,35 – 5 μm) contra somente 0,2 – 3 μm da sílica.

Na tabela 1.1 realizamos a comparação do vidro telurito com outros vidros importantes no desenvolvimento tecnológico. Neste caso das propriedades comparadas, as três últimas apresentam maior vantagem sobre os demais vidros.

O alto índice de refração linear e a média energia de fônon tornam o vidro telurito excepcionalmente apropriado para aplicações não-lineares e como vidro para amplificadores ópticos para sistemas curtos.

1.5 Terras Raras – Érbio

Como vamos trabalhar com vidros dopados com Érbio ilustramos aqui algumas propriedades deste elemento químico em forma de íon.

As terras raras formam um grupo de elementos com propriedades químicas semelhantes e compreendem a série dos lantanídeos da tabela periódica, possuindo geralmente a camada $4f$ semipreenchida.

Em vidros ou em cristais, podemos encontrar os íons terras raras com valência +3 ou +2, sendo que os íons com valência +3 (trivalentes) possuem configurações equivalentes às do Xenônio, com 54 elétrons e mais n elétrons na camada $4f$, onde n pode variar de 0 a 14. O raio dos elementos terras raras diminui conforme aumentamos n , como pode se observar na tabela 1.2.

Também são mostradas outras propriedades das terras raras trivalentes, tais como o número atômico e o estado fundamental de cada elemento. Os íons de terras raras trivalentes compõem a série desde o Ce ao Yb, pois estes possuem a camada $4f$ fortemente blindada

pelos elétrons das camadas $5s$ e $5p$, fazendo que apresentem uma interação fraca com o campo cristalino.

Tabela 1.1. Comparação das propriedades de vidros selecionados. Adaptado de [10].

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}	$2,5 \times 10^{-19}$
Janela de Transmissão (μm)	0,8 - 16	0,2 – 7,0	0,2 – 2,5	0,4 – 5,0
Energia de fônon mais alta (cm^{-1})	200 - 300	500 - 600	1000	800
Densidade (g/cm^3)	4,51	5,0	2,2	5,5
Solubilidade de terras raras	Baixa	Regular	Baixa	Alta
Durabilidade química	Regular	Péssima	Boa	Boa
Solubilidade em água	Baixa	Solúvel	Baixa	Baixa

Tabela 1.2. Propriedades das terras raras trivalentes que são utilizados em nosso grupo de pesquisa [11].

Elemento	Número Atômico	N^o de elétrons na camada $4f^n$	r (Å)	Estado Fundamental
Ho	67	10	0,894	5I_8
Er	68	11	0,881	$^4I_{15/2}$
Tm	69	12	0,869	3H_6
Yb	70	13	0,858	$^2F_{7/2}$

O orbital $4f$ define as propriedades ópticas dos diferentes íons de terras raras. Hoje em dia, pode-se obter terras raras com alto grau de pureza e baixo custo. Os comerciais geralmente apresentam uma pureza de 99,99 % e em alguns casos melhor que 99,99 %, a única exceção é o Promécio (Pm), que é um elemento artificial e altamente radioativo [12].

Os níveis de energia e as transições lasers das terras raras trivalentes mais utilizadas na confecção de lasers são mostrados na figura 1.11, onde a designação dos níveis de energia é feita pela notação espectroscópica $2S+1L_J$.

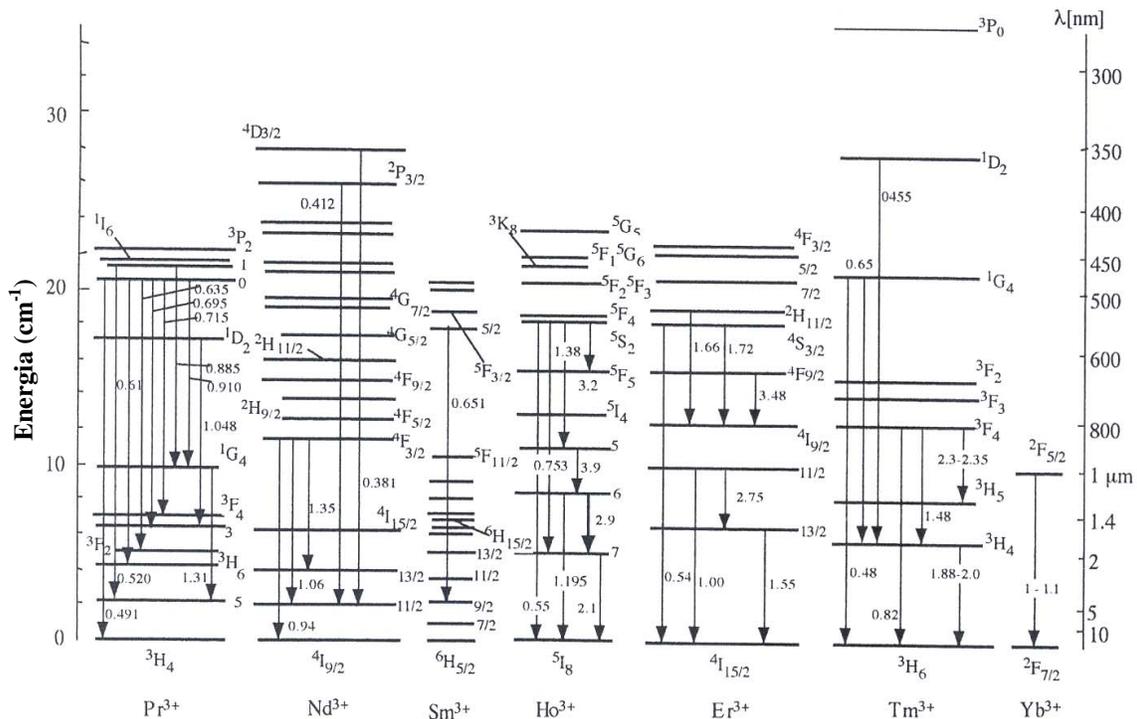


Figura 1.11. Níveis de energia dos íons trivalentes das terras raras [13].

As terras raras trivalentes têm bandas de absorção largas somente em vidros, pois sua camada opticamente ativa é a camada $4f^i 5d$, a qual é externa ao íon. Na figura 1.11, mostra-se os níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes em CaF₂ [10].

Na mecânica quântica as transições envolvendo somente a configuração $4f$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, por apresentarem a mesma paridade. Contudo, essas emissões são observadas nos íons terras raras.

Como exemplo, pode-se citar a transição do Er^{+3} , $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, que apresenta uma forte intensidade e tem $\Delta J=6$, violando, assim, mais uma regra de seleção $\Delta J=0, \pm 1$. Devido a estes fatos, havia a necessidade, então, de uma nova teoria que explicasse estas transições.

Judd [14] e Ofelt [15], trabalhando independentemente, conseguiram formular uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico para os estados da configuração $4f^n$, na qual eles consideram uma mistura de estados $4f^n$ e $5d$ (os detalhes desta teoria ficarão expostos mais adiante).

Como o nosso estudo envolve os íons de terras raras Er^{+3} , nosso passo a seguir será descrever algumas características destes íons.

O Érbio é o 11º elemento na série dos lantanídeos $^{58}\text{Ce} - ^{71}\text{Lu}$. Este metal foi descoberto e identificado na cidade sueca de Ytterby em 1842. Sua configuração eletrônica é: $[\text{}^{54}\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$. Incorporado como uma impureza em uma matriz dielétrica, toma geralmente o estado trivalente, isto é, perde os dois elétrons da subcamada $6s$ e um dos elétrons da subcamada $4f$, mas as subcamadas $5s$ e $5p$ permanecem iguais, obtendo-se o íon Er^{3+} , com 11 elétrons opticamente ativos.

A configuração resultante é especial devido à que a subcamada $4f$ ser preenchida incompletamente e protegida por duas subcamadas (cascas) $5s$ e $5p$ preenchidas completamente. Isto significa que, protegido do íon vizinho, tem uma proteção parcial à perturbação de campos externos. Os elétrons $4f$ sofrem interação spin-spin e spin-órbita.

As duas interações são de similar intensidade e conduzem a diferenças relativamente grandes entre os níveis de energia $4f$. Os elétrons $4f$ são distribuídos segundo a regra do acoplamento Russell – Saunders.

Dada a interação spin - órbita, a energia dos elétrons de átomos com muitos elétrons depende do número quântico “ j ” (dos elétrons opticamente ativos). Os estados com menor energia correspondem a valores maiores de j , no caso de buracos, e valores menores de j , no caso de elétrons.

Então temos o chamado acoplamento LS ou acoplamento Russell – Saunders, onde os estados de menor energia correspondem a:

- Valores maiores de s , (valores múltiplos de $1/2$).
- Valores maiores de l , (notação: $s:l = 0, p:l = 1, d:l = 2, f:l = 3, g:l = 4, h:l = 5, i:l = 6$, etc).

- Valores maiores de j , no caso de buracos, e
- Valores menores de j , no caso de elétrons.

Na figura 1.12, podemos observar os diferentes comprimentos de onda lasers das terras raras; pelo qual resulta muito interessante trabalhar com estes compostos na janela das telecomunicações.

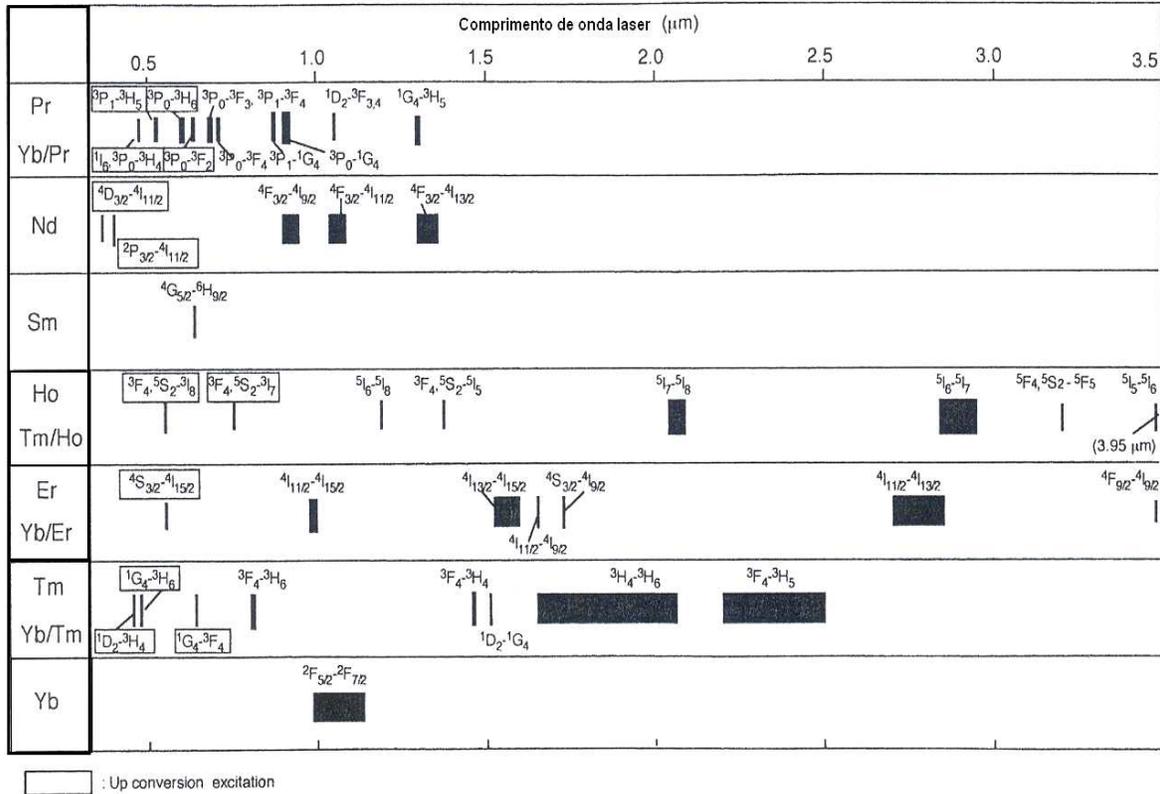


Figura 1.12. Faixa espectral das terras raras, em lasers de fibra óptica [16].

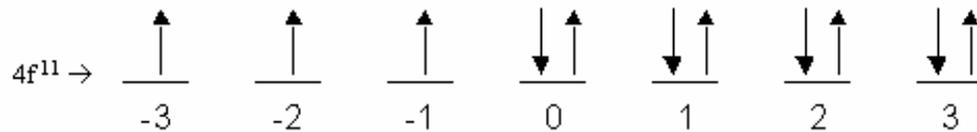
1.5.1 Configuração Eletrônica $4f$

O preenchimento dos orbitais se faz mediante a regra de Aufbau [17], a qual é a melhor ferramenta para este caso. Esta permite determinar a ordem do preenchimento dos orbitais nos elementos químicos.

Existe também outra forma de escrever a configuração eletrônica resultante empregando as configurações dos gases nobres resultando uma forma mais compacta de escrever a configuração eletrônica de um elemento. Sua configuração eletrônica como agente dopante

Er^{3+} é: $[\text{}^{54}\text{Xe}]4f^{11}$. Daqui nós podemos escrever sua notação espectroscópica de onde o número quântico principal n é quatro, com 11 elétrons em sua camada de valência, os quais são distribuídos segundo a regra de Hund [17], daí temos 3 orbitais semipreenchidos o qual nos dá o spin eletrônico total de $S = 3/2$, e podemos dizer que tem multiplicidade $2S + 1 = 4$; agora temos que o momento orbital eletrônico total é $L = 3+2+1 = 6$, que corresponde segundo a notação espectroscópica à letra “I”. Continuando com a parte espectroscópica calcularemos o momento orbital atômico total, como mostramos a seguir:

A distribuição eletrônica para o íon Er^{3+} , na sub camada $4f^{11}$ é:



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

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

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

Então a nomenclatura resulta: $^{2S+1}L_J \rightarrow ^4I_{J=\{9/2, 11/2, 13/2, 15/2\}}$. Daí pode-se desenhar os níveis de energia para o Er^{3+} , tal como se mostra na figura 1.13.

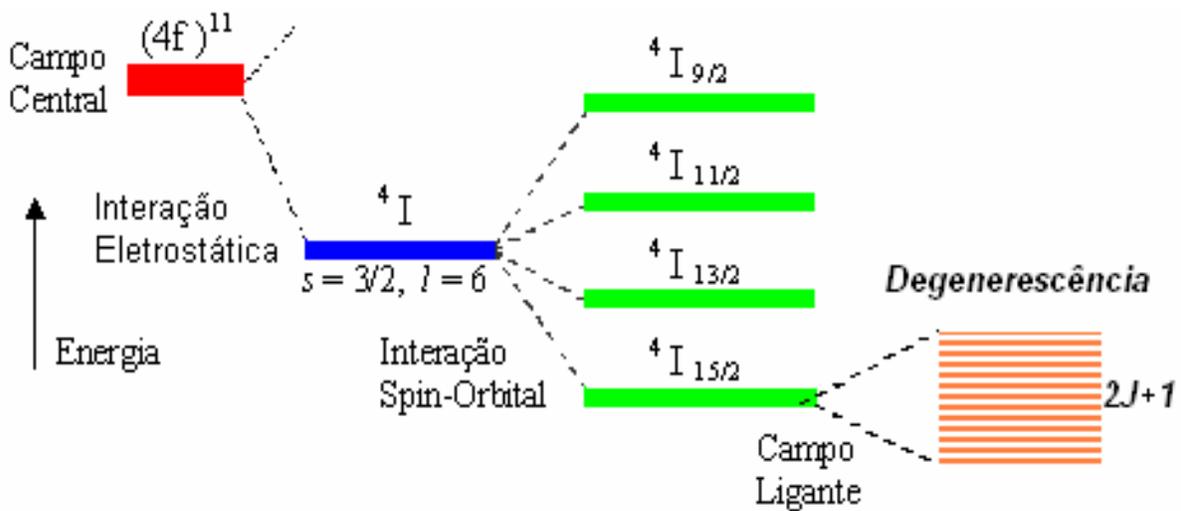


Figura 1.13. Níveis do íon Er^{3+} desdobrados por varias interações.

Na figura 1.13, 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 $2J+1$.

1.5.2 Níveis de Energia do Íon Er^{3+} e Transições Eletrônicas

O íon Er^{3+} tem o seguinte Hamiltoniano: $H = H_O + H_{SO} + V_{CRIS}$; onde H_O é o Hamiltoniano dos elétrons $4f$ considerando a interação eletrostática, dada pela seguinte equação:

$$H_O = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2 \Delta_i^2}{2m} - \sum_{i=1} \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i=1} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Onde H_{SO} é a interação spin-órbita, dada por: $H_{SO} = \Lambda(S, L) L \cdot S$, 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 se assume que cada elétron se movimenta livremente num potencial esfericamente simétrico, formado pelos núcleos e o potencial médio dos outros.

As soluções para este problema podem ser expressas como produto de uma função radial e angular.

Assumimos aqui, que a concentração de terras raras é suficientemente baixa e que as interações entre elas podem ser ignoradas. Embora o elétron $4f$ seja influenciado pelo campo elétrico formado pelos íons vizinhos, chamado de campo cristalino V_{CRIS} e também por interações de Coulomb no íon, ele mantém seu próprio estado eletrônico próximo do estado do íon livre. Isto é porque a extensão do orbital é quase a metade que dos orbitais $5s$ e $5p$ e os elétrons $4f$ são protegidos eletrostaticamente pelos elétrons $5s$ e $5p$ do campo elétrico externo.

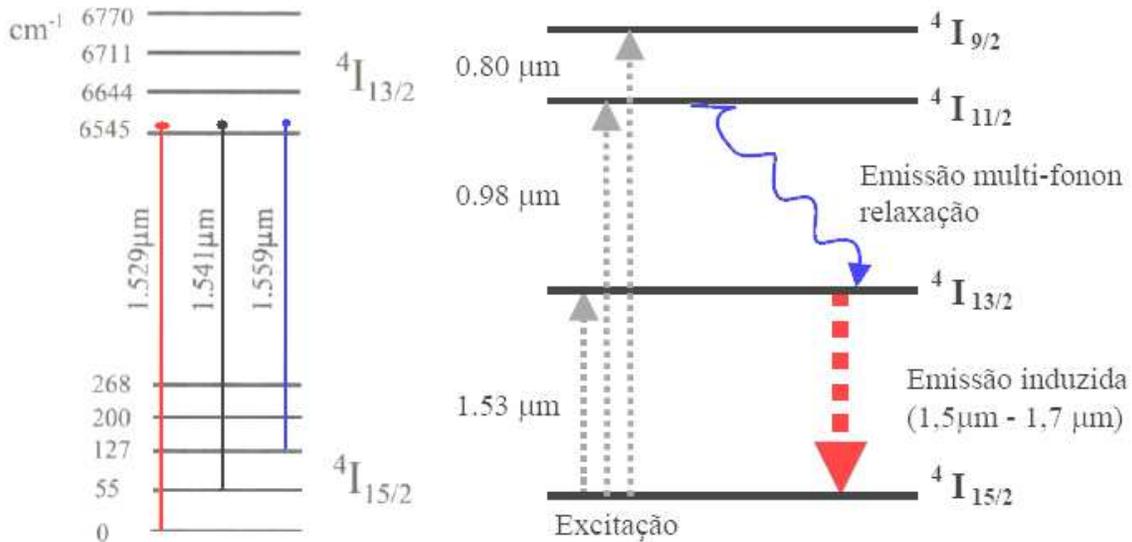


Figura 1. 14. Níveis de Energia do íon Er³⁺, (a) Separação dos níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{15/2}$ em sub-níveis Stark, e (b) Níveis do íon de Érbio sem o potencial cristalino [18].

Quando a intensidade 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 for considerado, J não é mais um bom número quântico e o estado eletrônico é identificado pela expressão irreduzível de um grupo pontual derivado pela teoria de grupo. Através desta caracterização podemos identificar quantos e de que tipo são os graus de liberdade e quantas bandas no infravermelho terão possibilidade de serem observadas.

O estado eletrônico que degenera em $(2J+1)$ no estado do íon livre é separado como mostra a figura 1.14 e o nível separado é chamado de nível Stark. Nos cristais ou nos vidros, o estado do elétron $4f$ é separado em níveis Stark devido ao campo cristalino dos ânions.

A espectroscopia dos vidros teluritos dopados com íons de Er³⁺ desempenha um papel fundamental na análise do comportamento óptico destes vidros.

Como já sabemos, a configuração eletrônica para o Er³⁺ é [Xe]4f¹¹ e os elétrons da camada $4f$ blindam os elétrons da camada $5s^2 5p^6$. Portanto, os elétrons da camada $4f$ são só fracas perturbações que cobrem as ligações e conseqüentemente as bandas de absorção para os íons de terras raras são definidas como transição de íons metálicos.

Para os íons de terras raras, a interação spin - orbital são mais fortes que as interações de campo cristalino e conseqüentemente a medida da posição da banda são só efeitos pequenos do ambiente.

A principal interação responsável para uma estrutura do íon trivalente livre para os íons de terras raras em materiais vítreos é a interação de Coulomb, o acoplamento de Spin e o momento orbital angular que é a interação magnética [19].

Como vemos, a intensidade da banda de absorção é expressa em termos da quantidade chamada “oscilador forçado”. Experimentalmente o oscilador forçado (f_{exp}) pode ser calculado assim como se mostra em [20], detalhada na secção 1.6.5.

Esta propriedade causa as transições laser $4f \rightarrow 4f$ de terras raras em estado sólido. Outra consequência desta camada é que a espectroscopia característica das transições $4f \rightarrow 4f$ são fracas na matriz hospedeira.

As terras raras podem estar associadas aos pares, com a configuração, doador – aceitor, como no Itérbio e Érbio.

A duração dá uma quantidade relacionada com a energia (ou frequência), do fóton emitido espontaneamente. Para uma transição radiativa de um átomo isolado excitado, o tempo de vida da fluorescência natural no estado excitado é: $\tau_f = \frac{1}{2}(\pi\Delta\nu)^{-1}(s)$, onde $\Delta\nu$ é a largura da linha de emissão, medida à metade do pico do espectro de fluorescência.

1.5.2.1 Três Níveis de Energia

O nível inferior do efeito laser é o estado fundamental ou um nível tão próximo ao dito estado que possui uma população térmica significativa. Dado que o nível de energia E_3 é um nível normal (bombeio), os elétrons decaem rapidamente mediante processos não radiativos a nível E_2 ou diretamente a E_1 , onde E_1 , E_2 e E_3 são os níveis de energia.

O nível metaestável E_2 apresenta um tempo de vida muito maior que o E_3 permitindo que um grande número de elétrons se acumule em E_2 . Em um período, a densidade de elétrons em E_2 aumenta sobre os estados E_1 , então a inversão de população se obtém entre os dois níveis. Acontece então a emissão estimulada (e, portanto o efeito laser), originando transições radiativas de elétrons entre estes níveis.

A absorção desde o estado fundamental diretamente ao nível superior de energia do íon Er^{3+} acontece competindo com a emissão de fótons do efeito laser. Também é claro que neste esquema se tem um valor mais alto de potência que os de quatro níveis. Desprezando-

se as perdas devido a defeitos, obtemos um comprimento de onda ótimo que proporciona uma potência mínima.

1.5.3 Concentração dos Íons de Er^{3+} no Material Hospedeiro

Os vidros são os materiais hospedeiros ideais, para serem dopados com Er^{3+} ; consistem de moléculas unidas covalentemente, formando uma base vítrea desordenada, com amplas distâncias e ângulo de união, apresentado uma ordem a curtas distâncias no meio local. Os íons de terras raras atuam como modificadores de rede, isto é, se encontram nos interstícios da rede vítrea.

O trabalho mais específica relacionado com a dopagem de íons de terras raras em vidros teluritos foi o de Wang et al [21]. Neste trabalho, ele realiza comparações das propriedades ópticas selecionadas entre vidros teluritos, sílica, fluoreto e calcogêneo.

Os altos índices de refração não lineares e a média energia de fônon tornam os vidros teluritos quase únicos em aplicações na fabricação de dispositivos ópticos não lineares e amplificadores ópticos.

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 agentes 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. Também pode ocorrer a chamada relaxação cruzada não radiativa entre os íons do Érbio, provocando uma diminuição na população de níveis excitados.

1.5.3.1 Relaxação Cruzada

O processo de relaxação cruzada ocorre quando a diferença de energia entre dois níveis é muito próxima. Este processo é esquematizado na figura 1.15.

Por algum tipo de processo de absorção, tem-se dois íons nos estados excitados 2 e 2'. No processo de relaxação cruzada, o íon doador transfere sua energia para o íon aceitador. Conseqüentemente o íon doador decai para o nível fundamental 1', enquanto o íon aceitador é promovido para o nível 3. Este processo tem dependência quadrática tanto para a potência quanto para a concentração.

Com os resultados da dependência com a potência podemos identificar quais são os possíveis mecanismos que geram a conversão ascendente.

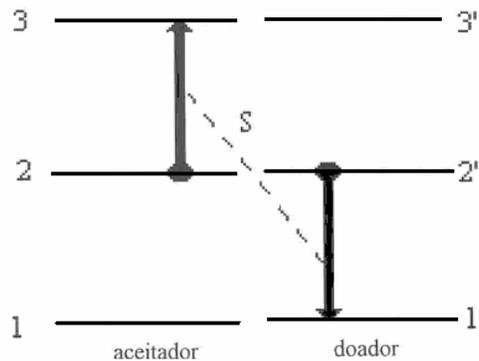


Figura 1.15. Esquema do processo de relaxação cruzada.

A emissão laser da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 nm) por conversão ascendente (*upconversion*) foi observada por K. Hirao et al [22].

1.5.3.2 Conversão Ascendente Cooperativa

Também conhecido como “*Cooperative Up-Conversion*”, o processo de conversão ascendente cooperativa é mostrado na figura 1.16 e é inverso no processo de relaxação cruzada.

Quando dois íons estão em um estado excitado, um transfere sua energia para o outro, caindo ao estado fundamental e o outro a um maior estado excitado.

Como a conversão ascendente cooperativa necessita de dois íons interagindo no estado excitado, não é evidente a baixos níveis de bombeio. Surge somente com altos níveis de bombeio e pode ser observado um decaimento não exponencial da emissão do estado excitado.

Este comportamento foi observado em Wyatt R. e Ainslie B.J. et al [23 e 24] e evidências posteriores foram encontradas no registro de conversão ascendente da emissão $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} em 980 nm com bombeio em 1480 nm [25].

A dependência da potência do bombeio dos mecanismos de conversão ascendente tem conseqüências importantes para amplificadores de três níveis (já descrito anteriormente), pois os processos de “*quenching*” são mais deletérios em altos estados excitados necessários para atingir alto ganho e boa razão de sinal/ruído.

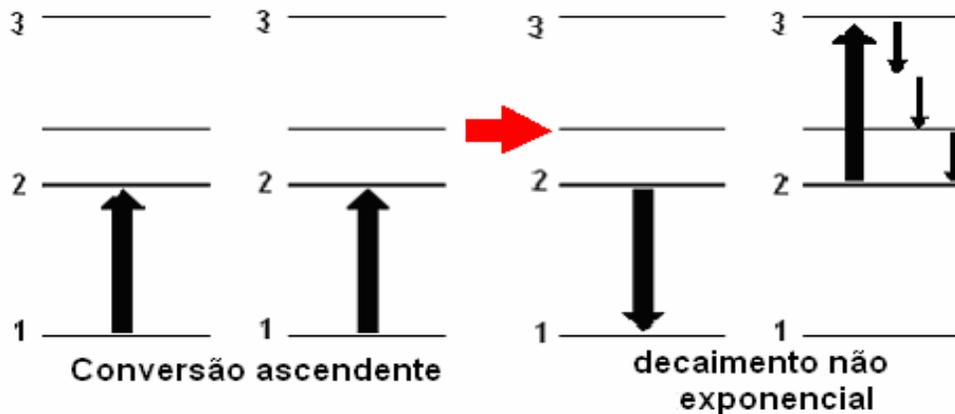


Figura 1.16. Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente cooperativa com o processo de transferência de energia.

1.5.3.3 Conversão Ascendente

O processo de conversão ascendente, também conhecido como: *upconversion* ocorre quando uma onda eletromagnética é absorvida pelo material, o qual emite luz de maior energia. Recentemente, várias demonstrações de emissão laser no visível, com bombeio por lasers de estado sólido, no infravermelho (lasers diodo), têm renovado o interesse nos mecanismos de excitações que resultam no processo de *upconversion* [26]. Na referência [27], mostra-se a obtenção de lasers pelo processo de conversão ascendente.

Existem vários processos que geram conversão ascendente, dentre eles estão: absorção do estado excitado, transferência de energia e relaxação cruzada. Estes processos serão discutidos a seguir.

➤ **Absorção do Estado Excitado**

O processo de absorção do estado excitado é esquematizado na figura 1.17.

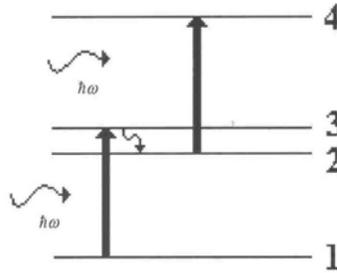


Figura 1.17. Esquema de absorção do estado excitado.

O fóton incidente com energia $h\omega$, promove a transição eletrônica $1 \rightarrow 3$. O elétron no nível 3 pode decair radiativamente ou não radiativamente para o nível (2). A partir do nível 2, outros processos podem ocorrer: um deles é o decaimento radiativo para o nível fundamental e o outro é a absorção de um segundo fóton de energia $h\omega$. No último caso, o sistema é promovido para o nível 4. Este processo é chamado de absorção do estado excitado [28].

Neste processo, o sinal de saída possui dependência quadrática com a potência incidente, pois temos dois fótons incidentes que geram um de maior energia.

O processo de absorção do estado excitado tem dependência linear com a concentração.

➤ **Transferência de Energia**

O processo de transferência de energia ocorre entre dois íons [24], um íon é chamado doador (d) e, o outro, de aceitador (a). Este processo é mostrado esquematicamente na figura 1.18.

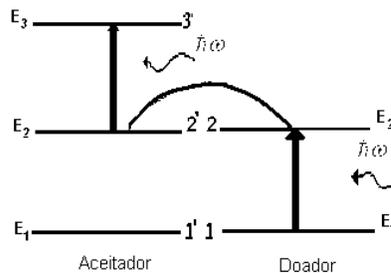


Figura 1.18. Esquema do processo de transferência de energia. E_1' e E_2' correspondem às energias dos níveis i' e i , respectivamente onde $i', i = 2$ ou 3 [29].

Após ocorrer a absorção do estado fundamental no doador, este transfere sua energia para o íon aceitador. Depois, do mesmo modo que a absorção do estado excitado, o íon aceitador absorve outro fóton com energia $\hbar\omega$ e vai para o nível 3'. O que é interessante realçar é que as diferenças de energia dos níveis do doador ($E_2 - E_1$) e do aceitador ($E_{3'} - E_{2'}$ e $E_{2'} - E_{1'}$) devem ser aproximadamente iguais. Este processo tem dependência quadrática com a concentração.

Para o caso de íons de Er^{3+} a conversão ascendente cooperativa é um processo de transferência de energia entre dois íons excitados de Er^{3+} nos níveis próximos ao nível ${}^4I_{13/2}$ [30], como mostrado em figura 1.19.

Um íon excitado de Er^{3+} (doador) transfere sua energia a outro íon excitado (aceitador), fazendo com que o aceitador seja promovido ao nível ${}^4I_{13/2}$ e o doador ao estado fundamental (isto é, o nível ${}^4I_{15/2}$) não-radiativo.

A taxa de conversão ascendente cooperativa depende fortemente do material hospedeiro. Os níveis de energia do íon de Er^{3+} para a amplificação em $1.5 \mu\text{m}$, requerem uma taxa elevada do bombeio para conseguir a inversão da população.

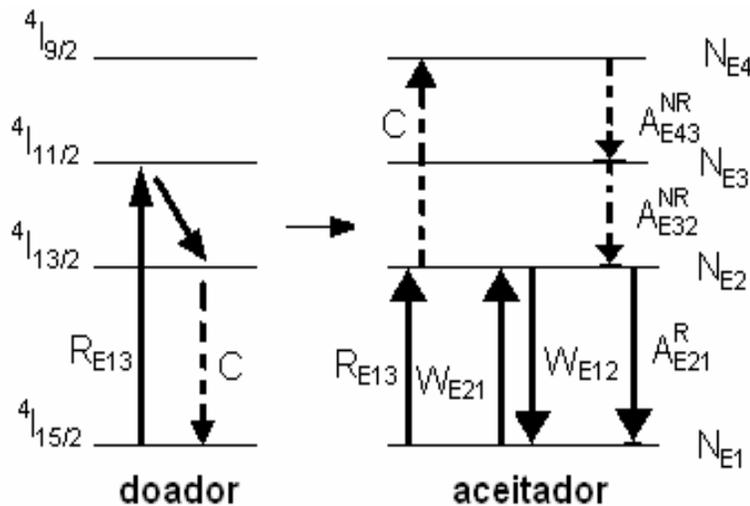


Figura 1.19. Diagrama dos Níveis de Energia dos íons de Er^{3+} com conversão ascendente cooperativa indicado por retas tracejadas, transferência de energia [31].

A figura 1.19 mostra o diagrama de energia do Er^{3+} , considerando um bombeio a 980 nm e o processo de conversão ascendente. As equações que podem descrever este processo são:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_{E_1}}{dt} &= -R_{E_{13}} N_{E_1} - W_{E_{12}} N_{E_1} + W_{E_{21}} N_{E_2} + A_{E_{21}}^R N_{E_2} + CN_{E_2}^2 \\
 \frac{dN_{E_2}}{dt} &= W_{E_{21}} N_{E_1} - W_{E_{12}} N_{E_2} - A_{E_{21}}^R N_{E_2} + A_{E_{32}}^{NR} N_{E_3} - 2CN_{E_2}^2 \\
 \frac{dN_{E_3}}{dt} &= R_{E_{13}} N_{E_1} - A_{E_{32}}^{NR} N_{E_3} + A_{E_{43}}^{NR} N_{E_4} \\
 \frac{dN_{E_4}}{dt} &= -A_{E_{43}}^{NR} N_{E_4} + CN_{E_2}^2 \\
 N_E &= N_{E_1} + N_{E_2} + N_{E_3} + N_{E_4}
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

onde o N_{E_i} são as populações de Er^{3+} nos níveis de energia ${}^4I_{15/2}(E_1)$, ${}^4I_{13/2}(E_2)$, ${}^4I_{11/2}(E_3)$, e ${}^4I_{9/2}(E_4)$. $R_{E_{13}}$ é a taxa de bombeio do Er^{3+} para 980 nm. $W_{E_{12}}$ e $W_{E_{21}}$ são as taxas de absorção e da emissão estimulada no comprimento de onda do sinal. $A_{E_{ij}}^{NR}$ e $A_{E_{ij}}^R$ são os coeficientes de decaimento não radiativo e a taxas radiativas de emissão espontânea entre níveis E_i e E_j . C é o coeficiente de conversão ascendente. Se a taxa do decaimento do multi-fônon entre os níveis de energia i e j é A_{ij}^{NR} , e a taxa de decaimento radiativo do nível i A_{ij}^R , o tempo de vida observada experimental τ_i^{obs} , para este nível está dada por:

$$\frac{1}{\tau_j^{obs}} = \sum_j (A_{ij}^R + A_{ij}^{NR}) \tag{1.20}$$

1.5.4 Alargamento Homogêneo e Inomogêneo

Quando um átomo de terra rara com muitos elétrons é colocado em um campo externo de energia potencial V , devido ao campo magnético ou elétrico, os níveis de energia são desdobrados conforme mostrado na figura 1.20.

Em geral, quando é aplicado um campo magnético aos íons, os níveis de energia se desdobram em níveis cujo número depende do valor quântico do momento angular J .

Este desdobramento é denominado de efeito Zeeman. Por outro lado, quando um campo elétrico é aplicado aos íons, o desdobramento é denominado efeito Stark.

Em materiais vítreos, a interação eletrostática entre os íons e a rede é dominante, assim o desdobramento dos níveis de energia é devido ao efeito Stark. O número de desdobramento provocado pelo efeito Stark é igual $2J+1$.

Além disso, a magnitude do desdobramento de energia depende da magnitude do campo elétrico local, que varia dependendo de sua localização no material hospedeiro.

Portanto, o desdobramento Stark em materiais vítreos varia dependendo da localização dos íons e da magnitude do campo.

Esta variação no desdobramento de energia Stark fornece a banda espectral nas características de absorção e fluorescência dos íons de terras raras.

Conseqüentemente, diferentes matrizes vítreas como vidro de sílica, vidro fluoreto e cristais fornecem características espectrais individuais diferentes devido aos diferentes desdobramentos Stark dos níveis de energia.

A magnitude do desdobramento Stark varia em uma faixa que vai de 200 a 400 cm^{-1} para vidros silicatos, fluoretos e fluorofosfatos dopados com íons de Er^{3+} [32], [33] e [34].

Entretanto, a magnitude do desdobramento Stark é levemente diferente em cada íon devido às diferenças entre os sítios do campo cristalino nas vizinhanças dos íons de terra rara.

Portanto, os níveis Stark apresentam um aparente alargamento originado dos diferentes campos cristalinos ao redor dos íons individuais. Este alargamento é comumente denominado de alargamento inomogêneo e origina-se na estrutura da matriz vítrea [35].

Por sua vez, os níveis Stark individuais flutuam e se alargam como resultado de flutuações do campo cristalino provocado pelo movimento térmico dos átomos. Este alargamento é devido a flutuações térmicas e é comumente denominado alargamento homogêneo [36].

No equilíbrio térmico, a população energética dos íons de Er^{3+} apresenta uma distribuição de Boltzmann, então a razão entre a população de dois sub-níveis Stark adjacentes é dada por $\exp\left[-\frac{\Delta E}{KT}\right]=0,78$. Outro fator importante do alargamento de tipo homogêneo deve-se à variação de temperatura.

Uma vez que o efeito Stark é causado por interações eletrostáticas, coexistentes com a compensação de cargas, a sua intensidade (maior ou menor desdobramentos) é proporcional ao número de dipolos elétricos presentes. Portanto, à sua contribuição para a constante dielétrica (e também para o índice de refração).

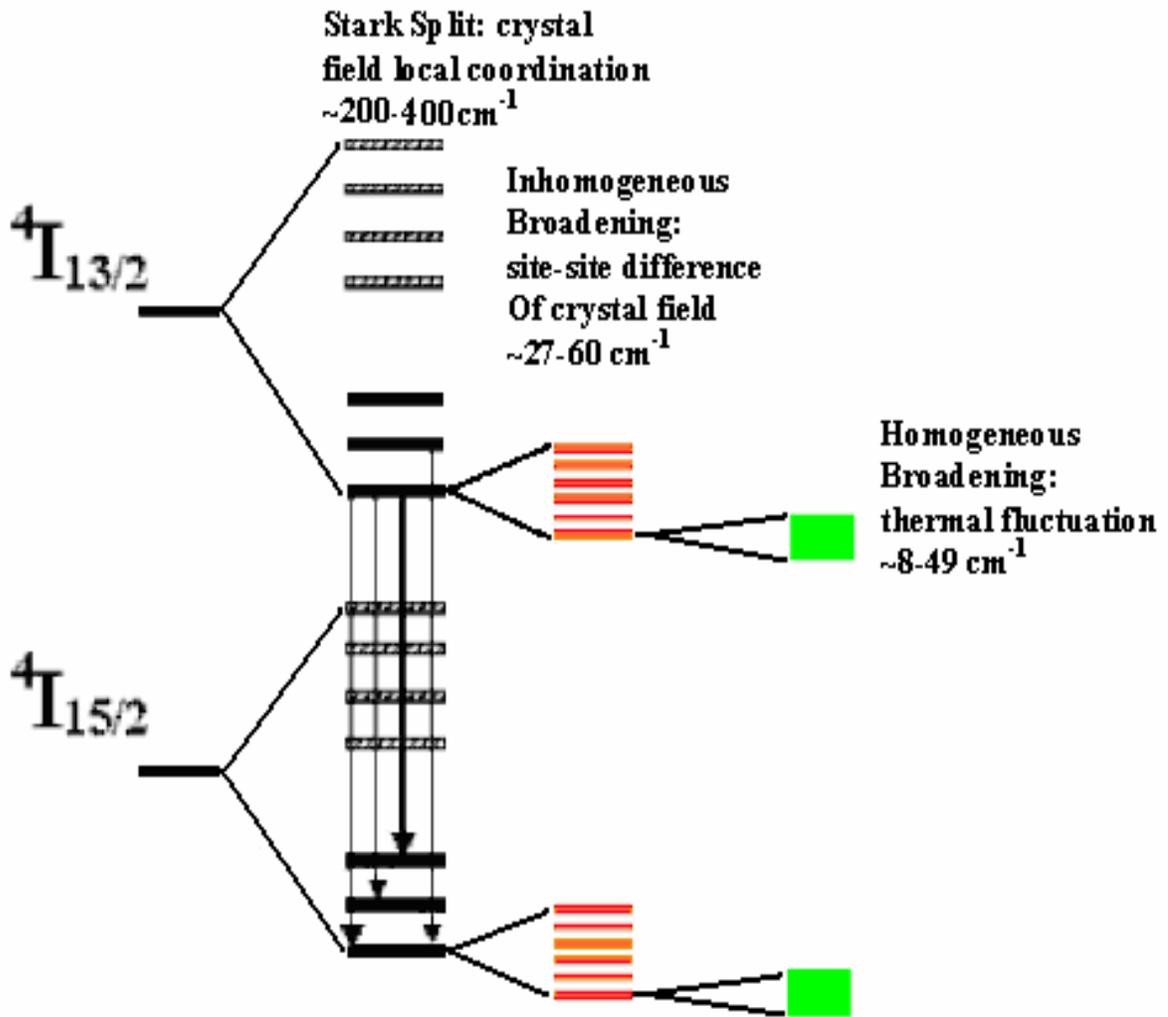


Figura 1.20. Diagrama esquemático mostrando detalhes da estrutura dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} que envolvem desdobramento Stark, alargamento homogêneo e inhomogêneo [37] e [38].

Os autores J. B. Gruber et al [39] e E. Desurvire et al [40], mostram os comprimentos de onda da fluorescência e absorção características dos íons de Er^{3+} (transições de radiação) do nível $^4I_{13/2}$ ao nível $^4I_{15/2}$ para as diferentes matrizes vítreas a temperatura ambiente, ver figura 1.21.

Nesta figura se pode ver que as linhas de fluorescência estão próximas umas de outras e, portanto, as linhas individuais exibem o alargamento inhomogêneo, estas linhas apresentam uma forte sobreposição espectral formando um complexo espectro de fluorescência dos íons de Er^{3+} nesta matriz vítrea [32] e [33].

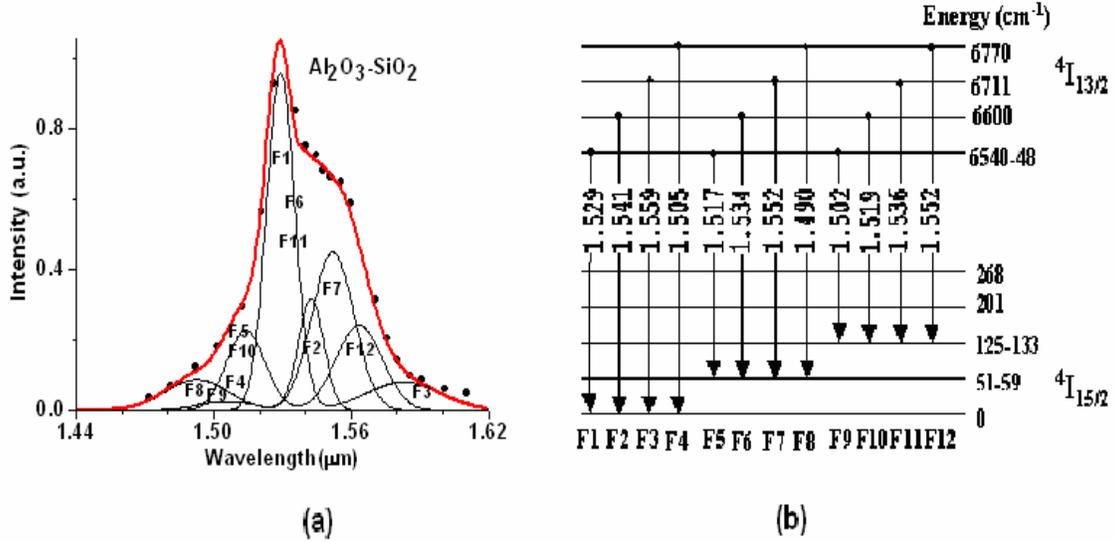


Figura 1.21. Comprimentos de ondas característicos para a fluorescência dos íons de Er³⁺ (transições de radiação ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) para uma matriz vítrea Al₂O₃-SiO₂ (a) Composição espectral da fluorescência a temperatura ambiente para esta matriz vítrea. (b) Níveis Stark e as correspondentes transições da fluorescência. [32] e [33].

1.5.5 Teoria de Judd – Ofelt

Apresentarei a teoria de Judd-Ofelt brevemente em função dos operadores quânticos definidos no formulário tradicional que foi usado por muitos anos para a interpretação dos espectros dos orbitais $4f^N$ das terras raras. Sua teoria é um modelo não-relativístico que está baseada no sistema estático de um íon livre, e nas aproximações da configuração.

A dificuldade em estimar a intensidade das transições de dipolo elétrico é que se surgem nas misturas dos níveis $4f^N$ e próximos a ele nas configurações do elemento estudado. Para calcular tais misturas, temos que ter não somente as energias e as autofunções das configurações tais como $4f^{N-1}5d$ conhecidos, mas também o potencial do campo cristalino responsável pela mistura [12] e [13].

A intensidade de uma transição mediada pelo operador tensor $T_q^{(k)}$, é dada por:

$$S(\gamma J; \gamma' J') = \left| \langle \gamma J \| T^{(k)} \| \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad (1.21)$$

Onde J é o momentum angular total e γ denota os demais números quânticos.

1.5.5.1 Regras de Seleção das Transições Eletrônicas

Várias regras de seleção podem ser obtidas da teoria de Judd-Ofelt. Nesta seção descreverei como são as regras de seleção das diferentes transições eletrônicas para os íons com configuração $4f^N$:

Transições tipo dipolo Elétrico; Judd e Ofelt mostram que atribuindo uma energia tipo potencial médio a todos os níveis de uma configuração $nf^{N-1}n'l'$, a força do oscilador de uma transição entre dois multipletes pode ser simplificada em uma soma dos produtos de parâmetros fenomenológicos T_q e de elementos da matriz de operadores do tensor da unidade $U^{(q)}$ da seguinte forma:

$$f_{ed} = \frac{\nu}{2J+1} \sum_{even} T_q \langle 4f^N [\alpha SL] J \| U^q \| 4f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2 \quad (1.22)$$

Onde ν é uma frequência média para a transição, $U^{(q)}$ é o operador tensor reduzido que faz o enlace entre o nível inicial e o nível final e α é a constante de estrutura fina.

As regras de seleção para as transições do dipolo-elétrico que levantam a degenerescência da configuração incluem: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2l$.

Desprezando os termos que tornam possível a mistura do campo cristalino de multipletos diferentes, temos que J é um bom número quântico e para o orbital $4f^N$, $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 6$. Além disso, os termos de ordem q na equação (1.22) e os valores iniciais e finais de J devem satisfazer a regra triangular: $|J - J'| \leq q \leq |J + J'|$.

Os elementos da matriz de $U^{(q)}$ podem ser avaliados tendo em conta os princípios estabelecidos em [41]. A força do oscilador, e dos parâmetros T_q em (1.22), podem ser derivados das medidas do espectro de absorção definido por:

$$f = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \mu d\nu \quad (1.23)$$

Onde μ é o coeficiente da absorção (cm^{-1}) e N é o número total dos íons ativos pelo volume de unidade, m a massa do elétron, e é a carga do elétron, ν é frequência. Esta equação deve incluir um fator multiplicativo, este fator de correção para dipolo elétrico e as transições magnéticas do dipolo são $9n/(n^2 + 2)$ e $1/n$ respectivamente, n é o índice de refração.

A Probabilidade de Emissão Espontânea; Esta é relacionada pela força do oscilador:

$$A_{ed}([\alpha SL]J; [\alpha' S' L'] J') = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 \nu^3}{mc^3 (2J+1)} \sum_{q \text{ even}} T_q \langle 4f^N [\alpha SL] J \| U^{(q)} \| 4f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle \quad (1.24)$$

f e T_q são assumidos para permitir incluir o campo local no meio vizinho. Então:

$$T_q = \frac{8\pi^3 m}{3h} \left(\frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \right) \Omega_q \quad (1.25)$$

Onde os parâmetros Ω_q contêm as intensidades do campo cristalino.

De acordo com os espectros de absorção, os parâmetros da força do espectro Ω_q (onde; $q = 2, 4, 6$) são calculados para todas as amostras e pelo método de mínimos quadrados obtemos seus valores.

Transições Dipolo-Magnético; Estão sujeitas às regras da seleção: $\Delta\alpha = \Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1 (0 \leftarrow \uparrow \rightarrow 0)$.

A probabilidade para a emissão espontânea da radiação do dipolo magnético entre os estados acoplados intermediários é:

$$A_{md}(J, J') = -\frac{64\pi^4 \nu^3 n^3 e}{6mhc^4 (2J+1)} \left| \sum_{\alpha SL, \alpha' S' L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S' L') \langle 4f^N [\alpha SL] J \| (\vec{L} + 2\vec{S}) \| 4f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle \right|^2 \quad (1.26)$$

Transições Quadrupolo Elétrico; As transições permitidas entre os estados $4f^N$ têm as regras de seleção: $\Delta S = 0$, $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2$. As forças do oscilador podem ser escritas:

$$f_{eq} = \frac{v^3 T_2'}{(2J+1)} \langle f^N \alpha SLJ \| U^{(2)} \| f^N \alpha' S'L'J' \rangle^2 \quad (1.27)$$

$$T_2' = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{2}{5} \frac{\pi^3}{\alpha} \left(\frac{a_0}{c} \right)^3 \chi \langle f^N \left(\frac{r^2}{a_0^2} \right) \| f^N \rangle^2 \quad (1.28)$$

Onde α é a constante de estrutura fina, a_0 é o raio de Bohr, c é a correção local do campo; χ esta dividido em $\chi_{ed} = n(n^2+2)^2/9$ é um fator de correção do dipolo elétrico, e $\chi_{md} = n^3$ para correções do dipolo magnético. A f_{qe} é mais de três ordens de magnitude menor e as transições do quadrupolo elétrico podem ser consideradas insignificantes para o decaimento radiativo [42].

Nas transições $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} valem as regras de seleção seguintes: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$. O estudo experimental de como a composição química do vidro afeta os parâmetros da intensidade Ω_q que corresponde a uma transição dada depende de cada matriz vítrea.

1.5.5.2 Obtenção dos Parâmetros Ω

Do discutido até agora, vemos que a intensidade total do oscilador P para uma transição de

absorção ν é dada por: $f(aJ, bJ') = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed} + n S_{md} \right]$. As intensidades de

transição de linha do dipolo elétrico e do dipolo magnético, (S_{ed} e S_{md}), são:

$$S_{ed}(\alpha J, \alpha' J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \alpha [SL]J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha' [S'L']J' \rangle^2 \quad (1.29)$$

$$S_{md}(\alpha J, \alpha' J') = \beta^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \alpha [SL]J \| L + 2S \| f^N \alpha' [S'L']J' \rangle^2 \quad (1.30)$$

Onde: αJ e $\alpha' J'$, são os números quânticos indicando um nível de energia excitado e o estado fundamental, respectivamente.

Experimentalmente, a intensidade do oscilador P pode ser obtida assim:

$$f(aJ, bJ') = \frac{9mcn}{\pi^2 e^2 (n^2 + 2)^2} \int \sigma(\nu) d\nu. \text{ O método padrão de se obter os parâmetros } \Omega \text{ (} \Omega_2, \Omega_4$$

e Ω_6) é escolher os valores que minimizam o desvio quadrático médio entre as intensidades observadas dos osciladores dadas pela ultima equação e aquelas calculadas para o oscilador em forma teórica. A intensidade do oscilador para qualquer transição de emissão pode ser calculada utilizando os parâmetros Ω obtidos pela equação (1.29) e (1.30). A taxa de emissão espontânea é dada por:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^2 (2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (1.31)$$

A secção reta do pico da emissão induzida está relacionada com a taxa de emissão

espontânea radiativa pela transição: $\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(\alpha J, \alpha' J')$, onde a largura de linha

efetiva $\Delta\lambda_{eff}$ é usada para vidros, pois as bandas de emissão como também as bandas de absorção apresentam características assimétricas.

Devo mencionar que nos vidros as contribuições do dipolo magnético e do quadrupolo elétrico são pequenas em comparação com a do dipolo elétrico.

Isto se atribui à baixa simetria (a qual depende do número de coordenação que por sua vez depende das perturbações do campo elétrico e dos campos vizinhos), associada com as terras raras dentro da matriz vítrea. Por esta razão se faz a aproximação $S \cong S_{ed}$.

Finalmente, tendo em consideração o mencionado acima, realizamos o cálculo do tempo de vida radiativo do nível J o qual pode ser expressado em termos das probabilidades de emissão espontânea como: $\tau_J^{-1} = \sum_{J'} A(J, J')$, onde a somatória é sobre todos os níveis

terminais J' .

Com a análise de Judd-Ofelt torna-se possível obter as propriedades espectroscópicas, tais como a secção reta da transição de emissão estimulada, o tempo de vida radiativo e a razão de ramificação de qualquer transição ${}^4f\text{-}{}^4f$.

Por outro lado, a análise de Judd-Ofelt pode ser utilizada para estimar a absorção do estado excitado e a probabilidade de interação íon-íon que provoca a transferência de energia e o fenômeno de “*quenching*” da fluorescência.

1.6 Troca Iônica

Esta técnica foi discutida detalhadamente por Ramaswamy e Srivastava [43]. Para fabricar um guia de onda num substrato vítreo, é necessário criar uma região com um índice de refração maior que outra região do mesmo. O índice de refração do vidro está relacionado com a densidade do vidro e a polarizabilidade eletrônica dos íons constituintes.

Nesta técnica, uma lâmina de vidro que contém íons móveis sob a forma de óxidos, normalmente os alcalinos, 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, uma película se forma sobre a superfície do vidro, com um índice de refração diferente do substrato, (ver figura 1.22), devido à diferença de polarizabilidade eletrônica causada pela troca iônica.

A troca iônica do vidro se realiza devido à presença de óxidos alcalinos na estrutura do vidro que não formam ligações covalentes com o resto dos óxidos da estrutura.

A presença de átomos alcalinos, cujas ligações (iônicas) são mais fracas do que as outras espécies permite aos mesmos abandonar os lugares sob o efeito da agitação térmica, provocando assim a criação de lugares não ocupados, chamados defeitos pontuais.

No vidro, este fenômeno é essencial porque permite à espécie intercambiável, como por exemplo, o íon de Sódio Na^+ , a movimentar-se por saltos sucessivos de um lugar a outro e eventualmente, a trocar de posições com outro íon através da superfície.

Na tabela 1.3 observamos alguns íons alcalinos monovalentes para a troca iônica, onde podemos ver o incremento do índice de refração que este realiza quando é submetido à troca iônica, assim como também os diferentes sais e seus pontos de fusão.

A técnica mais explorada provavelmente é da troca iônica entre os íons $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ [44]. Na figura 1.22 descreve-se todo o processo mencionado acima, além de mostrar como muda o índice de refração no guia de acordo com a profundidade do filme criado.

Tabela 1.3. Parâmetros relevantes para a troca iônica.

Íon	Polarizabilidade eletrônica (\AA^3)	Raio iônico (\AA)	Sais	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Incremento do índice de refração
Na^+	0,41	0,95	NaNO_3	307	380	--
Ag^+	2,4	1,26	AgNO_3	212	444	0,09
K^+	1,33	1,33	KNO_3	334	400	0,009

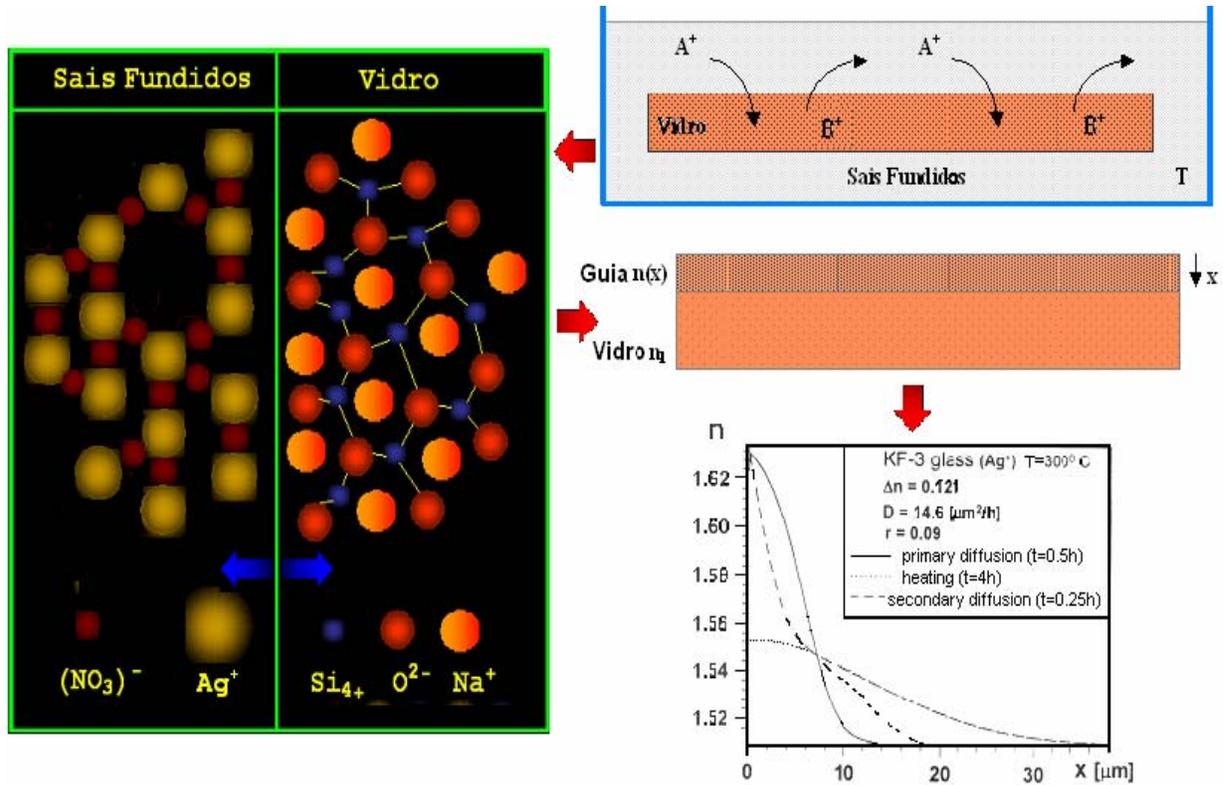


Figura 1.22. Representação esquemática da troca iônica e perfil do índice de refração no guia de onda, [45]. O gráfico n Vs. X (μm) mostra o perfil do índice de refração no vidro KF-3 a uma temperatura constante de 300°C e três tempos diferentes, onde se mostra o coeficiente de difusão D para este vidro.

1.6.1 Equilíbrio e Equação de Difusão

Um vidro que contém em sua rede um cátion monovalente B é submerso numa solução de sais fundidos que contém um cátion monovalente A difundido. O íon A passa no vidro através de uma interface com gradiente de potencial químico e a fim de manter a neutralidade da carga, o íon B é liberado do vidro.

Este processo de troca iônica pode ser representado por uma reação total como segue [46]:



A taxa da troca iônica pode ser limitada pelos seguintes processos:

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

A transferência dos cátions no sal fundido ocorre pela difusão e pela convecção. A convecção pode ser alterada agitando o sal fundido. Entretanto, perto da interface vidro-sais fundidos, pode existir uma região onde nenhuma mistura ocorre por causa do atrito do fluido na interface.

Através deste limite estagnado, toda a transferência de massa dos cátions na interface de reação ocorre através da difusão. Se na difusão da fase líquida o fornecimento do reagente é considerável a remoção dos produtos da interface é suficiente, o processo não é limitado pela transferência de massa.

Para que a difusão seja um processo limitado no sal fundido, o parâmetro importante é que

$$\left(\frac{\bar{N}_A}{N_A} \right) \left(\frac{\bar{D}_A}{D_A} \right)^{1/2}, \text{ onde } N_A \text{ denota a concentração molar do cátion } A \text{ e } D_A \text{ é o coeficiente}$$

de autodifusão. A difusão nos vidros não pode ser considerada como um transporte em um meio viscoso.

Em um vidro óxido, os íons alcalinos são praticamente os únicos portadores de cargas elétricas susceptíveis de sair da rede vítrea, íon A , e com a entrada de outros íons, como o íon B , ambos têm diferentes mobilidades e estabelecem um campo elétrico que acelera o cátion mais lento e freia o mais rápido, de tal maneira a manter a igualdade de fluxos e a neutralidade elétrica do sistema.

O fluxo J_i da espécie i na direção x é dado pela expressão:

$$J_i = -U_i \left[RT \frac{\partial C_i}{\partial x} \frac{Ln a_i}{Ln C_i} + Z_i C_i F E \right], \text{ onde } U_i \text{ é a mobilidade elétrica de ação que é definida}$$

pela velocidade média adquirida sob ação do campo elétrico, R é a constante dos gases ideais, C_i é concentração, F é a constante de Faraday e Z_i é a quantidade de carga. O fluxo J_i é definido pela quantidade de cátions que atravessa uma unidade de área de um plano perpendicular na direção do fluxo por unidade de tempo.

A força motriz de transporte na direção x é negativa e é constituída pelo gradiente do potencial químico total u : $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{RT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln C} + ZFE$. Como descrevemos anteriormente, a

análise que estamos realizando é para condições de neutralidade elétrica de difusão de dois

íons, pelo que: $E = \frac{RT}{F} \frac{\partial C_A}{\partial x} \left(\frac{Z_A(D_B - D_A)}{Z_A^2 C_A D_A - Z_B^2 C_B D_B} \right) \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A}$.

Realizando um desenvolvimento para mudanças fracas do potencial elétrico, é necessária a neutralidade de íons no sistema. Portanto, é desnecessário saber a quantidade de íons relacionados nas variações com relação à concentração total de íons.

Então, podemos escrever o fluxo da seguinte maneira [46]:

$$\vec{J}_A = -D_A \left[\frac{Z_A^2 C_A D_B + Z_B^2 C_B D_A}{Z_A^2 C_A D_A + Z_B^2 C_B D_B} \right] \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1.32)$$

Com um resultado similar para \vec{J}_B .

Na figura 1.23, podemos observar uma representação esquemática destas últimas equações, na interface dos sais fundidos e no vidro.

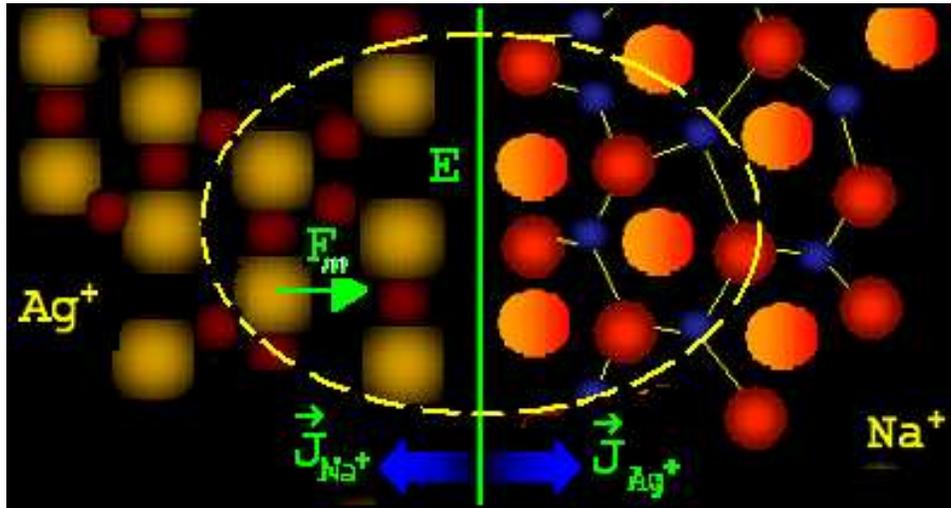


Figura 1.23. Nesta figura podemos observar o fluxo dos íons de Ag^+ e Na^+ na interface com um campo elétrico E que deve manter as condições de neutralidade elétrica de difusão, onde F_m é a força motriz.

Continuando com a análise na interface, a taxa total da reação é afetada pela cinética da reação da troca iônica. É altamente improvável que a cinética superficial seja limitada pela

taxa total de reação, devendo ser muito mais rápida do que a dos processos de transporte na fase do sal fundido e do vidro.

Na fase vítrea, o transporte de massa é realizado inteiramente pela difusão dos cátions. O estado de equilíbrio da reação $A + \bar{B} = \bar{A} + B$, especifica a condição de limite da superfície para o processo da difusão e a mudança acompanhando variações do índice da superfície. Assim, o controle do perfil da difusão do cátion B no vidro é sujeito à manipulação desta condição limite e das propriedades do transporte (difusão) do cátion no vidro.

Aplicando um método conveniente de notação, num problema binário, a definição das frações do cátion podem escrever-se como: $N_A = \frac{C_A}{(C_A + C_B)}$, $N_B = \frac{C_B}{(C_A + C_B)}$, 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: $N_A + N_B = \bar{N}_A + \bar{N}_B = 1$.

No trabalho de Garfinkel [46] descreve-se um modelo bem sucedido para o equilíbrio da troca iônica entre os sais fundidos e o vidro. Define-se a constante de equilíbrio como: $K = \frac{\bar{a}_A a_B}{\bar{a}_B a_A}$.

As atividades termodinâmicas dos cátions no sal podem ser expressas como: $a_i = \gamma_i N_i$, onde γ_i ($i = A$ e B) é o coeficiente da atividade do íon respectivo. A relação do coeficiente da atividade no sal fundido pode ser representada pela Teoria Regular da Solução, mostrada na seguinte relação matemática:

$$\ln\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right) = \left(\frac{\Omega}{RT}\right)(1 - 2N_B) \quad (1.33)$$

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 sal fundido. Neste modelo, o estado de referência para a atividade de cada íon é escolhido como: $\lim_{N_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$.

Na fase vítrea, a relação das atividades dos dois cátions é representada pelo comportamento do tipo n sugerido primeiramente por Rothmund e Kornfeld [47]:

$$\frac{\bar{a}_A}{\bar{a}_B} = \left(\frac{\bar{N}_A}{\bar{N}_B} \right)^n \quad (1.34)$$

O estado de referência é definido como: $\lim_{N_i \rightarrow 1} \bar{a}_i = \bar{N}_i$.

Substituindo nas equações desenvolvidas até agora achamos a seguinte equação:

$$\text{Ln} \left(\frac{N_A}{1 - N_A} \right) + \frac{\Omega}{RT} (1 - 2N_A) = \eta \text{Ln} \left(\frac{\bar{N}_A}{1 - \bar{N}_A} \right) - \text{Ln} K \quad (1.35)$$

Se os modelos para os coeficientes da atividade nas duas fases forem válidos, um gráfico do lado esquerdo de (1.35) 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 unitário, 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 composição do sal fundido.

Uma vez que os parâmetros η e K foram determinados, a equação (1.35) fornece uma relação entre \bar{N}_A e N_A na superfície do vidro da qual podem ser obtidas condições-limite exatas para a solução da equação da difusão.

Uma maneira de se saber a concentração do cátion A na superfície do vidro e do cation B nos sais fundidos é através da condição de equilíbrio $A + \bar{B} = \bar{A} + B$ e $N_A + N_B = \bar{N}_A + \bar{N}_B = 1$ e que estas últimas são obtidas de C_A e C_B . A figura 1.24 mostra esta relação das frações do íon de prata Ag^+ .

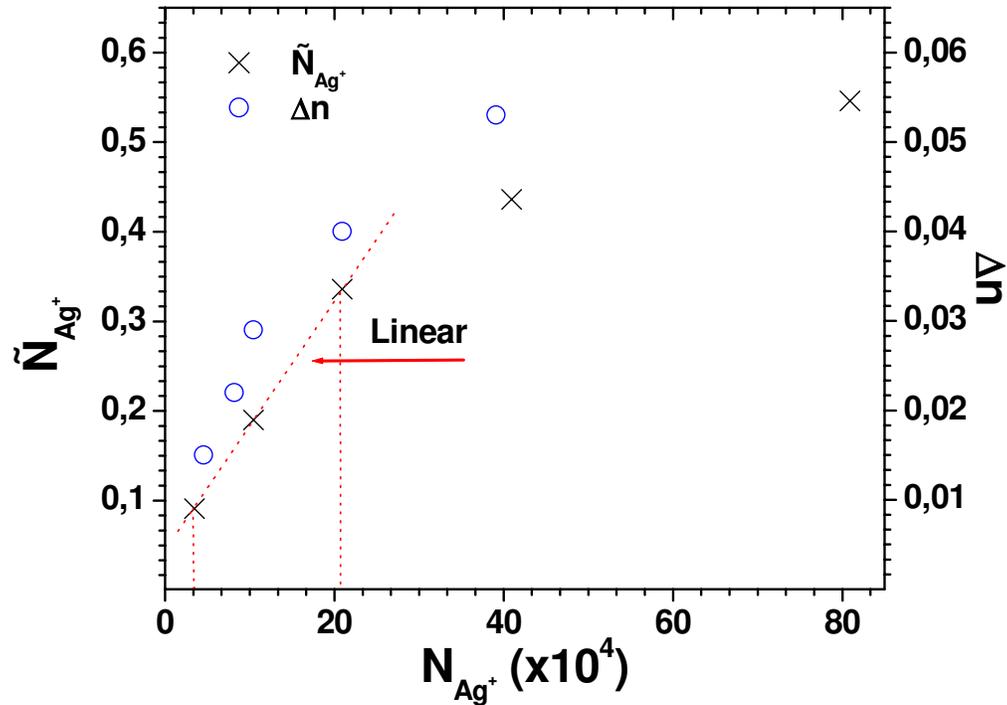


Figura 1.24. Mudança do Δn do vidro e a concentração de prata na superfície \bar{N}_{Ag^+} com as concentrações dos sais fundidos N_{Ag^+} [48]

A figura 1.24 mostra a relação entre o \bar{N}_{Ag^+} e N_{Ag^+} e Δn tal como se mostra na referência [41], para um vidro silicato tipo soda-lime. Na faixa de 0 a 20 ($x10^4$) de N_{Ag^+} observamos um comportamento linear de \bar{N}_{Ag^+} e N_{Ag^+} e Δn , este fato é importante já que nesta região será definido o processo de troca iônica de meus vidros.

1.6.2 Efeito de Mistura Alcalina

A despeito de que geralmente o coeficiente da autodifusão de cada íon é independente da concentração, é conhecido que quando dois íons alcalinos estão presentes no vidro, algumas propriedades se relacionaram diretamente ao movimento do íon alcalino.

A consequência geral de adicionar um segundo íon alcalino é uma redução significativa no coeficiente de difusão do íon alcalino original.

Esta redução no coeficiente de difusão ocorre se raio iônico do segundo íon alcalino for maior ou menor que do íon alcalino original, o valor da mudança varia diretamente com a concentração e a combinação do tamanho do segundo íon alcalino.

Além disso, o coeficiente de autodifusão de um íon alcalino B é sempre consideravelmente maior do que o coeficiente de difusão do íon alcalino A . Isto implica que

$$\bar{D}_A \ll \bar{D}_B \quad \text{para} \quad \bar{N}_A \ll 1 \quad (1.36)$$

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 subitamente no vidro durante o processo da difusão e esta dependência da concentração das constantes da autodifusão deve ser considerada explicitamente ao derivar a equação da difusão.

1.6.3 Solução da Equação de Difusão

Três casos podem ser considerados:

- Difusão sem um campo elétrico externo.
- Difusão com um campo elétrico externo, [49].
- Troca iônica de duas etapas [50].

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

A *Difusão sem um Campo Elétrico Externo* é resolvida tendo: $\nabla \cdot E$ igual a zero (isto é se a carga local é esquecida) a equação (1.35) pode ser mais simplificada. Pode-se mostrar [51] que a equação bidimensional da difusão se torna:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\eta \bar{D}_A}{1 - \chi \bar{N}_A} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\eta \bar{D}_A}{1 - \chi \bar{N}_A} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial y} \right) \quad (1.37)$$

Supondo a ausência de um campo elétrico, meio homogêneo e ortotrópico, e, adotando coordenadas cartesianas com eixos coincidentes com os eixos principais do tensor simétrico

de segunda ordem de difusividade, D (onde $D = \begin{bmatrix} k_{xx} & 0 \\ 0 & k_{yy} \end{bmatrix}$, contém os coeficientes de difusão do material), obtemos a aproximação bidimensional de (1.37).

Simplificações adicionais ocorrem nos seguintes casos:

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

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \eta \bar{D}_A \left(\frac{\partial^2 \bar{N}_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{N}_A}{\partial y^2} \right) \quad (1.38)$$

- (ii) Se $\bar{N}_A \ll 1$, isto é, se a concentração do íon no sal fundido for muito menor do que aquela do íon no vidro. Neste caso, a equação da difusão reduz-se também a (1.37). Esta aproximação é razoavelmente válida para as condições da fabricação de guias de onda monomodo [52] e [53] que usam íons de prata.

- (iii) Para o caso de guias de onda planares, a equação (1.38) reduz-se à equação unidimensional da difusão que é descrita normalmente como:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial x} \right) \quad (1.39)$$

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

$$\tilde{D} = \frac{\eta \bar{D}_A}{(1 - \chi \bar{N}_A)} \quad (1.40)$$

Daqui pode-se obter a equação geral da difusão para guias planares:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \eta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\bar{D}_A}{1 - \chi \bar{N}_A} \frac{\partial \bar{N}_A}{\partial x} \right) \quad (1.41)$$

A solução para vários valores de χ é obtida por solução numérica, sendo os resultados dados por Crank [54]. O método de diferença finita foi usado por diversos autores para resolver ambas equações unidimensional e bidimensional com sucesso [37].

(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 (1.41) da difusão tem a forma mais simples:

$$\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial t} = \eta \bar{D}_A \frac{\partial^2 \bar{N}_A}{\partial x^2} \quad (1.42)$$

e com as condições iniciais e de fronteira dadas respectivamente por

$$\begin{aligned} \bar{N}_A(x, 0) &= 0 & \text{para } x > 0, \\ \bar{N}_A(\infty, t) &= 0, \\ \bar{N}_A(0, t) &= \bar{N}_0 & \text{para todo } t \geq 0, \end{aligned}$$

A solução de (1.37) é

$$\bar{N}_A(x, t) = \bar{N}_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{W_0}\right) \quad (1.43)$$

onde

$$\begin{aligned} W_0 &= 2\sqrt{(\eta \bar{D}_A t)} \\ e \\ \operatorname{erfc}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-\chi^2) d\chi \end{aligned} \quad (1.44)$$

W_0 é chamado profundidade eficaz da difusão e corresponde à distância 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 $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ [55], o coeficiente de interdifusão é altamente dependente da concentração e perfis de degraus são obtidos quando α se aproxima da unidade.

(C) Para valores intermediários de χ , perfis Gaussianas são obtidas ($\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$: [56] ou $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ quando $\bar{N}_{\text{Ag}} \rightarrow 1$ [37] e [57] :

$$\bar{N}_A(x,t) = \bar{N}_0 \exp\left(-\frac{x^2}{W_0^2}\right) \quad (1.45)$$

Para valores pequenos de \bar{N}_0 , a equação (1.45) representa o perfil do índice de refração [58]:

$$n(x) = n_v + \Delta n \exp\left(-\frac{x^2}{d^2}\right) \quad (1.46)$$

Esta equação é de grande relevância, já que a partir desta determinarei o perfil do índice de refração nos vidros TEGNAZO.

Desta equação temos que:

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.

Na figura 1.25, podemos ver como é o comportamento da última equação (1.46).

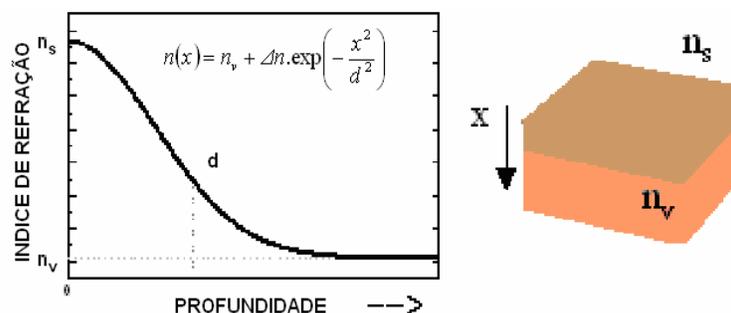


Figura 1.25. Mudança do índice de refração com respeito à profundidade do guia.

Além disso, a profundidade efetiva do guia, d , obedece à equação: $d = (D_e t)^{1/2}$, onde; D_e é o coeficiente de difusão efetivo e t é o tempo de difusão.

Ademais, o coeficiente tem dependência com a temperatura na forma de Arrhenius:

$$D_e = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1.47)$$

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 ($8,314 \text{ J/K}^0\text{mol}$). Através deste modelo encontraremos os parâmetros ótimos para a fabricação de guias de onda planares e canais.

É de muita importância o conhecimento do coeficiente de difusão e da energia de difusão, já que estes parâmetros permitem determinar as condições de fabricação dos guias de ondas planar e canal nos sistemas vítreos fabricados nessa tese de mestrado.

Bibliografia

- [1] Julian Bristow, *Laser Focus World*, vol. 1, 101 (2002)
- [2] P.K. Then and R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 60 (10), 1970.
- [3] Miller, S.E. and L. C. Tillotson, *Appl. Opt.* , vol. 5, 1538 – 1549 (1996).
- [4] J.S. Wang, E.M. Vogel, J.G.H. Sigel, *Opt. Mater (Netherlands)*, vol. 3, 187-203 (1994).
- [5] Neov S, Kozhukharov V., Gerasimova I., Krezhov E. And Sidzhimov; *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, vol. 12, 2475 (1979).
- [6] Vladimir Kozhukharov, Herbert Bürger, Stoiko Neov, and Bozhko Sidzhimov; *Plyhedron*, vol. 5, No. 3, 771-777 (1986).
- [7] Raouf A. H. El-Mallawany; *Tellurite Glasses Handbook*, CRC Press, 42 (2002).
- [8] Shinichi Sakida, Satoshi Hayakawa, and Toshinobu Yoko; *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 243, 1-12 (1999).
- [9] O. Lanqvist; *Acta Chemica Scandinavica (Copenhagen)*, vol. 22, 977 (1968).
- [10] J.S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer; *Opt. Mat.*, vol. 3, 187-203 (1994).
- [11] Dieke, G. H., *Spectral and Energy Level of Rare earth Íon in Crystals*, Jhon Wiley, New York, 1968.
- [12] Dieke, G. H., Grosswhite, H. M., *Appl. Opt.*, vol. 2, 675 (1963).
- [13] *Fundamentals of Photonics*, Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, INC, 1998.
- [14] Judd, B. R., *Phys. Rev.*, vol. 127, 750 (1962).
- [15] Ofelt, G. S., *J. Chem. Phys.*, vol. 37, 511 (1962).
- [16] *Glasses for Photonics*, Masayuki Yamane and Yoghiiyuke Asahara, Cambridge University Press, 1 ed. 2000.
- [17] *Introdução a Química Geral*, Otto Alcides Ohlweiler, Editora Globo, 1 ed., Porto Alegre, 72-89 (1996)
- [18] A. Jha, S. Shen and M. Naftaly, *Phys. Rev. B*, vol. 62 (10), 6215-6227) 2000.
- [19] Ratnakaram Y.C. and Reddy A.V., 2000 *J. Non. – Cryst. Solids*, vol. 27, 142.
- [20] Y. C. Ratnakaram, R. P. Sreekanth, K. P. Rannseh, J.L. Rao and Ramakrishna, *J. Phys. Cond. Matter*, vol. 15, 6715-6730 (2003).

- [21] Wang J. S., Vogel E.M. and Snitzer E., *Opt. Mat.*, vol. 3, 187-203 (1994).
- [22] Hirao K., Todoroki S. and Soga N., *J Nom Cryst. Sol.*, vol. 175, Issue 2.3, 263-269 (1994).
- [23] Wyatt R. *Proc. SPIE*, vol. 1171, 54 (1989).
- [24] Ainslie B.J., Craig-Ruan S.P., Davey S.T., armitage J.R., Atkins c.G., Massicott and Wyatt R., *IEE Proc. Pt. J. Optoelectronics*, 137, 205 (1975).
- [25] Kagi N., Oyobe A. And Nakamura K., *IEE Photon, Tech. Lett.*, vol. 2, 559 (1976).
- [26] Lenth, W., Macfarlane, R. M., *J. of Lumi.*, vol. 45, 346 (1990).
- [27] Jourbert, M. F., Guy, S., Jacquier, B. *Phys. Rev. B*, vol. 48, 10031 (1993).
- [28] Ribeiro, C. T. M., tese de Mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), (1999).
- [29] P.M. Peters, S.N. Houde-Walter, *J. Non-Crys. Solids*, vol. 239, 162-169 (1998)
- [30] J. C. Wright. in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, F.K. Fong, ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1976), Chap. 4.
- [31] Bor-Chyuan, Hwang, S. jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello and N. Peyghambarian, *J. Opt. Soc. Am.B*, vl. 17 (5), 833-839 (2000).
- [32] W. J. Miniscalco, *Optical and Electronic Properties of Rare Earths Íons In Glasses*. In; *optical Fiber Lasers and amplifiers*. M. J.F. Dognnet, Ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 10 (1993).
- [33] R. M. Macfarlane and R. M. Shelby, *J. Lum.*, vol. 36, 179 (1989).
- [34] Desurvire F. and J. R. Simpson, *Opt. Lett.*, vol. 15, 547 (1990).
- [35] D. E. McCumber and M. D. Sturge, *J. Appl. Phys.*, vol. 34, 1682 (1963).
- [36] P. M. Selzer, D. I. Huber, D. S. Hamilton, W. M. Yen and J. M. Weber, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 36, 813 (1976).
- [37] Zemon S., Lambert G., Miniscalco W. and Thompson B. A., *Proc. SPIE*, vol 1581, 91 (1991).
- [38] Macfarlane R. M. and Shelby R. M., *J. Lum.* 36, 179 (1989).
- [39] J. B. Gruber, W. F. Krupke and J. M. Poindexter, *J. Chem. Phys.*, vol. 41, 3363 (1964).
- [40] E. Desurvive and J. R. Simpson, *Opt. Lett.*, vol. 15 (10), 547 (1990).
- [41] W. J. Miniscalco, R. S. Quimby, *Opt. Lett.*, vol. 16, 258 (1991).
- [42] M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157, 262 (1967).

- [43] R.V. Ramaswamy, R. Srivastava and Chludzinski, In Tech. Dig., Conference on Gradient-Index Optical Imaging Systems (Optical Society of America, Washington, D.C.) GRIN'87 (Reno, NV), Jan, 1987, pap. ThB4-1.
- [44] T. Findakly, Opt. Eng., vol. 24 (2), (1985).
- [45] Aleksander Opilski, Roman Rogozinski, Marek Blahut, Pawel Karasinski, Kazimierz Gut and Zbigniew Opilski, Opt. Eng., vol. 36 (6), 1625-1638 (1997).
- [46] H. M. Garfinkel, J. Phys. Chem., vol. 72 (12), 4175-4181 (1968).
- [47] Rothmund, V., and Kornfeld, G., Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 103, 129.
- [48] R.V. Ramaswamy and R. Srivastava, J. Lightwave Tech., vol. 6 (6), 984-1002 (1988).
- [49] Alfred R. Cooper, Mahmoud abou el-Leil; Applied Optics, vol. 19 (7), 1087-1091 (1980).
- [50] Cheng, H. C., Ramaswamy R. V., Srivastava, R.; Technical Digest of the 7th Topical Meeting on Gradient-Index Opt. Imaging Systems, (1987), Reno, Nevada, Paper ThC2-1.
- [51] R. G. Walker, C. D. W. Wilkinson, and J. A. H. Wilkinson, App. Opt., vol. 22 (12), 1923-1928 (1983).
- [52] R. V. Ramaswamy, and S. I. Najafi, IEEE J. Quantum Elec., vol. QE-22 (6), 883-891 (1986).
- [53] Chludzinski, P., Ramaswamy, R. V., and Anderson, T. J., Phys. Chem. Glasses, vol. 28, 169 (1987).
- [54] Crank, J.; The Mathematics of Difussion, Oxford: Clarendon Press (1956).
- [55] V. Neuman, O. Parriaux, and L. M. Walpita, Electronics Letters, vol. 15 (22), 704-706 (1979).
- [56] Jacques Albert, and g. L. Yip, Applied Optics, vol. 24 (22), 3692-3693 (1985).
- [57] R. H. Doremus, The Journal of Physical Chemistry, vol. 68 (8), 2212-2218 (1964).
- [58] Najafi, S. I., Srivastava, R., and Ramaswamy, R. V., App. Opti., vol. 25 (11), 1840 (1986).

Capítulo II

Parte Experimental

2.1 Introdução

Neste capítulo detalharemos o processo de fabricação e caracterização das matrizes vítreas deste trabalho: 75%TeO₂ - 2%GeO₂ - (10+x)%Na₂O - (12-x)%ZnO - 1%Er₂O₃, (%mol) onde “x”, representa as modificações que fiz nas concentrações dos componentes desta matriz vítrea. Pelos componentes dos vidros, darei a seguinte denominação às amostras: **TEGNAZO(10+x)**, (onde **TE** – TeO₂, **G** – GeO₂, **NA** – Na₂O, **ZO** - ZnO). As modificações têm por objetivo encontrar melhor matriz vítrea para realizar a troca iônica entre a Ag⁺→Na⁺, levando em conta as propriedades térmicas.

Na preparação das amostras vítreas a escolha do tipo de cadinho é fundamental, assim como a limpeza dos mesmos antes de sua utilização, pois um cadinho que não tenha sido bem limpo pode prejudicar todo o trabalho desenvolvido, já que pode reagir com os componentes das diferentes matrizes vítreas.

Na tentativa de encontrar materiais vítreos que possam ser usados na fabricação dos guias de onda canais com grande largura de banda, pelos processos de troca iônica e por fibra sobre vidro (FV), as condições de trabalho devem ser ótimas, como por exemplo, limpeza dos equipamentos, mistura dos componentes, tempo de fusão, tempo de tratamento térmico, ótimo polimento dos vidros, choque térmico (no processo de troca iônico), durabilidade e estabilidade para o processo de fotolitografia e estabilidade térmica (no processo de FV).

2.2 Preparação das Amostras

Fabriqueei amostras maciças com o objetivo de encontrar sistemas que não apresentem cristalização, para posteriormente testar estas amostras por uma série de caracterizações térmicas, espectroscópicas e ópticas.

Os sistemas vítreos estudados foram dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} . O objetivo principal é procurar aumentar a largura de banda dos íons de Er^{3+} nas matrizes vítreas, ótima eficiência quântica para conseqüentemente encontrar sistemas ótimos no processo de troca iônica e para a fabricação de um amplificador óptico na forma de guia de onda canal ou planar curto. Efetuei também a fabricação de fibra óptica com alto índice de refração, utilizada para o processo de fabricação de guias de ondas canal pela técnica de fibra em vidro, com outro substrato de menor índice de refração. Ambos sistemas vítreos devem ter valores de coeficiente de expansão térmica próximos.

2.2.1 Materiais e Composição

Na tabela 2.1 ilustra-se as composições das diferentes matrizes vítreas fabricadas. As amostras são preparadas em quantidades de 30 g, pesadas em uma balança eletrônica com precisão em gramas de $\pm 0,0001$, posteriormente as composições foram trituradas e misturadas para obter finalmente compostos homogêneos.

Todos os componentes químicos utilizados apresentam pureza do 99,99%. As matérias-primas precursoras encontram-se na forma de pó, distribuídas pelo fornecedor CERAC Americana.

Tabela 2.1. Concentrações dos componentes nos vidros TEGNAZO(10+X) (mol%).

Vidro	TeO_2	GeO_2	Na_2O	ZnO	Er_2O_3
TEGNAZO10	75	2	10	12	1
TEGNAZO12	75	2	12	10	1
TEGNAZO15	75	2	15	7	1

2.2.2 Técnica de Fusão

Uma vez obtida a mistura homogênea das diferentes matrizes vítreas em forma de pó, estas são acondicionadas no cadinho de platina, com 99,99% de pureza (este cadinho é previamente limpo com uma solução de HF por 24 horas e posteriormente lavado com água destilada e secado por 1 hora a 100°C na estufa, para que possa ser usado de novo).

Após esta etapa, o cadinho é levado para um forno tipo horizontal, como se mostra na figura 2.1 a, introduzido com a ajuda de um bastão de sílica, o qual oferece a possibilidade de agitá-lo de modo que o material fundido fique homogêneo e possa também eliminar as bolhas e estrias geralmente ocorrem neste processo convencional de fusão.

Devo mencionar que o forno onde realizei o processo de fusão dos vidros circula gás oxigênio tal como se mostra na figura 2.1 a. Este deixa a atmosfera no interior do forno oxidante, além de realizar processos de purificação de impurezas provenientes do laboratório.

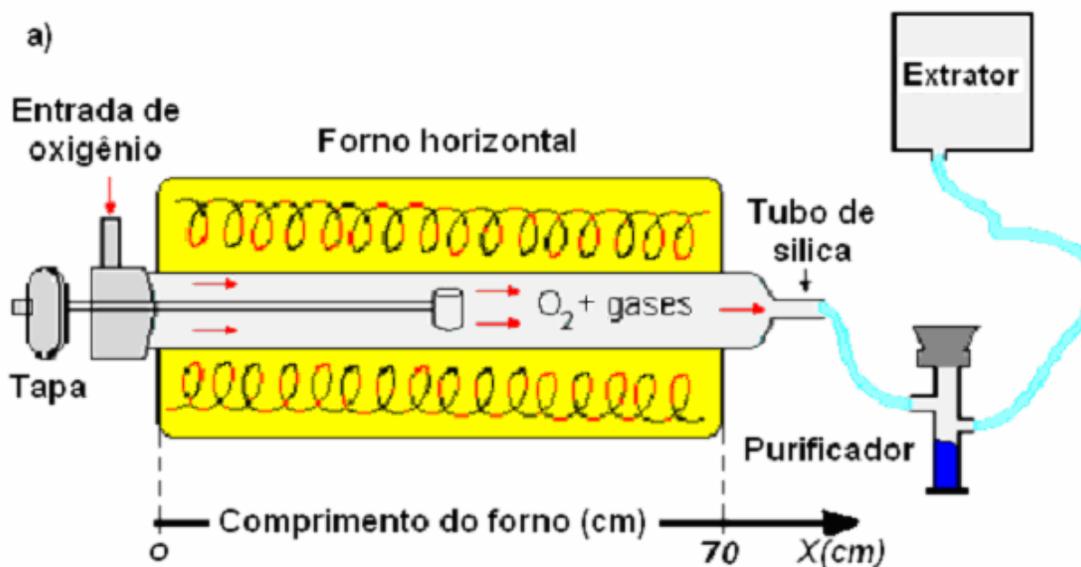


Figura 2.1. a) Esquema do forno horizontal, com que realizei a fusão dos vidros.

A figura 2.1 b mostra que a melhor estabilidade no forno encontra-se na sua parte central, onde o gradiente de temperatura é pequeno. Então, o cadinho e o composto sofrem mínimas alterações de temperatura durante as duas horas a 750°C em que a fusão acontece.

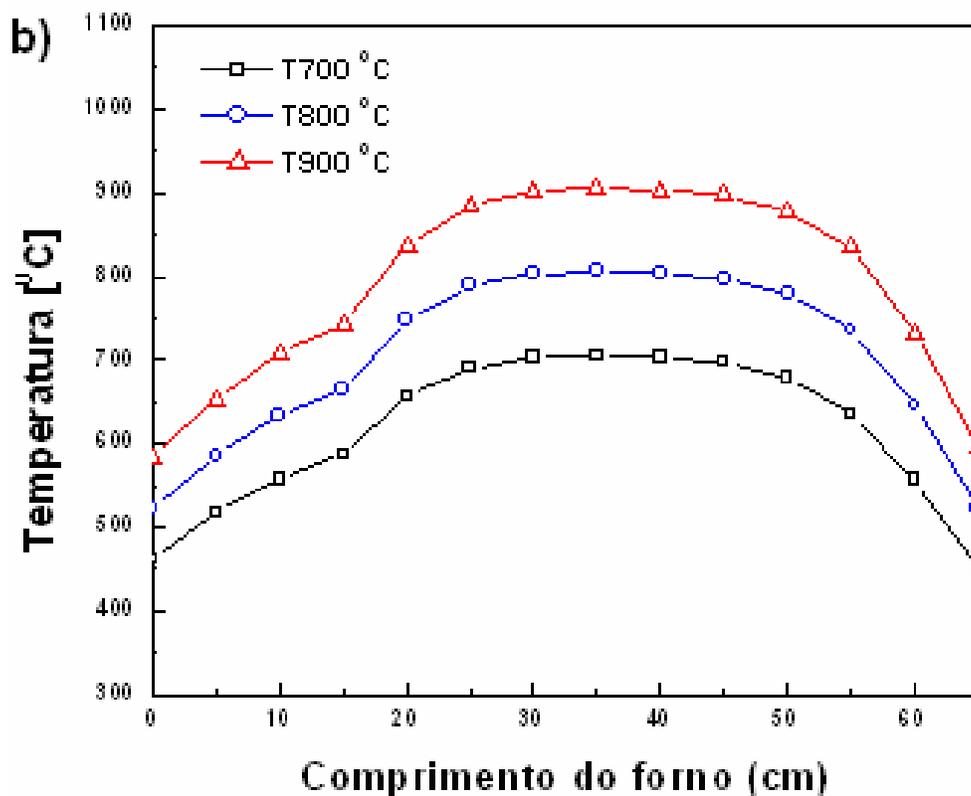


Figura 2.1. b) Gradiente de temperatura do forno horizontal.

2.2.3 Tratamento Térmico

Uma vez concluído o processo de fusão o cadinho é retirado e o conteúdo é vertido em moldes de aço inoxidável. Nesta etapa ocorre o aparecimento de tensões internas no vidro causadas pelo choque térmico, devido ao rápido resfriamento, o qual contribui.

Entretanto, para evitar problemas com a cristalização da matriz vítrea, o vidro é levado a outro forno previamente aquecido a 300 °C, para realizar o tratamento térmico por cinco horas nesta temperatura, com o objetivo de eliminar as tensões internas do vidro. Após transcorrido este tempo o forno é desligado resfriando até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as amostras foram preparadas na forma de lâminas e pó, de acordo com as necessidades das caracterizações a serem realizadas.

2.2.4 Polimento das Amostras

Este processo é importante, já que nos permite realizar as caracterizações ópticas nos vidros, além de preparar a amostra para a técnica de troca iônica, a qual exige um bom polimento para que esta logo possa ser caracterizada como guia de onda.

Para o desbaste das superfícies, usou-se o carbetto de silício, lixa de água com diferentes tamanhos de grão numa politriz. O polimento, final foi feito com pasta de diamante (até 0,25 micron). Terminado o polimento as amostras ficaram com as dimensões 10x30x1 mm³.

Para melhorar o polimento, realizei o mesmo através do dispositivo projetado por mim, ilustrado na figura 2.2.

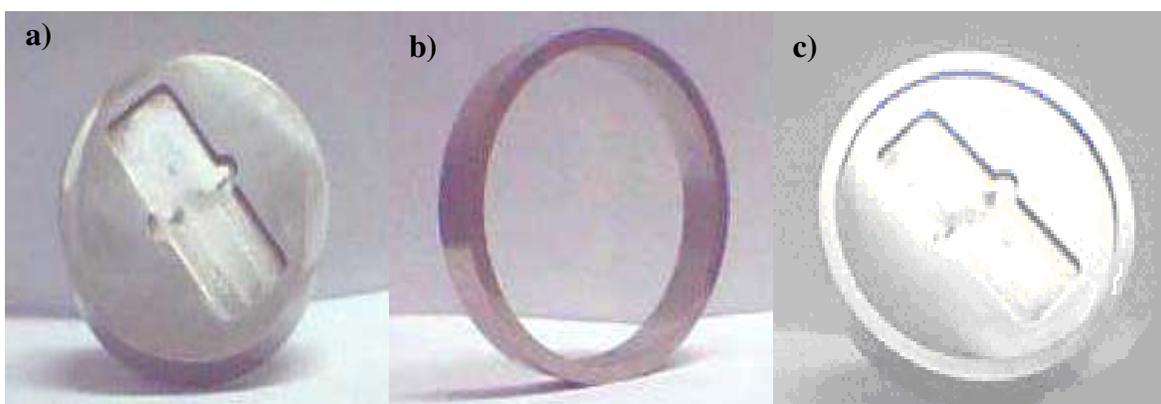


Figura 2.2. a) Base para o vidro. b) Anel que serve para evitar que o vidro fique torto durante o processo de polimento. c) A peça tal como fica para o trabalho do polimento.

Com este novo dispositivo, consegui um melhor acabamento após processos de polimento das amostras. Na figura 2.3 mostramos como temos feito o controle de qualidade do polimento. Esta técnica é denominada de “SHADOW PHOTOGRAPHIC”, onde podemos notar a diferença entre um bom polimento e um mau polimento de nossas amostras.

Esta técnica serve para avaliação do processo de polimento das amostras, e se realiza da seguinte maneira: a amostra polida é colocada em um projetor de slide, a imagem é projetada numa tela branca, onde podemos observar as estrias e assim observar se a amostra tem um bom ou um mau polimento.

Com esta mesma técnica, também podemos avaliar o processo de fusão do vidro, se foi ou não satisfatório, tal como se mostra na figura 2.3, onde a amostra se apresenta com riscos.

Na fotografia da figura 2.3, observamos que o processo de fusão não foi bom, devido à presença de estrias.



Figura 2.3. “Shadow photographic”, de uma amostra com riscos.

2.3 Caracterização das Amostras

Após do processo de fusão, vazamento e tratamento térmico das diferentes amostras preparadas, segue a etapa das caracterizações.

Para as caracterizações térmicas no caso do DTA, o vidro é moído com diferentes tamanhos de grão. Para o caso do TMA e medida da densidade, são cortadas em pequenos pedaços.

Para as caracterizações ópticas, as amostras são polidas até terem uma espessura de 1 mm.

2.3.1 Caracterizações Térmicas e Físicas

Quando as amostras experimentam uma mudança de estado físico ou sofrem uma reação química, absorvem ou liberam calor. Estes processos correspondem às mudanças endotérmicas ou exotérmicas. Entre os processos endotérmicos incluem-se, entre outros, a fusão; a solidificação é um processo exotérmico. As transições cristalinas podem ser endotérmicas como exotérmicas e o mesmo acontece com as reações de decomposição. É importante lembrar que os efeitos térmicos podem ser originados tanto por transformações físicas como químicas.

Outra característica importante das amostras é sua densidade, já que esta tem relação com a polarizabilidade, tal como observaremos nas seguintes seções.

Em 1887, Le Chatelier foi o primeiro a utilizar as variações de entalpia que podem ocorrer durante o processo de aquecimento de substâncias com a finalidade de determinar a composição de argilas. A amostra era aquecida linearmente por meio de um forno a gás e um termopar era mergulhado na argila e ligado a um galvanômetro. A lâmpada do galvanômetro era acesa a intervalos regulares e o sinal de luz registrado em papel fotográfico. Um adensamento das linhas indicava a ocorrência de um processo endotérmico. Esse método é hoje denominado de determinação da curva de aquecimento e deu origem à Análise Térmica Diferencial (DTA), que foi desenvolvida em 1889 por Robert Austen. Esta técnica passou a ser utilizada em estudos físicos – químicos, mineralógicos e metalúrgicos. Portanto, Le Chatelier pode ser considerado o pai da Análise Térmica, mas não da Análise Térmica Diferencial.

Conceitua-se **Análise Térmica**, como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma propagação controlada de temperatura. As vantagens da análise térmica são muitas: necessita de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, fornece variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparação da amostra, e sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, química farmacêutica, química inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outros o mais importante para meu trabalho. Entretanto, há algumas desvantagens no uso da análise térmica, como o custo relativamente alto dos equipamentos e ser ela uma técnica destrutiva. Em um sistema de termo-análise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador.

Em nosso trabalho empregamos as seguintes técnicas de termoanálise:

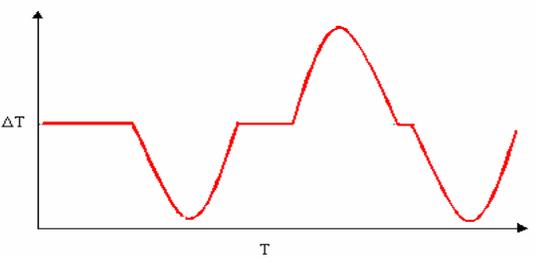
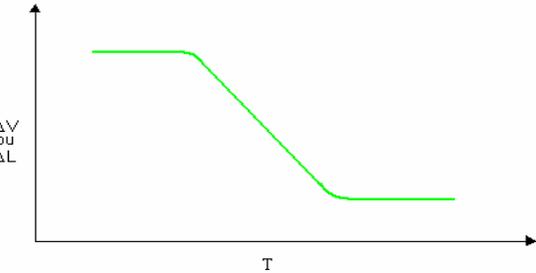
- Análise térmica Diferencial (DTA).
- Análise Termo Mecânica (TMA).

Um resumo dos principais parâmetros medidos, instrumentos utilizados e as curvas padrão esperada nas termoanálise esta relacionado na tabela 2.2.

2.3.1.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento.

Tabela 2.2. Curva padrão e informações obtidas pelas técnicas de Análise Térmica.

Técnica	Parâmetro medido	Instrumento	Curva Padrão
DTA	Varição de temperatura ΔT	Termopar	
TMA	Varição do comprimento ΔL ou volume ΔV	Dilatômetro	

Mudanças de temperatura da amostra são ocasionadas pela transição de entalpia (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, ou outras reações químicas. Geralmente transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e outras de decomposição produzem efeitos exotérmicos; uma curva básica é mostrada na figura 2.4.

Os fenômenos que produzem mudanças na entalpia ou mudança na capacidade calorífica podem ser detectados através desta técnica com a qual obtemos os seguintes dados:

- 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.
- T_l : temperatura final da fusão (temperatura “liquidus”).

A diferença ($T_x - T_g$) é o indicador da estabilidade térmica dos vidros. Quanto maior for 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 de fibras ópticas, isto é, menos probabilidade de ocorrer a cristalização em uma mostra vítrea, após sua fusão.

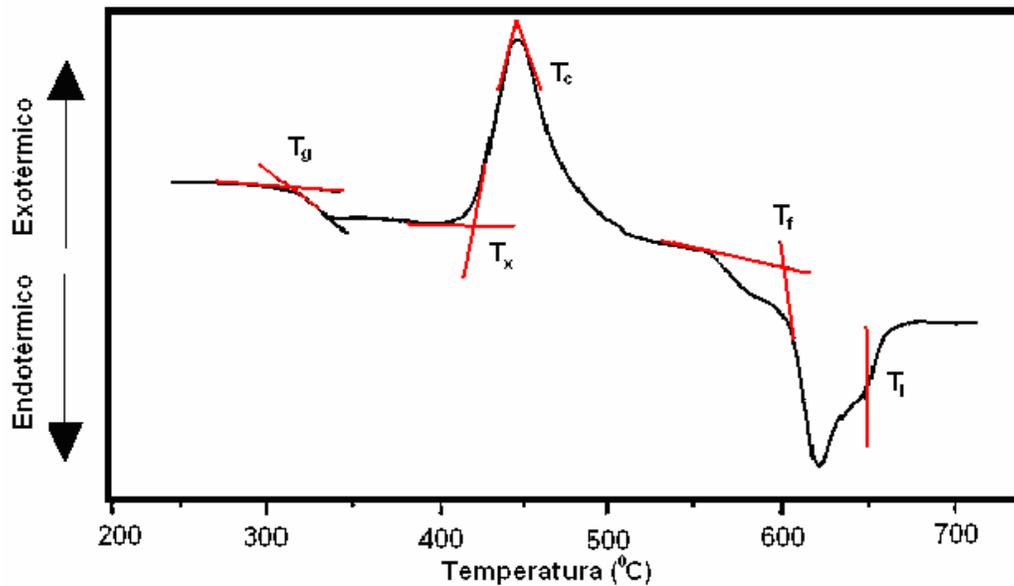


Figura 2.4. Representação esquemática de uma curva de DTA.

Existem diversos critérios semelhantes à diferença ilustrada acima e que leva em conta os outros eventos térmicos, como o critério de Hrubý que é definido por: $H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$; onde

define-se que vidros com $H_r < 0,1$ cristalizam facilmente, vidros em que $0,1 < H_r < 0,5$ não devem apresentar cristalização e são fáceis de serem fabricados e vidros com $H_r \geq 1$, apresentam em sua rede vítrea estruturas, lembrando moléculas poliméricas, onde se diz que é um vidro polimérico.

As mudanças de temperatura ocorridas durante estas variações físicas ou químicas são detectadas pelo método diferencial, como ilustrado na figura 2.5, onde as temperaturas da referência e da amostra mencionadas como T_x e T_g , respectivamente, e a função armazenada é a diferença $T_x - T_g$.

Uma das principais características das análises com o DTA ou qualquer outro sistema de análises é a quantidade de amostra. Pequenas quantidades de amostras fornecem boa resolução com picos mais estreitos (melhor definição), e permite altas razões de aquecimento. Em grandes quantidades de amostra há ocorrência de transições pequenas, amostras heterogêneas, picos largos com baixa resolução e precisão da medida de temperatura, exige baixas razões de aquecimento e a sensibilidade é maior.

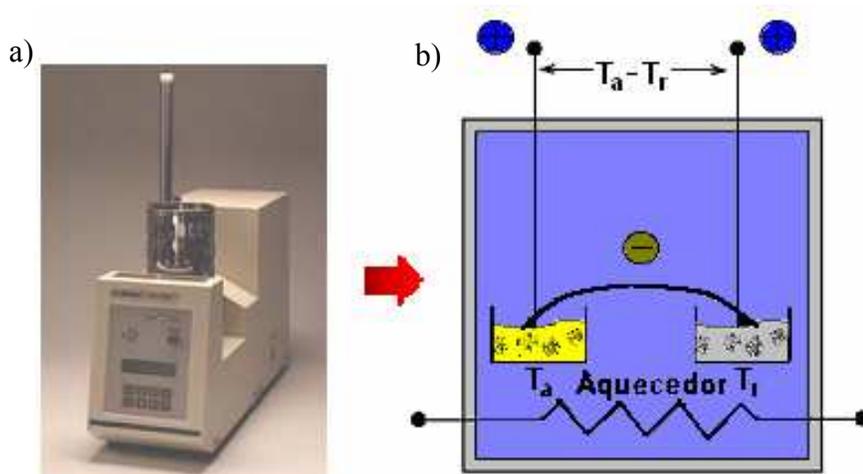


Figura 2.5. a) Equipe do DTA-50 fornecido pela Shimadzu e, b) Sistema básico do funcionamento do DTA.

O tamanho da partícula também é outro fator importante já que pode ser denominado empacotamento da amostra (volume). Para uma melhor resolução usa-se partícula de grande volume, enquanto para maior sensibilidade, o tamanho da partícula é menor.

No DTA geralmente dois tipos de atmosferas são empregados, a atmosfera dinâmica, usualmente em fluxo de N_2 , e atmosfera estática, usualmente ar. Para minha análise utilizei O_2 para evitar justamente que reações subseqüentes ocorram entre a amostra e o cadinho utilizado no análise.

2.3.1.2 Análise Termo-Mecânica (TMA)

É uma técnica para avaliação das mudanças dimensionais de materiais em função da temperatura, tempo ou força. As medidas do TMA podem dar informações sobre os

seguintes fenômenos: temperatura de transição vítrea, temperatura de amolecimento, transição sólido-sólido, fusão, decomposição e ainda informar com precisão dados sobre:

- Coeficiente de expansão térmica linear.
- Comportamento da expansão.
- Penetração.

A expansão térmica tem sua origem nas vibrações anarmônicas 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) é determinado da inclinação da curva de expansão entre 150-300 °C (para meus vidros), através da equação: $\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L}{\Delta T}$, onde ΔL é o aumento do comprimento da amostra, ΔT é o aumento da temperatura e L_0 representa o comprimento inicial antes de ser aquecido.

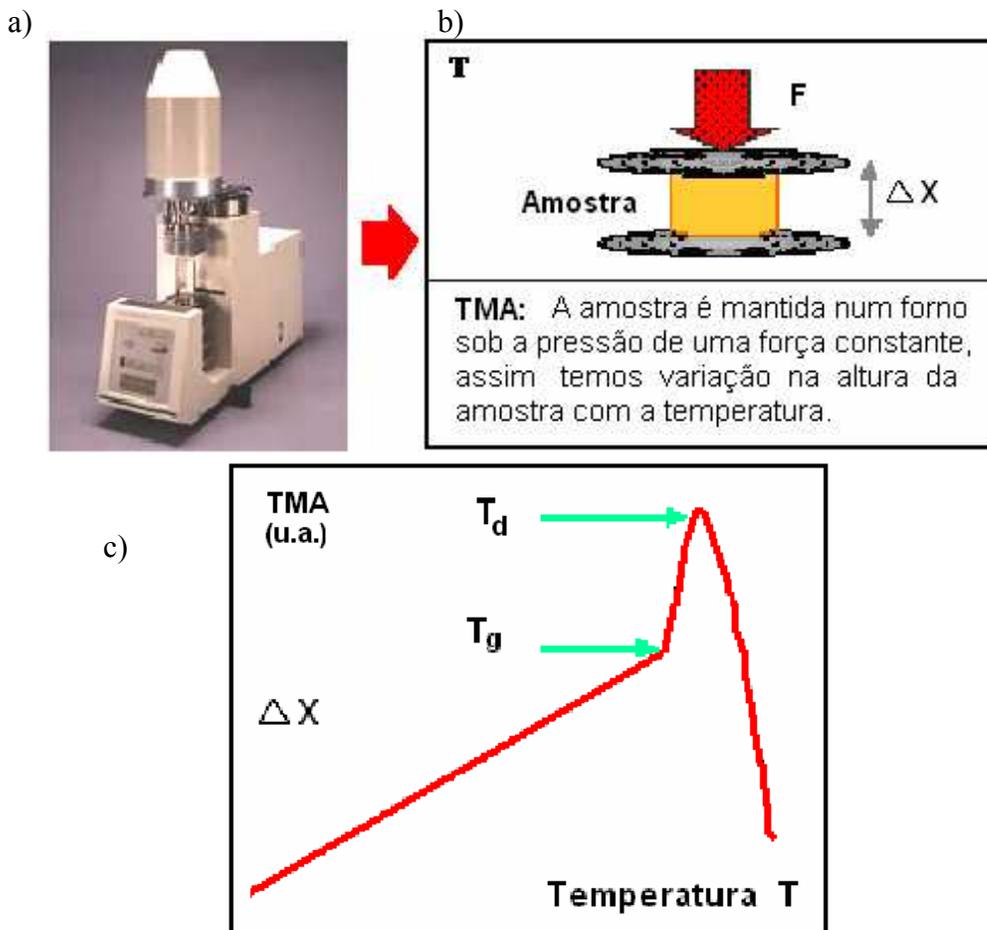


Figura 2.6. a) Equipe de TMA, b) Representação esquemática da técnica de TMA e, c) Curva característica do equipamento.

A figura 2.6 mostra o equipamento utilizado fornecido pela Shimadzu TMA-50, mostra também a técnica de TMA. A amostra é esquentada num forno, a altura da amostra sobe com a temperatura até chegar ao T_g para depois variar mais rapidamente até a temperatura de amolecimento T_d . A força de pressão é mantida sempre constante.

2.3.1.3 Densidade

O princípio de Arquimedes afirma que todo corpo submerso num fluido experimenta um empuxo vertical e para cima igual a peso do fluido deslocado. Mediante este princípio realizamos a medida da densidade das diferentes amostras fabricadas, utilizando para este fim água destilada e equipamento disponível no laboratório.

2.3.2 Caracterização Óptica e Estrutural

Na fabricação do guias de onda planar e canal, é necessário conhecer as principais características ópticas dos sistemas vítreos empregados, dentro destas medidas destaca-se, por exemplo, o índice de refração, já que isto me permitirá determinar as características ópticas lineares dos sistemas vítreos.

No caso das diferentes medidas espectroscópicas, o feixe de luz incide na amostra, produzindo transições eletrônicas que estão situadas na região do ultravioleta ou visível. Daí a denominação de espectroscopia eletrônica e as vibracionais na região do infravermelho (espectroscopia vibracional) e as rotacionais na região de microondas e em casos particulares também no infravermelho longínquo, a espectroscopia infravermelha.

A separação entre os movimentos dos núcleos e dos elétrons é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, e resulta principalmente da grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. A interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho ou o espalhamento Raman. Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais, transferindo para a região do visível as informações que seriam normalmente obtidas no infravermelho, é através do espalhamento Raman, ou seja, do espalhamento inelástico da

radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho.

2.3.2.1 Índice de Refração – Acoplamento por Prisma

O método de acoplamento por prisma foi discutido por Tien e Ulrich Martin [1], é um método eficiente e conveniente. Este princípio é aplicado na determinação do índice de refração n e na espessura do filme W , usado como guia de onda planar. A parte experimental esta mostrada na figura 2.7.

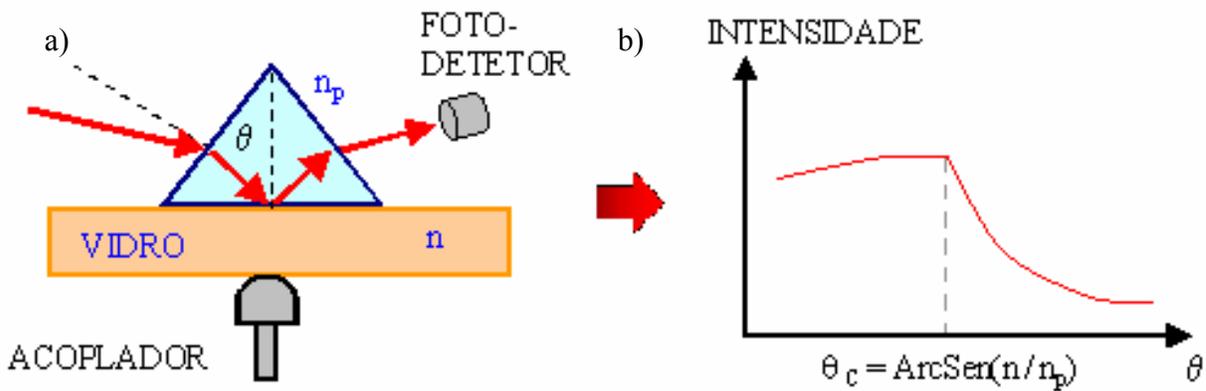


Figura 2.7. a) Representação esquemática da seção transversal de um acoplamento por prisma e b) Curva característica neste equipamento.

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

$$\tilde{N}_m = c/v(m) = n_p \text{ Sen } \theta_m \quad (2.1)$$

Podemos calcular os valores teóricos N_m para as constantes de propagação relativas da equação conhecida da dispersão de um guia planar:

$$N_m \equiv N(m, n, W, k, n_0, n_2, \rho) \quad (2.2)$$

Na equação (2.2) n_0 e n_2 são os índices de refração dos dois meios junto ao filme (figura 2.7), 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 [2].

O ângulo θ , não pode ser calculado diretamente. Da figura 2.7 podemos encontrar as relações seguintes: $\theta = \varepsilon + r$, também na interfase ar-prisma, da lei de Snell:

$$n_p \text{ Sen } r = \text{Sen } \alpha \quad (2.3)$$

Assim temos que:

$$\theta = \varepsilon + \text{ArcSen} \left(\frac{\text{Sen } \alpha}{n_p} \right) \quad (2.4)$$

Então na equação (2.1) temos que os índices efetivos dos modos são dados pela seguinte relação [3]:

$$\tilde{N}_m = n_p \text{ Sen} \left(\varepsilon + \text{ArcSen} \left(\frac{\text{Sen } \alpha_m}{n_p} \right) \right) \quad (2.5)$$

onde ε é o ângulo do prisma, α_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 a medida dos ângulos, que podem ser feitos convenientemente e com precisão elevada;
2. Se o filme é o suficiente espesso para permitir a observação de mais de dois modos da mesma polarização, o método se transforma em auto consistente 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 espesso para permitir a propagação ao menos de dois modos. Se somente um modo pode ser observado, nós podemos usar o acoplador para determinar um dos parâmetros n e W , se o outro for conhecido de uma medida independente.
2. Geralmente é necessário comprimir mecanicamente o filme com a base do prisma. Este método é obviamente muito melhor para filmes duros do que para filmes macios.

Podemos mencionar também outras técnicas que nos permitam obter os mesmos resultados, por exemplo; utilizando a reflexão em interferência [4], como também a técnica de Abeles Hacs Kaylo, utilizada em filmes homogêneos [5].

As medidas foram realizadas com um Metricon Prism Coupler, Model 2010, que utiliza lasers com comprimentos de onda de 632,8, 1305 e 1536,4 nm, respectivamente. Este equipamento usa o método de acoplamento por prisma.

Como já foi mencionado no capítulo I, os vidros são materiais excelentes para a fabricação de componentes ópticos lineares e não lineares, portanto, devemos ter em conta estas propriedades.

A não-linearidade óptica se produz quando o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta a este estímulo vem dos elétrons exteriores ou de valência.

Quando a intensidade da luz é alta, tal que o campo da radiação é compatível como campos interatômicos, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a

polarização induzida tem um comportamento não linear em função da amplitude do campo [6, 7, 8, 9, 10 e 11].

A polarização induzida tem um comportamento não-linear com a amplitude do campo elétrico. Usualmente descrevemos esta situação de modo aproximado por uma expansão da polarização em série de potências do campo elétrico:

$$P = \chi^{(1)}.E + \chi^{(2)}.EE + \chi^{(3)}.EEE + \dots \quad (2.6)$$

Dentre os processos não lineares, os mais intensos são aqueles relacionados a susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(2)}$. Estes processos são responsáveis, por exemplo, pela geração de segundo harmônico, que consiste no dobramento de frequência de uma luz laser após passar por um material não-linear.

Para materiais com simetria de inversão ($\chi^{(2)} = 0$), a não linearidade mais importante é a de terceira ordem, responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente. Neste caso, $P = \chi^{(1)}.E + \chi^{(3)}.E^3 = \chi^{(1)}.E + P_{NL}$, e responde a um pequeno incremento na susceptibilidade $\Delta\chi$ dada por:

$$\varepsilon_0 \Delta\chi = \frac{P_{NL}}{E(\varpi)} = 2 \frac{\chi^{(3)}}{n\varepsilon_0 c} I \quad (2.7)$$

O índice de refração total é função linear da intensidade de acordo com: $n(I) = n + n_2 I$;

onde $I = \frac{|E(\varpi)|^2}{2} n\varepsilon_0 c$, é a intensidade da onda inicial, n é o índice de refração linear e n_2 é

o índice de refração não linear.

Vários modelos teóricos foram propostos para avaliar ou prever os índices de refração não lineares de cristais e vidros, tanto na região visível como infravermelho próximo do espectro.

Longe da ressonância, podemos encontrar na literatura que a susceptibilidade de terceira ordem está relacionada com a de primeira ordem pela regra de Muller [7], definida como:

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 \times 10^{-10} \text{ esu} \quad (2.8)$$

n_2 pela relação n_2 é proporcional à parte real de $\chi^{(3)}$, e n com $\chi^{(1)}$, e podemos dizer que quanto maior for n , maior será n_2 .

Diversos autores estiveram envolvidos com este campo. Friberg [8] foi um dos primeiros pesquisadores que demonstraram que esta formula válida para cristais também é valida para vidros.

Alguns autores conseguiram encontrar fórmulas que relacionam n_2 com n , Boling et al [9] estenderam o modelo de Wang [7], desenvolvendo uma relação semi-empírica para o índice de refração não linear n_2 de um vidro isotrópico, assumindo o modelo de um oscilador harmônico simples. Sua relação final é expressa em termos do índice de refração linear n no comprimento de onda da linha “d” do sódio n e do número de Abbe v [10]:

$$n_2 = \frac{K(n^2 + 2)^2(n-1)}{v \left[1,517 + \frac{(n^2 + 2)(n+1)v}{6n} \right]^{1/2}} \quad (2.9)$$

onde a constante $K=6,8 \times 10^{-12}$ esu, foi obtida pelo ajuste de dados experimentais para vários vidros óxidos [11], c é a velocidade da luz, o número de Abbe é definido por: $v_d=(n-1)/(n_F-n_c)$, onde n é o índice de refração em $\lambda=587,6$ nm, n_F e n_c são os índices de refração em $\lambda=486,1$ nm e $\lambda=656,3$ nm, respectivamente. Podemos notar que n_2 por esta formula é proporcional a n .

Outro autor com um formalismo microscópico mais elaborado foi Lines [12] que encontrou que n estava relacionado com alguns parâmetros básicos dos materiais pela equação:

$$n^2 = \left[1 + \frac{kn_e D Z_A}{E_s} \right] \quad (2.10)$$

onde Z_A é a valência formal do elemento e é igual a 1 para vidros fluoretos e igual a 2 para vidros óxidos de metais pesados; k é o parâmetro relacionado com a ligação covalente, quanto maior este valor mais covalente é a ligação química; D é o empacotamento atômico,

n_e é o número de elétrons de valência e E_s é o parâmetro de Sellmeier. Podemos notar que o índice de refração está relacionado com a densidade pelo fator de empacotamento D . Quanto maior D , maior é a densidade do material.

Com este formalismo, consegui demonstrar que n_2 está relacionado com n pela formula:

$$n_2 = \frac{3,4(n^2 + 2)^3(n-1)d^2}{nE_s^2} \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / W \quad (2.11)$$

o qual mostra que quanto maior n maior n_2 .

2.3.2.2 Espectroscopia de Absorção

O processo de absorção de fótons por parte de um sistema atômico ou molecular qualquer na presença do campo de radiação é denominada absorção induzida. A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas ou átomos estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental [13]. Deste modo, a absorção do fóton de radiação irá excitar as moléculas (ou átomos) para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico.

Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso.

A Absorbância é dada, pela lei de Lambert-Berr [14]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.12)$$

Onde T é a transmitância, definida como: $T = \frac{I}{I_0}$.

Normalmente o espectro de absorção é obtido por um espectrofotômetro que é formado por uma fonte de radiação (i) seguida de um colimador (ii) e um monocromador (iii) que servem para controlar as condições de incidência e o comprimento de onda do feixe luminoso.

A banda de absorção do Er^{3+} mais importante para mim situa-se em torno de 1450 a 1650 nm, corresponde à transição entre os níveis $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Esta região é de meu interesse para a fabricação de amplificadores ópticos na janela das telecomunicações ópticas.

Realizei as medidas do espectro de absorção, com o Espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 9, UV/VIS/IR.

2.3.2.3 Espectroscopia de Emissão

Com o arranjo ilustrado na figura 2.8, realizamos as medidas da fotoluminescência, fazendo uso de um laser de Ti:Safira que bombeava as amostras em 796 nm com potência de 1,5 mW.

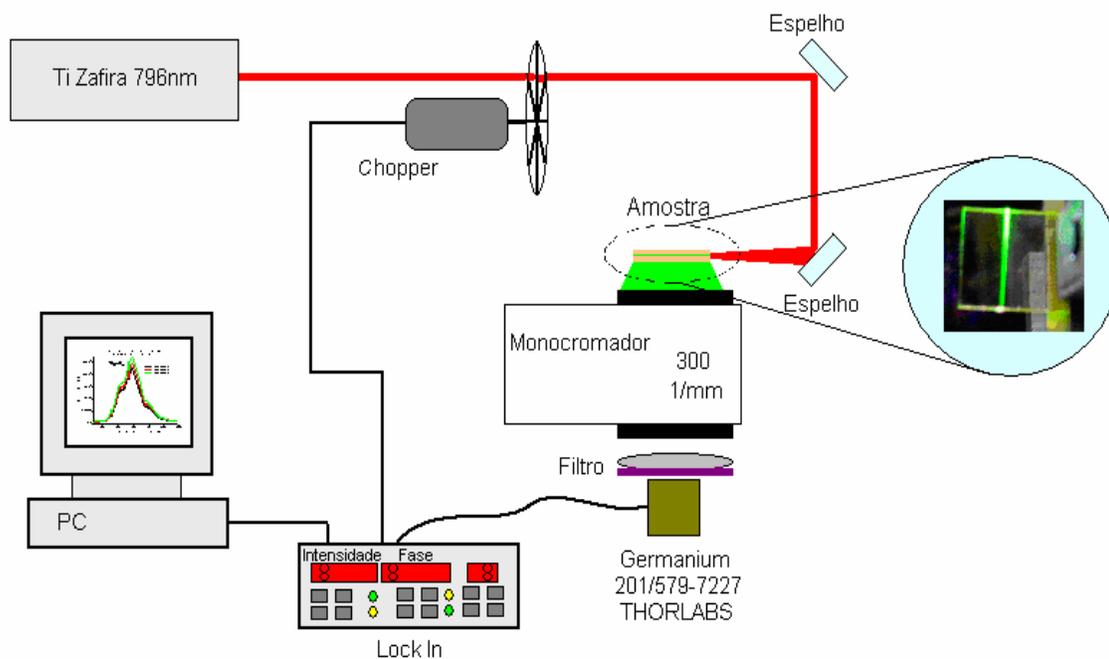


Figura 2.8. Diagrama da montagem utilizada para a realização da medida de fotoluminescência.

A espectroscopia de emissão consiste em excitar a amostra com radiação eletromagnética, tal que, os elétrons absorvem essa radiação e são excitados. Estes elétrons procuram o equilíbrio liberando energia, emitindo radiação óptica, que é medido por esta espectroscopia. As diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis da emissão dos estados eletrônicos envolvidos na transição dependerão das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso. A frequência do “chopper” é de 2 KHz.

Com as medidas de emissão ou luminescência, determinamos a largura de banda de emissão e seus correspondentes níveis. O bombeio deve ser feito com um laser o qual permita observar a luminescência do Er^{3+} em torno de 1450 a 1650 nm, que corresponde à transição dos níveis ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

2.3.2.4 Tempo de Vida de Luminescência

Esta medida permite determinar o tempo de vida do primeiro estado excitado correspondente ao Er^{3+} no nível ${}^4I_{13/2}$ o qual é de meu interesse.

A amplificação óptica obtida com íons de Er^{3+} aumenta com a inversão de população entre os níveis ${}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2}$, 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. Quanto menor a taxa de emissão espontânea, tanto maior a inversão de população para a mesma taxa de bombeio. Vê-se então que um dos parâmetros importantes para o bom funcionamento de um amplificador óptico é o tempo de vida do primeiro estado excitado que desejamos ser o maior possível. Este tempo vai depender muito dos constituintes da matriz vítrea e das dopagens dos íons de Er^{3+} na fabricação do guia de onda. Mostra-se na figura 2.9 o arranjo experimental para o tempo de vida de luminescência bombeado com um laser diodo de 980 nm com uma potência de 120 mW, modelo PL420. A frequência do “chopper” é de 50 Hz.

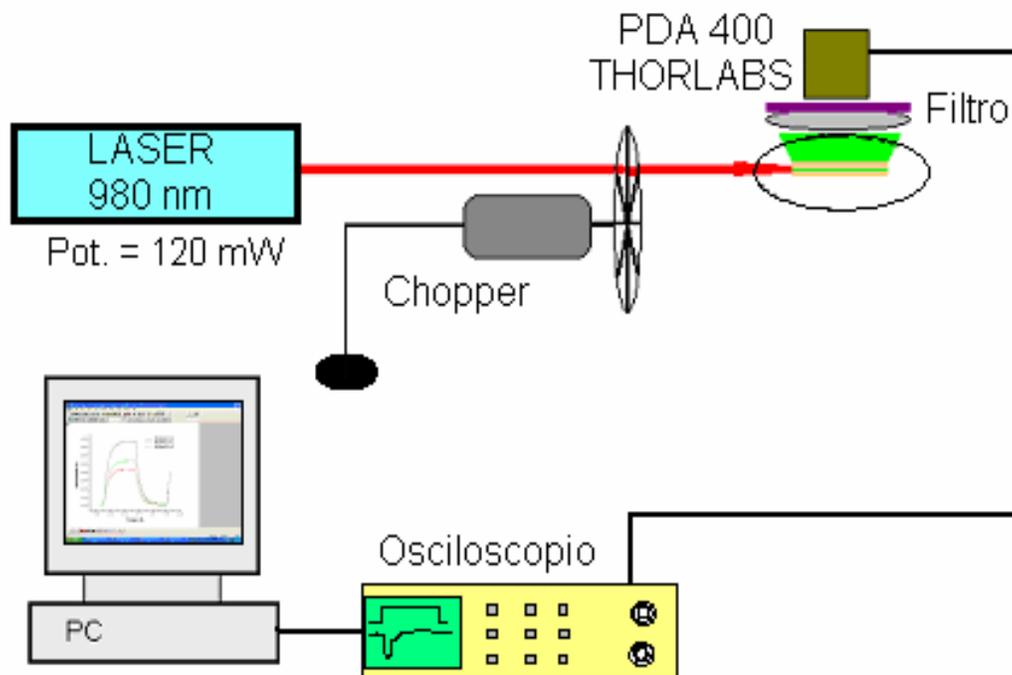


Figura 2.9. Diagrama dos equipamentos utilizados para a medição do tempo de vida.

2.3.2.5 Seções Retas de Choque de Absorção e Emissão

A absorção da radiação ou emissão de um fóton corresponde a uma mudança no estado interno de uma molécula entre dois níveis de energia. A energia da transição é determinada precisamente pela separação dos níveis de energia.

A seção transversal reta de choque da absorção (emissão) é proporcional à intensidade da absorção (emissão) entre os dois níveis envolvidos. A absorção da luz está governada pela lei da Beer-Lambert [15]:

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda)lC \quad (2.13)$$

onde $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ são as intensidades transmitidas em um comprimento de onda com e sem amostra presente, l é o comprimento da amostra e C é a concentração dos íons de Er^{3+} presentes na amostra.

No trabalho de E.J. Miniscalco et al [16], foi feita uma conexão entre a seção reta de choque de absorção com a seção reta de choque de emissão, utilizando relações entre os coeficientes de Einstein A e B generalizados, para explicar as larguras de linhas. Os primeiros em aplicar este procedimento para vidros dopados com íons de Er^{3+} encontram-se em [17, 18 e 19].

Esta teoria é realmente ideal para os estudos de íons de terras raras e fornece excelente informação dos espectros das seções retas de choque. Os cálculos de McCumber [20], estão em excelente acordo com a parte experimental da estrutura eletrônica conhecida dos íons de terras raras.

Quando não é possível medir de forma direta as seções retas de choque de absorção e de emissão para um material dopado com íons de terras raras, é empregado frequentemente o cálculo dos coeficientes de Einstein A e de B para sistemas com dois níveis de energia. Generalizado ao caso em que o estado mais baixo (nível 1) e o estado superior (nível 2) são divididos em múltiplos componentes, obtém-se:

$$g_1 \int \nu^2 \sigma_a(\nu) d\nu = g_2 \int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu \quad (2.14)$$

onde g_i é a degenerescência do nível i , ν é a frequência do fóton incidente, e σ_a e σ_e são as seções retas de choque de absorção e emissão respectivamente.

Em contraste, a única suposição adquirida por McCumber é que o tempo requerido para ter um equilíbrio térmico, entre os níveis de energia deve ser pequeno em comparação com os tempos de vida dos níveis. Tendo em conta esta análise temos que:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp\left[\frac{\varepsilon - h\nu}{KT}\right] \quad (2.15)$$

onde ε é a energia de excitação dependente da temperatura. A interpretação física de ε é como a energia livre requerida para excitar um íon de Er^{3+} no nível ${}^4I_{15/2}$ a o nível ${}^4I_{13/2}$ com temperatura T . Quando as larguras dos níveis excede a KT , os espectros de absorção e emissão são deslocados, de absorção a uma frequência mais elevada e da emissão a uma frequência menor.

2.3.2.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman

É uma técnica baseada no espalhamento inelástico que acontece quando um feixe de luz interage com uma determinada amostra. Em materiais cristalinos ou sólidos, no espalhamento, o fóton perturba toda a rede cristalina produzindo uma vibração em toda a rede produzindo os modos chamados fônons.

Nos vidros a posição da máxima energia de fônons é importante por que a relaxação devido a processos de multifônons dos íons de terras raras num vidro depende da energia máxima do fônons do sistema hospedeiro; neste caso, o vidro telurito.

Além disso, o espectro Raman permite identificar o tipo de estrutura de ligação do telúrio presente em meus vidros, detalhados na seção 1.5.1.

Realizei as medidas dos espectros Raman das diferentes amostras vítreas, utilizando o equipamento R-2001TM Raman, que possui um laser de excitação de He-Ne.

2.4 Polarizabilidade dos Vidros Fabricados

A teoria clássica dielétrica prevê um número de relações entre o índice de refração e a densidade dos sólidos. Geralmente, o índice de refração n e a densidade ρ de muitos vidros podem mudar dependendo da composição base da matriz vítrea.

A polarizabilidade eletrônica pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$\alpha_e = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{f_i}{v_i^2 - v^2} \quad (2.16)$$

onde e , é a carga eletrônica, m é a massa, f_i representa a força do oscilador, v_i é a frequência eletrônica, e v é a frequência do fóton incidente.

De acordo com a teoria de Maxwell, a relação $n_{\lambda \rightarrow \infty}^2 = \epsilon$, e da equação de Clausius-Mossotti [21] e tendo em conta a equação acima, temos:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \left(\frac{M}{\rho} \right) = R_M \quad (2.17)$$

onde: M peso molecular total, n índice de refração, ρ densidade do vidro e R_M é a refração molar específica do material. R_M e o índice de refração dependem da polarizabilidade do material analisado, aproximadamente a soma da refração iônica R_i é R_M a qual é proporcional a α , dada pela seguinte equação: $R_M = \frac{4\pi N \alpha}{3}$, onde: α , é a polarizabilidade eletrônica e N, é o número de Avogadro.

Das equações acima e (2.17), podemos observar a relação da polarizabilidade com o índice de refração e com a densidade do vidro telurito. Então temos:

$$\alpha = \frac{3(n^2 - 1)M}{4\pi N(n^2 + 2)\rho} \quad (2.18)$$

Daí nós podemos dizer que a polarizabilidade da matriz vai depender de [22] :

- A polarizabilidade eletrônica aumenta quando aumenta o número de íons.
- O número de coordenação do íon.

Tabela 2.3. Dados dos íons mais importantes na técnica da troca iônica [22].

Íon	Polarizabilidade Elétrica	Raio Iônico	Sal	Δn	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de Decomp. ($^{\circ}\text{C}$)
Na^+	0,43	0,95	NaNO_3	-	307	380
Ag^+	2,40	1,26	AgNO_3	0,09	212	444
K^+	1,33	1,33	KNO_3	0,009	334	400
Tl^+	5,20	1,49	TlNO_3	0,1	206	430
Cs^+	3,34	1,65	CsNO_3	0,03	414	-

2.5 Fotolitografia

A fotolitografia é um processo de impressão litográfica que utiliza uma imagem formada através de meios fotográficos. Este processo foi melhorando com o tempo e utiliza diferentes materiais, tais como filmes de zinco ou alumínio.

Então a fotolitografia é uma tecnologia empregada para transferir informação de uma máscara sobre a amostra. O processo se baseia em:

1. Cobrir a amostra com um material fotossensível (resina).
2. Colocar a máscara em cima da amostra.
3. Incidir luz ultravioleta para polimerizar a resina.
4. Atacar com solventes, o que depende da resistência da resina. Esta desaparecerá ou não.

A técnica empregada é realizada por uma fonte de luz UV, com uma máscara que deve ser transparente em determinadas regiões, frente a um comprimento de onda escolhido, assim como em outras regiões deve permanecer opaca para a radiação. Denominada atualmente como "litografia offset".

Os passos seguidos para a obtenção da fotolitografia, são:

1. Fabricação da máscara.
2. Aquecimento.
3. Deposição do fotorresiste.
4. Alinhamento e exposição.
5. Revelação.
6. Eliminação do fotorresiste.

A intensidade da iluminação através de uma máscara vai determinar as regiões do suporte que vai ser ativada pela reação química. Nas áreas iluminadas a luz vai degradar, permitindo nessas posições a presença de grupos reativos.

Segundo a projeção, as máscaras se dividem em:

1. Máscaras de projeção: situa-se a uma certa distância da amostra sem ter contato. Têm o inconveniente de que o custo do equipamento de fabricação é muito alto e tem problemas de difração.

2. Máscaras de contato: situa-se acima da amostra, obtendo menor difração e, portanto maior resolução. Tem o inconveniente de que se deterioram rapidamente.

Na figura 2.10, se mostra o processo de fotolitografia.

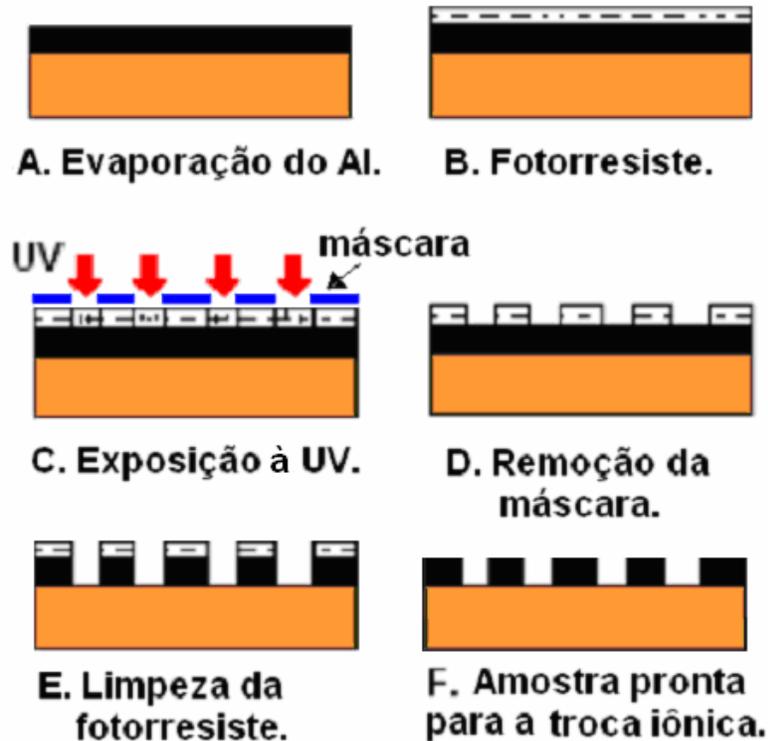


Figura 2.10. Processo de fotolitografia nos vidros teluritos.

O equipamento utilizado é uma FOTOALINHADORA KARL SUSS, modelo MJB 3 e, o equipamento utilizado para a metalização com alumínio é uma EVAPORADORA TÉRMICA EDWARDS.

2.6 Troca Iônica

A fim de criar um guia de onda nos vidros TEGNAZO, é necessário criar uma região onde o índice de refração seja mais elevado do que aquele das regiões circunvizinhas. Na figura 2.11 mostro o equipamento empregado para o processo de troca iônica.

No processo de troca iônica [23], consegue-se mudanças nos seguintes parâmetros: índice de refração, absorção, e processo de emissão de luz.

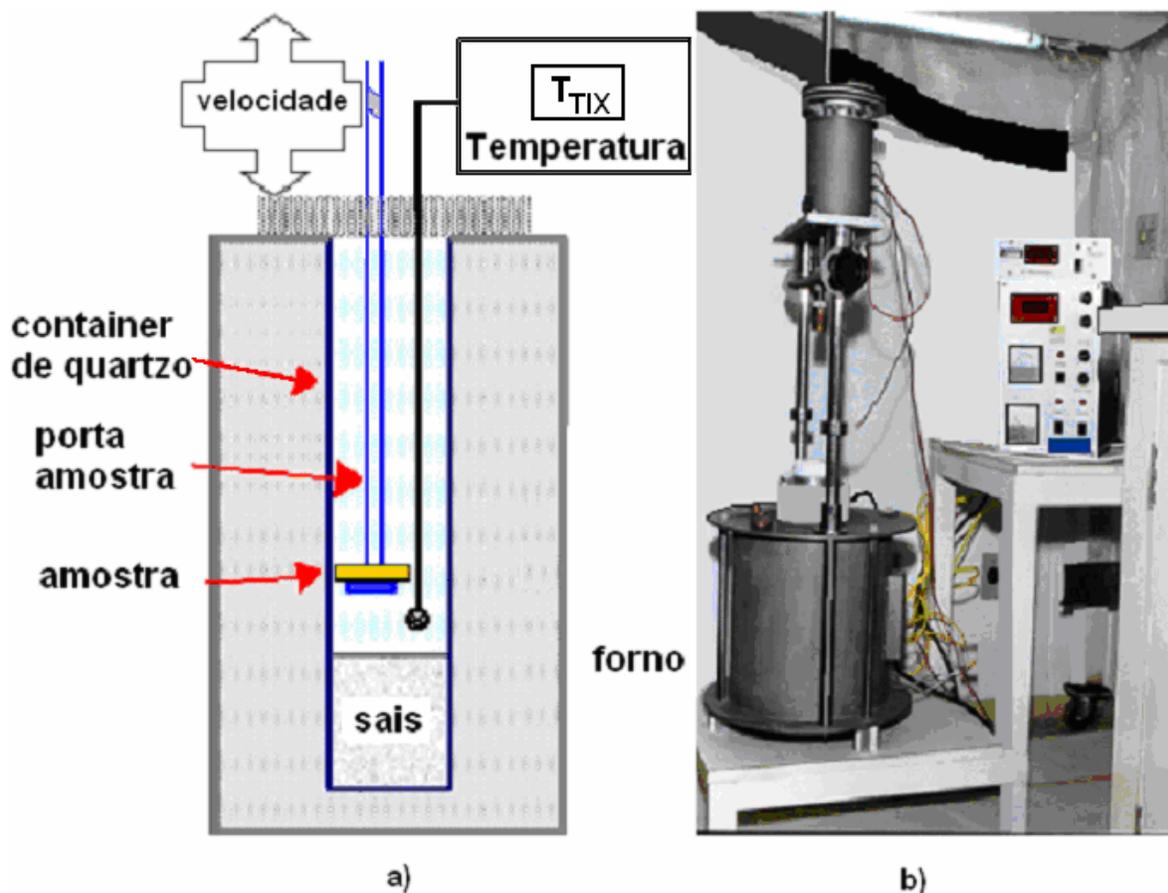


Figura 2.11. a) Diagrama esquemático do processo de troca iônica.
b) Equipamento utilizado para o processo de troca iônica.

2.6.1 Descrição do Equipamento Utilizado no Processo de Troca Iônica

A figura 2.12 mostra o equipamento utilizado para o processo de troca iônica. É mostrado nesta figura cada um dos equipamentos utilizados para o processo de troca iônica.

- A câmara de purificação: permite possuir um ambiente livre das impurezas provenientes do laboratório, além de prover um espaço onde realizar o processo de troca iônica.
- Extrator dos gases nocivos: serve para extrair possíveis gases nocivos no processo de fusão dos sais para o processo de troca iônica.
- Controle de velocidade: este mecanismo serve para poder, através do porta-amostra, mergulhar e tirar a amostra dentro do forno vertical com uma velocidade controlada automática.

- Porta amostra: feito do quartzo para evitar possíveis reações deste com os sais fundidos ou com a amostra em processo.
- Sistema de controle de temperatura: este equipamento permite controlar a temperatura limite de fusão dos sais, a velocidade do equipamento de controle de abaixamento o retirada de amostra, mediante o visor (display) observa-se a temperatura externa e interna do forno vertical.
- Forno vertical: do tipo convencional, com uma configuração geométrica vertical, para facilitar o processo de troca iônica.

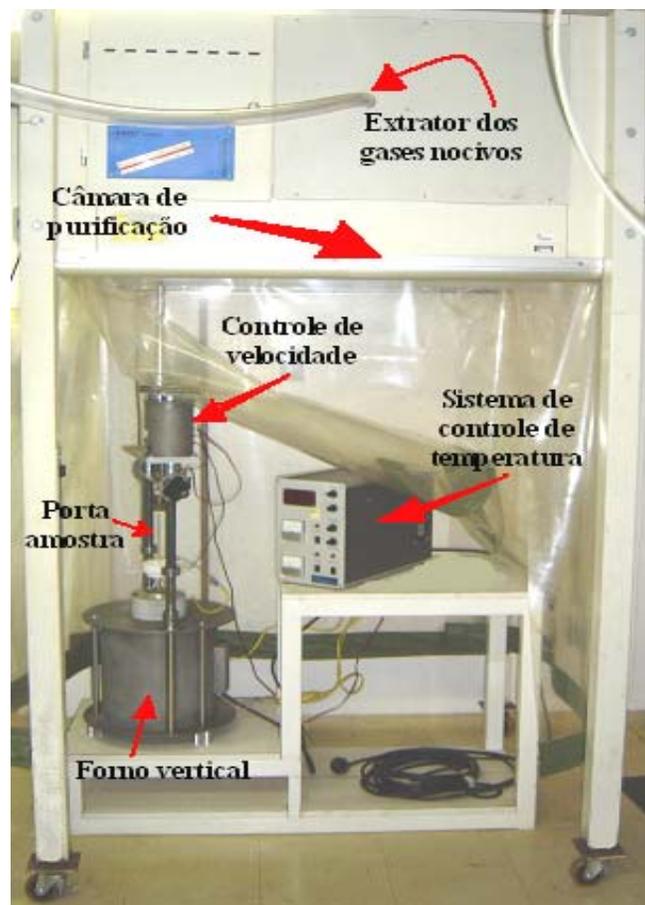


Figura 2.12. Equipamentos utilizados para o processo de troca iônica.

Na figura 2.13 mostra-se a localização dos termopares no forno vertical, permitindo assim conhecer a temperatura interna e externa do forno vertical. Também podemos ver a localização do cadinho de quartzo dentro do forno vertical. Neste cadinho são colocados os sais que participaram no processo de troca iônica.

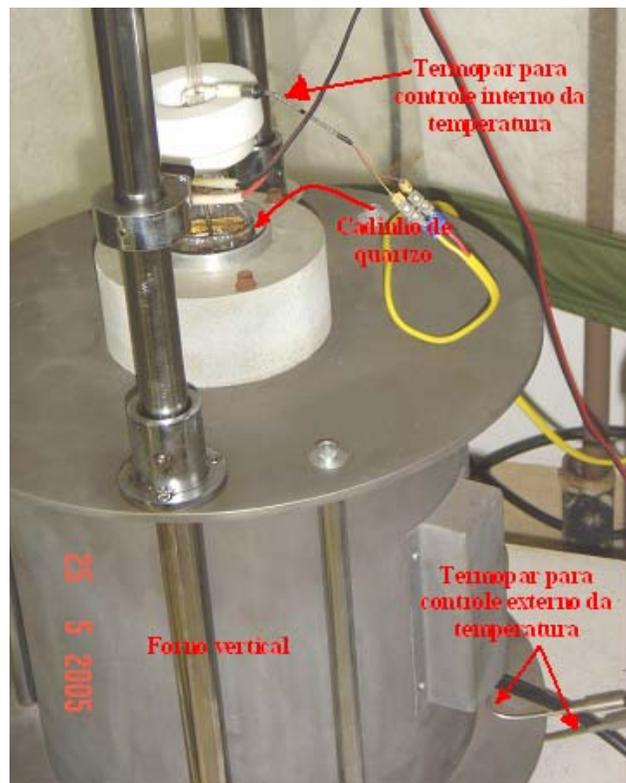


Figura 2.13. Localização dos termopares para o controle da temperatura no forno vertical.

Observamos na figura 2.14, o sistema de controle dos equipamentos de velocidade e temperatura do forno vertical. Os controles deste consiste em:

- Chave de controle Geral: esta permite ligar e desligar o equipamento de controle.
- Chave de Motor: esta permite ligar e desligar o sistema de controle de temperatura.
- Chave do Forno: permite ligar e desligar o forno.
- Velocidade: aqui podemos regular a velocidade do sistema de controle de velocidade.
- Potência: permite regular a potência de carga administrada ao forno.
- Set Point; mediante este, podemos determinar a temperatura limite do aquecimento do forno vertical.
- Set point, TC INT, TC EXT: mudando a função desta podemos observar no visor, a temperatura interna (TC INT) e a temperatura externa (TC EXT) do forno vertical, além da temperatura limite de controle.

Além disso, podemos ver que temos o visor e dois marcadores analógicos os quais nos indicam a corrente administrada no forno e a voltagem do mesmo.

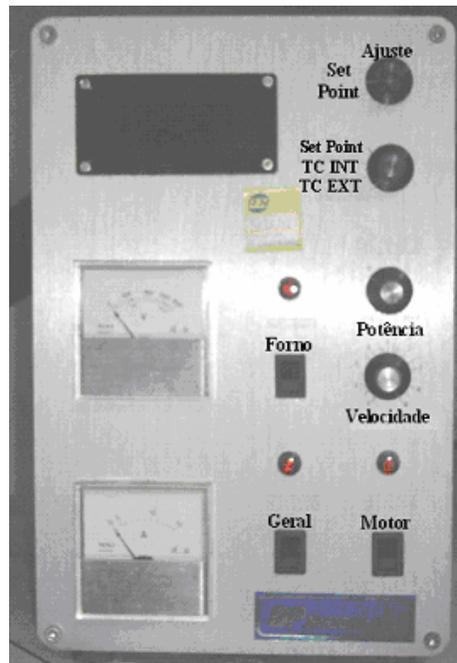


Figura 2.14. Sistema de controle da temperatura, velocidade e potência do forno, para o processo de troca iônica.

Por último podemos ver na figura 2.15, a localização da amostra no porta-amostra, a tampa hermética que evita qualquer contaminação da câmara do forno vertical, assim como também a localização do termopar que realiza a medida da temperatura interna do forno.

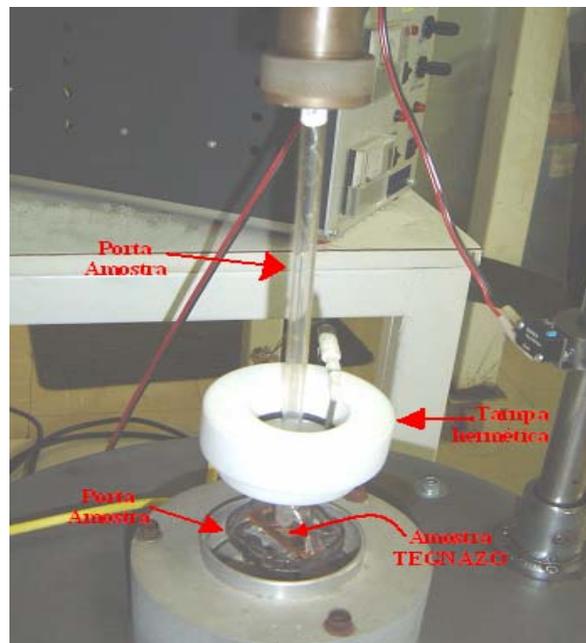


Figura 2.15. Porta-amostra e a localização da amostra.

2.6.2 Banho de Sais Fundidos

Graças à presença de sódio na composição de meus vidros TEGNAZO, realizei a troca iônica entre os íons de $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$.

A composição dos sais para o processo de troca iônica é baseada em uma mistura de 2AgNO₃, 49KNO₃ e 49NaNO₃ % em peso, foi tomado em conta dos trabalhos [24] e [25].

O processo de troca iônica foi realizado num forno vertical tal como se mostra na figura 2.13, às temperaturas de 250 – 290 °C. Este forno é provido de um cadinho de quartzo longo e um mecanismo automático de alimentação que sustenta um suporte de amostra, confeccionado em quartzo.

Os sais foram pesados com uma balança de precisão de $\pm 0,0001$ e colocados num cadinho de quartzo, logo o sistema é introduzido dentro do forno vertical e aquecido até a temperatura maior que T_g ; o processo de troca iônica é por difusão térmica.

Este forno é provido de um mecanismo automático de alimentação que sustenta um suporte de amostras, confeccionado em quartzo, onde se deposita a amostra, ver figura 2.15.

Enquanto o forno era aquecido, iniciou-se a descida da amostra, com uma velocidade controlada, através do mecanismo de abaixamento automático (ver figura 2.12).

Este movimento teve que ser muito lento para que especialmente a amostra não sofra choques térmicos, o movimento foi interrompido em varias oportunidades, temporariamente, antes da 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 , para formar os guias ópticos superficiais.

Transcorrido o tempo t necessário para formação dos guias de onda, iniciou-se sua retirada do forno também de forma lenta para evitar choques térmicos.

Uma vez retiradas do forno estas amostras estão prontas para conhecer a quantidade de modos formados pela combinação dos parâmetros T_y e t . Os parâmetros usados pela troca iônica estão mostrados na tabela 2.4.

Este processo é utilizado para amostras sem os canais. Para as amostras com os canais, realiza-se o mesmo procedimento com a diferença de que o processo descrito acima vai ser

mais lento devido às amostras com os canais terem a máscara de alumínio (cujo coeficiente de dilatação é diferente a do vidro), enquanto mudanças repentinas de temperatura podem originar choques térmicos ficando o vidro quebrado.

Tabela 2.4. Parâmetros usados na Troca Iônica.

Amostra	T (°C)	T (horas)
TEGNAZO10	250 - 290	3 - 12

Assim, da combinação dos dois parâmetros, obtivemos 12 amostras do vidro TEGNAZO10 para serem caracterizadas.

2.7 Caracterização de Guias de Onda Planar e Canal

Os guias de onda planar e canal são os elementos mais básicos em circuitos da óptica integrada. Um conhecimento exato das características ópticas destes guias de onda (por exemplo, o perfil do índice de refração, perdas da propagação, etc), é necessário para o projeto e as especificações do dispositivo. Nesta seção descrevo as principais técnicas utilizadas na minha pesquisa para a caracterização do guia de onda.

2.7.1 Perfil de Índice de Refração e Profundidade do Filme

As propriedades ópticas do guia de onda são determinadas principalmente pelo perfil do índice de refração. Diferentes técnicas são empregadas para determinar os perfis do índice de refração no guia de onda. O método mais conhecido e empregado por mim é a WKB inversa (IWKB) com o qual determino o perfil de índice refração resultante do processo de troca iônica em meu vidro TEGNAZO10.

As medições foram feitas com o mesmo equipamento com que se realizou as medidas do índice de refração: Metricon Prism Coupler, Model 2010. A figura 2.11 mostra a representação esquemática do princípio de funcionamento desse sistema para um guia de onda.

Um feixe laser entra no prisma e é refletido totalmente na base do mesmo. A radiação emergente do prisma é monitorada por um detector, tal como se mostra nesta figura.

A amostra é mantida em contato com a base do prisma com ajuda de um acoplador pneumático. O sistema prisma-detector-acoplador encontra-se sobre uma mesa giratória acionada por um motor de passo.

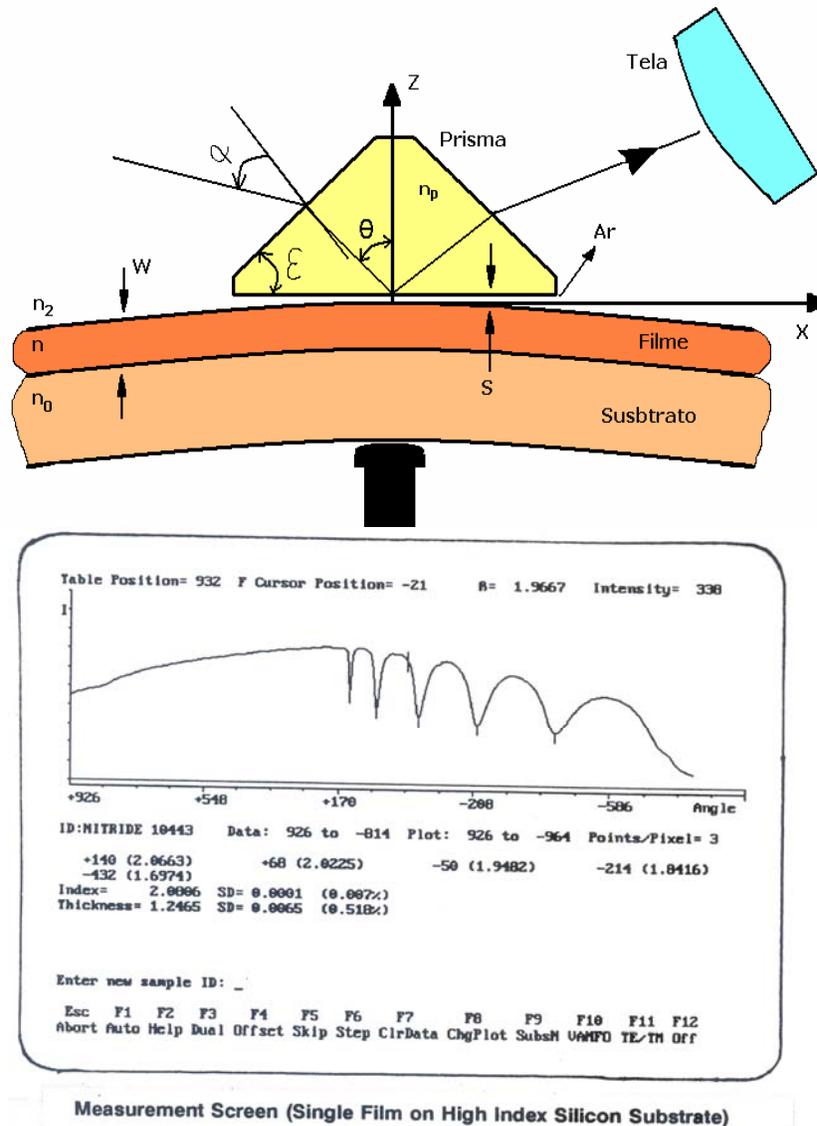


Figura 2.16. Acima vemos as medições dos perfis de índice no guia de onda e em baixo vemos a saída no software do equipamento Metricom Coupler.

Para certas posições angulares do feixe incidente a condição de reflexão total interna na base do prisma não é mais garantida e uma parte da radiação entra no guia de onda

propagando-se ao longo deste (modos guiados). Esse fato é percebido pelo detector como uma diminuição na intensidade.

Utilizando as posições angulares desses pontos de mínima intensidade mostradas na figura 2.16, e a lei de Snell, podem ser encontrados os índices de refração (n) e a espessura (d) do guia de onda. Para o cálculo simultâneo de n e d , são necessários no mínimo dois modos guiados.

Observamos na figura 2.17 o arranjo do equipamento Metricom Coupler, com uma amostra TEGNAZO em funcionamento com um feixe laser de 632,8 nm. Aqui podemos ver as diferentes peças as quais foram descritas.

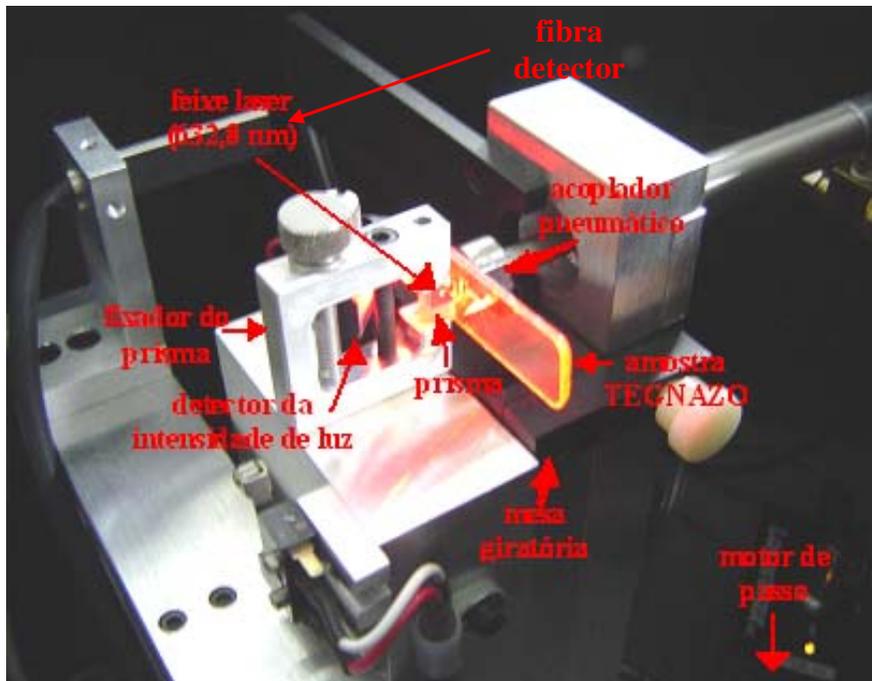


Figura 2.17. Medida do índice de refração e espessura do guia com o Metricom Coupler.

O prisma utilizado no equipamento tem as seguintes características: código 4443.1, índice de refração $n = 2,8659$. Para este prisma a faixa de detecção do índice de refração é $1,55 < n < 2,40$.

Encontrei que a função analítica que descreve o perfil do índice efetivo n que melhor ajusta aos índices medidos é [26]:

$$n(x) = n_{sub} + \Delta n \exp\left(\frac{-x^3}{d^3}\right) \quad (2.13)$$

Onde x é a coordenada da profundidade, n_{sub} é o índice do substrato do vidro, o Δn é $n_{fil} - n_{sub}$ superfície, e d é a profundidade eficaz do guia; d está relacionado ao tempo t da difusão, dada pela equação $d = (Dt)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de difusão eficaz que depende das soluções de sais fundidos, da amostra e da temperatura. Este tipo de perfil de difusão indica que a mobilidade do íon entrante de Ag^+ é muito menor do que o íon original de Na^+ no vidro.

2.7.2 Espectro ASE

Depois de atingida a inversão de população através de bombeio e na ausência de sinal na entrada do amplificador, os elétrons no estado meta-estável ${}^4I_{11/2}$ têm um tempo de vida médio τ . Após este tempo, decaem espontaneamente para o estado estável ${}^4I_{15/2}$ emitindo um fóton com fase aleatória que vai ser amplificado ao longo do comprimento do guia de onda canal, gerando a ASE (*“Amplified Stimulated Emission”* ou emissão estimulada por amplificação). Note que este processo ocorre por toda a faixa óptica onde o Érbio promove ganho. Quando temos um sinal de entrada para provocar um processo coordenado de emissão estimulada, os elétrons no nível meta-estável serão drenados para este comprimento de onda, diminuindo assim a quantidade de elétrons disponíveis para emissão espontânea em outros comprimentos de onda.

O tratamento analítico aproximado do efeito da ASE é geralmente realizado considerando-se: (i) a densidade espectral de potência plana dentro da banda óptica (B_0) de 35 nm, ou no valor de banda do filtro utilizado e (ii) o sinal com uma única frequência (ν). O fator 2 na equação (2.14), indica a existência das duas polarizações:

$$P_{sp} = 2N_{sp}(G-1)h\nu B_0 \quad (2.14)$$

onde: h é a constante de Planck, N_{sp} é o fator de emissão espontânea que depende da quantidade de população invertida para potência de bombeio acima do limiar ($N_2 > N_1$):

$$N_{sp} = \frac{N_2}{N_2 - N_1} \quad (2.15)$$

vale idealmente 1, mas tipicamente entre 1,4 e 2. Podemos perceber que este valor depende da potência de bombeio e mostra o índice de inversão de população.

Na figura 2.18, mostro o arranjo experimental utilizado para a medida do ASE, o equipamento central para poder obter este tipo de medida é o OSA (amplificador de espectro óptico). O laser diodo em 980 nm, modelo PL420 com uma potência mínima de 100 mW até 120 mW.

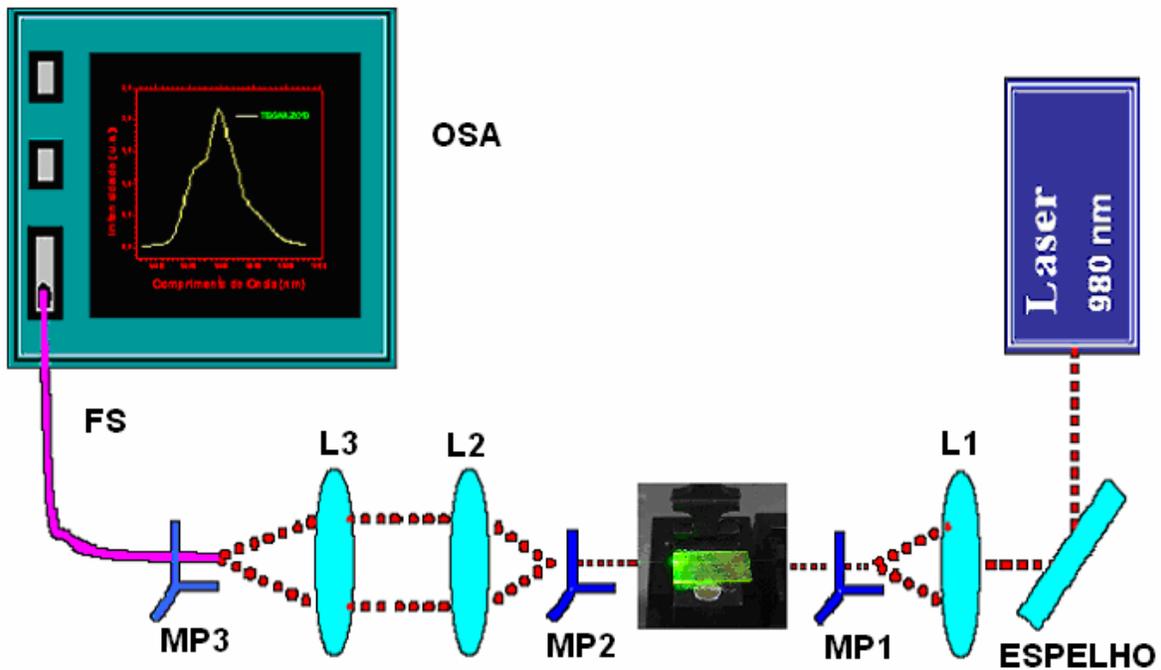


Figura 2.18. Arranjo experimental para a medida do Espectro de Emissão Espontânea Amplificada.

O equipamento do OSA é Hewlett/Packard 700004A e os dados foram adquiridos por um computador através do Labview.

2.7.3 Feixe Eletromagnético no Guia de Onda Canal em 3D

Empregando uma câmera MICRONVIEWER modelo 7290A, com seu software Beam Profiler version 2.82, acoplada a uma lente de microscópio 20x, observamos o percorrer de um feixe eletromagnético dentro do guia de onda canal no infravermelho.

O software tem três tipos diferentes de janelas que permitem observar o feixe laser de três diferentes formas; a primeira é a imagem que observa a câmera no plano de observação da lente da câmera e mediante esta janela podemos definir a área de interesse a analisar (ver figura 2.19). Na outras duas janelas temos já uma visão da área selecionada em um plano 2D assim como na outra janela temos esta mesma imagem em 3D, do tipo gaussiano. A distribuição da intensidade é mostrada em diferentes cores, tal como podemos ver na figura 2.19.

Esta câmara permite observações nas dimensões de μm , tal como se mostra na figura 2.19. O qual é ideal para poder observar o guia de onda canal em meus vidros, na região do infravermelho.

2.7.4 Atenuação no Guia de Onda

À medida que a luz se propaga pelo guia de onda, perde parte da potência por absorção no substrato ao longo da superfície, bem como devido às imperfeições introduzidas no processo de fabricação do vidro, fotolitografia ou troca iônica no guia de onda, constituindo um processo que chamamos de atenuação do sinal. O grau de Atenuação depende do comprimento de onda da luz transmitida. Isto faz com que a transmissão pelo guia de onda não seja um meio totalmente eficiente.

A dispersão é a principal responsável pela limitação da largura de banda do sinal transmitido. Este é um efeito em que os modos geradores de uma frente de onda de luz são separados quando trafegam pelo guia de onda, o que ocasiona a chegada delas à outra extremidade espalhadas em relação ao tempo.

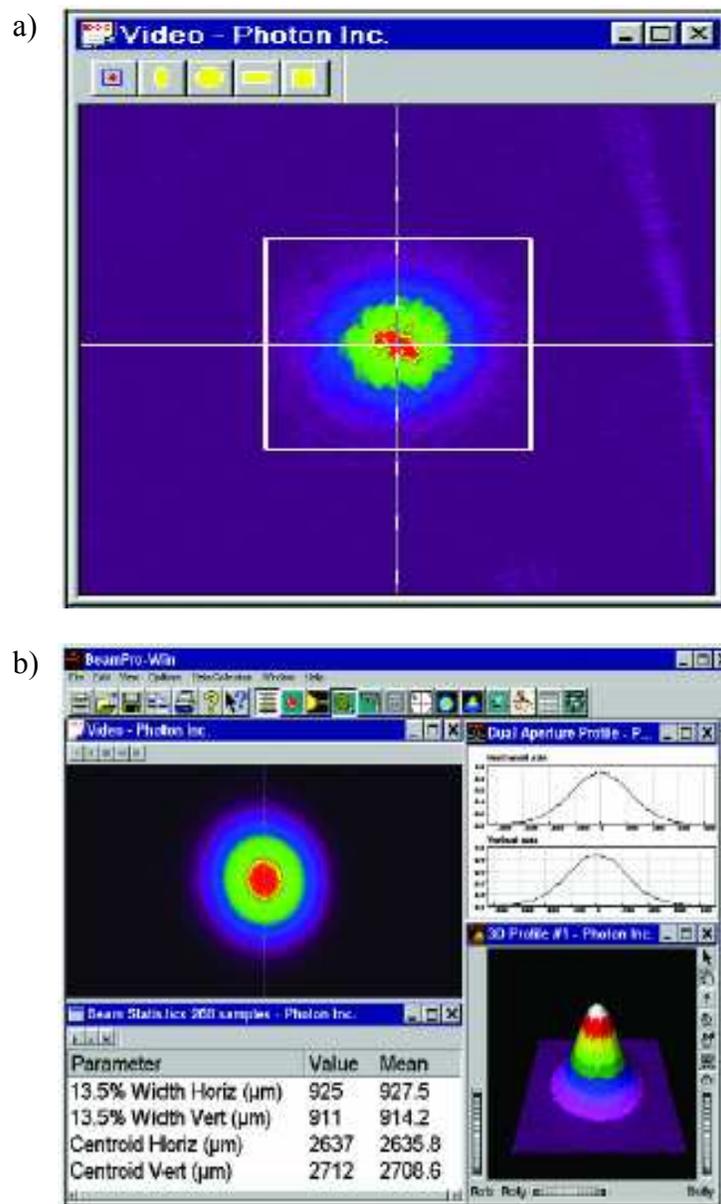


Figura 2.19. Janelas do software Beam Pro_{filer} version 2.82. a) Seleção da área de interesse para analisar. b) Imagem da área selecionada em 2D e 3D.

O equipamento Metricom Coupler, tem a opção de realizar medidas de atenuação. Esta opção mede a atenuação no guia de onda planar e canal, utiliza uma fibra óptica a qual percorre a longo da amostra adquirindo os dados de intensidade desta, no qual a queda exponencial de luz é medida por um detector, acoplada a uma fibra óptica. Tal como se mostra na figura 2.20.

Para realizar esta medida, primeiro com este equipamento, encontramos a posição angular de um modo no guia, em um determinado comprimento de onda. Paramos aqui a operação

do equipamento, mudamos de detector e logo em seguida, nas opções do programa do equipamento, mudamos a função de detecção para atenuação. Uma vez realizada esta mudança no programa, inicia-se de novo a tomada de dados. Após terminada a medida, o programa que comanda o equipamento calcula a atenuação em dB/cm, com os dados obtidos da medida.

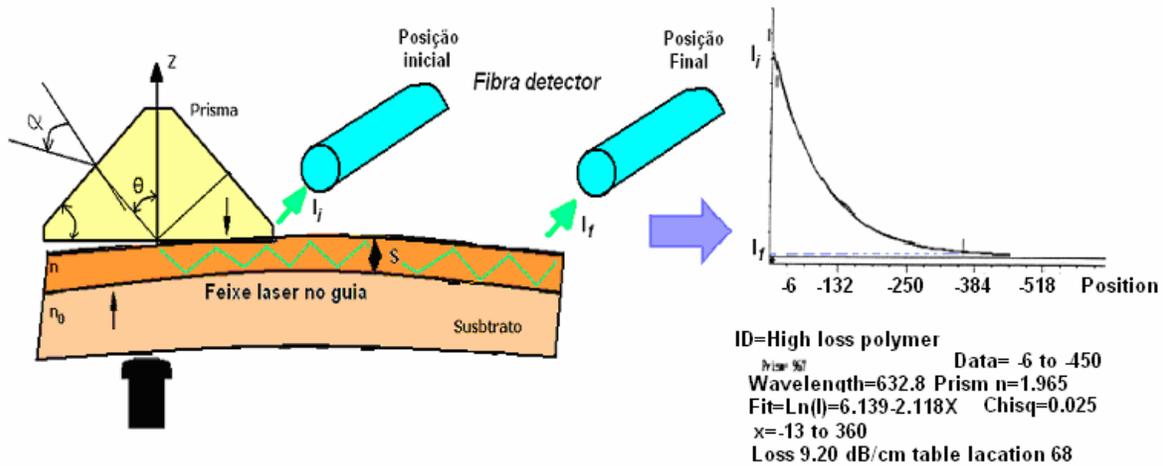


Figura 2.20. Arranjo experimental para a medida de atenuação no guia de onda.

2.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em

direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Através desta análise estudarei a morfologia de minhas amostras sem e com troca iônica além das fibra sobre vidro. O microscópio eletrônico de varredura GOJSM6360LB possui um suporte para aquisição de imagens digitalizadas (TIF, BMP), com uma câmara fotográfica convencional.

2.8 Método de Fibra sobre Vidro (FV)

Nesta parte se propõe um novo conceito de guia de onda “canal”, o qual está sendo recentemente investigado (“*Fiber on Glass - FOG*”) [27] e [28]. Trata-se de uma técnica nova e eficiente de junção de uma fibra óptica com uma matriz vítrea, tal como se mostra na figura 2.21. Esta é uma tecnologia de empacotamento competitiva e renovadora.

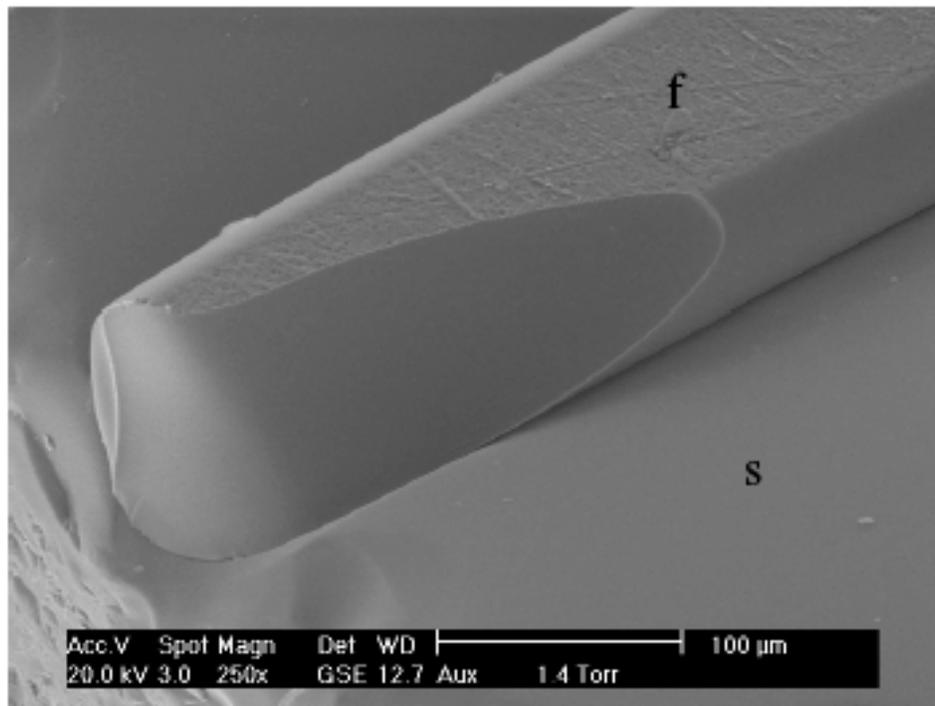


Figura 2.21. Microfotografia ESEM, de FOG, o substrato tem: $65\text{TeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}25\text{ZnF}_2$ mol. % e a fibra: $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}20\text{ZnF}_2$ mol. % [27].

Os parâmetros que se deve ter em conta são os índices de refração, as temperaturas de transição vítrea T_g e a temperatura de início de cristalização T_x da fibra óptica e substrato.

Ambos devem de possuir próximos T_g , para minimizar o dano pela expansão térmica nos vidros, e também é muito importante que o intervalo T_g-T_x seja aproximadamente o mesmo, evitando-se possível cristalização.

A junção da fibra é realizada por meio do equipamento com que realizei as medidas TMA (TMA – 50 Shimadzu), já que é necessária uma pressão externa para conseguir soldar a fibra com o substrato a uma temperatura controlada com boa precisão.

O processo consiste em:

O equipamento possui um pistão de pressão com o qual pressiona a amostra em sua base. O substrato junto com a fibra óptica são colocados juntos entre duas plaquetas de alumínio ficando como um sanduiche (ver figura 2.22). Em seguida, são pressionadas com o pistão do TMA com uma determinada força (35-45 mN), por um determinado tempo (5-10 minutos), até conseguir soldar a fibra óptica com o substrato.

A temperatura do processo está determinada pela temperatura de amolecimento $T_d \pm 30$ °C do vidro substrato e fibra óptica.

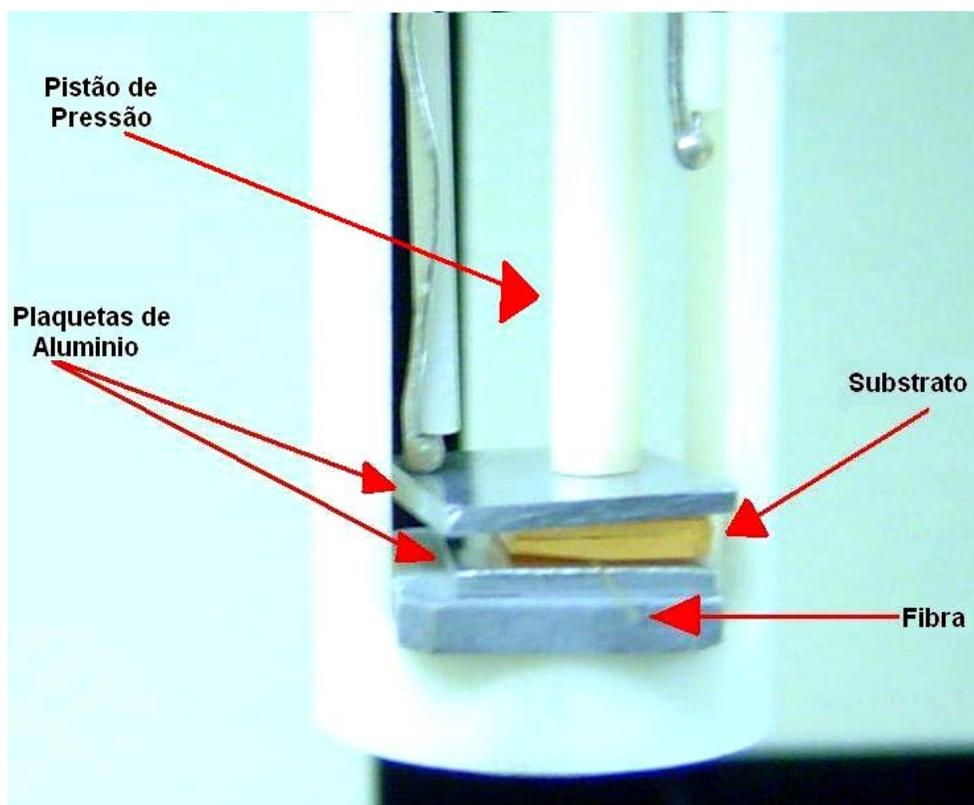


Figura 2.22. Arranjo experimental para o processo de "FV".

Bibliografia

- [1] P.K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, Appl. Phys. Lett., vol. 14, 291 (1969).
- [2] R. Ulrich and R. Torge, Appl. Opt., vol. 12 (12), 2901-2909 (1973).
- [3] S.I. Najafi, R. Srisvastava and R.V. Ramaswamy, Appl. Opt., vol. 25 (11), 1840-1843 (1986).
- [4] W. E. Martin, Appl. Op., vol. 13 (9), 2112 (1974).
- [5] M.B. Perreira and F. Horowitz, J. Non.-Crys. Solids, vol. 218, 286-290 (1997).
- [6] Grant R. Fowles, Introduction to Modern Optics, New York, Iiolt, Rinehart (1989).
- [7] C. Wang, Phys. Rev. B, vol. 92, 20045 (1970)
- [8] S.R. Friberg, Y. Silberbeg, M. K. Oliver, M. J. Andrejo, M. A. Saifi and P. W. Smith, Appl. Phys. Lett., vol. 51, 1135 (1987).
- [9] Boling, N.L., Glass, A.J. and Owyong, A., IEEE J. Quantum Electron, vol. QE-14, 601-608 (1987).
- [10] H. Nasu, J. D. Mackenzie, Opt. Eng., vol. 26 (2), 102-106 (1987).
- [11] Stephen R., Friberg and Peter W. Smith, fellow, IEEE J. quantum Electronics, vol. QE-23 (12), 2089-2094 (1987).
- [12] M. E. Lines, J. Appl. Phys., vol. 69 (10), 15 (1991).
- [13] Karplus, M. e Porter, R. N. "Atoms and Molecules - An Introduction for Students of Physical Chemistry", The Benjamin, London, 1970.
- [14] http://www.chemkeys.com/esp/md/ede_4/ldlpda_4/ldlpda_4.htm
- [15] <http://www.asp.ucar.edu/colloquium/1992/notes/part2/node4.html>
- [16] W. J. Miniscalco, R. S. Quimby, Opt. Letters, vol. 16 (4), (1991).
- [17] E. Desrivere and J. R. Simpson, IEEE J. Lightwave Technol, vol. 7, 835 (1989).
- [18] W. J. Miniscalco, L. J. Andrews, S. B. A. Thompson, T. Wei, and B. T. Hall, in Tunable Solid State Lasers, vol. 5 of USA Proceedings series, 1980.
- [19] M. L. Shand and H. P. Jenssen, eds., Optical Society of America, Washington, D.C., 71 (1989).
- [20] D. E. McCumber, Physcal Review, Vol. 134, (2A), 20 (1964)
- [21] <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/jk1/lectures/node43.html>

- [22] Raouf El-Mallawany, J. Appl. Phys., vol. 72 (5), (1992).
- [23] G. Stewart, C. A. Millar, P.J.R. Laybourn, C.D.W. Wilkinson, and R.M. DeLarue, IEEE J. Quam. Elec., vol QE-13 No 4, (1977).
- [24] R. V. Ramanswamy, and S. I. Najarafi, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. QE-22 (6), 886-891 (1986).
- [25] P.K. Tien, and Ulrich, J. Opt. Society Am., vol. 60 (10), 1325-1337 (1970).
- [26] G Nunzi Conti, V.K. Tikhomirov, M. Bettinelli, S. Berneschi, M. Brenci, B. Chen, S. Pelli, A. Speghini, Opt. Eng., vol. 42(10), 2805-2811 (2003).
- [27] T. M. Benson, A. Vukovic, P. Sewell, D. Zhang, M. D. O'Donnell, J. Lousteau, D. Furniss, and A. B. Seddon, "Fibre on glass (FOG): a novel concept for planar photonics," presented at 6th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Wroclaw, Poland, 2004.
- [28] http://science.nasa.gov/newhome/headlines/zblan_prediction.htm

Capítulo III

Resultados e Discussões

3.1 Introdução

O presente capítulo encontra-se dividido em duas partes. A primeira refere-se à fabricação e a caracterização das propriedades físico-químicas dos vidros TEGNAZO objetos deste trabalho de tese. Estes resultados serão analisados e discutidos para poder encontrar a melhor matriz vítrea na fabricação do guia de onda canal.

A segunda parte refere-se à fabricação e à caracterização do guia de onda planar e canal por troca iônica e guia de onda por fibra em vidro (FV). Serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos através das diferentes técnicas de caracterização que foram utilizadas, conforme os objetivos deste trabalho de tese.

3.2 Fabricação das Amostras

Tendo em conta as experiências de nosso grupo de pesquisa, preparei minhas amostras num cadinho de platina, evitando-se assim os problemas de contaminação com o cadinho por reação no momento da fusão.

Devo mencionar que no forno onde realizei o processo de fusão dos vidros circula gás oxigênio tal como se mostra na figura 2.1. Se não realizar este processo o vidro apresenta cor escura conforme ilustra a figura 3.1. Este fato se deve a que o gás O_2 deixa a atmosfera no interior do forno de forma oxidante, além de realizar processos de arrastre e purificação de impurezas provenientes do laboratório.

Se a fusão for realizada com atmosfera ambiente, o vidro fica escuro ou mesmo preto, devido ao processo de redução que acontece no sistema vítreo; quando ocorre a redução, significa a diminuição de oxigênio, ou do número de cargas positivas de um íon.

Então, quando faço a circulação do gás oxigênio, não ocorre a redução do TeO_2 para TeO (processo este prejudicial para o posterior tratamento de troca iônica, e que produz aumento da atenuação), de cor escura, (ver figura 3.1) a qual ilustra a amostra sem a circulação do gás oxigênio e a com circulação do gás oxigênio na câmara do forno durante o processo de fusão.

Portanto, quando introduzimos O_2 na câmara, este gás não deixa que ocorra o processo de redução do TeO_2 para espécimes reduzidos na matriz vítrea.



Figura 3.1. Foto dos vidros, depois da fusão, a esquerda, sem O_2 e a direita, com O_2 .

Logo após se realiza o processo de tratamento térmico detalhado na secção 2.2.3 e por último a amostra é submetida ao processo de polimento tal como se vê em 2.2.4 em seguida a qualidade do polimento da amostra é avaliada mediante a técnica de “shadow photographic”, já descrita.

3.3 Caracterização Térmica e Física

O estudo detalhado do comportamento térmico nos vidros é de vital importância em minha pesquisa, pois aqui poderei tirar os parâmetros ótimos para os processos de troca iônica e de puxamento de fibras ópticas de meus vidros TEGNAZO, isto é, através do DTA e do TMA, já

descritos em 2.3.1.1 e 2.3.1.2, como também mediante a medida da densidade das diferentes matrizes vítreas, calcularemos a polarizabilidade dos vidros e as concentrações respectivas dos íons de Er^{3+} presentes nos vidros TEGNAZO.

3.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Fazendo uso do equipamento DTA-50, Shimadzu, encontrei os eventos térmicos mais importantes das matrizes vítreas fabricadas. Para análises de DTA, utilizei cadinhos de platina, evitando possíveis alterações da medida do DTA.

Fiz várias medidas para a mesma amostra, variando o peso e tamanho do grão (em pó ou em bloco), para observar se estas variam com a forma da amostra analisada, tal como se mostra nas figuras 3.2 a 3.4 (observe-se as legendas em cada um dos termogramas), utilizando uma taxa de aquecimento no DTA de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para todas estas amostras. A taxa de aquecimento é dada no mesmo programa do equipamento, com fluxo de gás oxigênio na câmara do forno.

Com amostras na forma de blocos, não encontrei o evento térmico relacionado com a temperatura de cristalização (T_x , veja-se a figura 2.4). Este fato está relacionado com a presença de uma grande área superficial quando realizamos DTA das amostras na forma de pó sendo, portanto, mais sensível para realizar este processo. Portanto, quando realizamos DTA das amostras na forma de pó (tamanho da partícula $6,2\text{ }\mu\text{m}$), estas são mais sensíveis para a realização do processo descrito em 2.3.1.1 (temperatura de início de cristalização), já que a área superficial das partículas é muito maior do que as amostras em forma de bloco. Este se pode observar nos termogramas obtidos nas medidas realizadas nos diferentes vidros TEGNAZO.

Os dados das temperaturas de transição vítrea T_g , temperatura de cristalização T_x e temperatura de fusão T_f estão ilustrados na tabela 3.1, para todos estes sistemas vítreos.

As figuras 3.2 a 3.4 ilustram os termogramas das amostras na forma de bloco e na forma de pó.

A estabilidade térmica pode ser avaliada pela diferença $T_x - T_g$, onde valores acima de 100°C indicam boa estabilidade térmica do vidro [1], tal como se mostra na tabela 3.1.

Um método simples descrito por A. Hrubý [1], torna-se possível seguir a evolução da tendência de formação de vidros, baseando-se nos eventos térmicos de cristalização, transição vítrea e início de fusão.

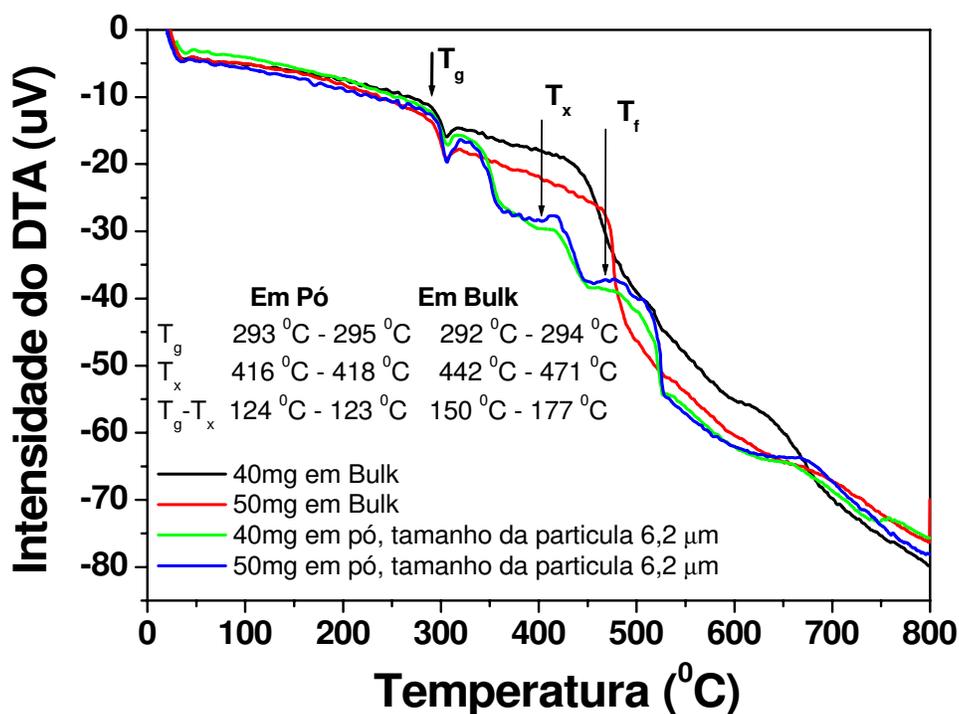


Figura 3.2. Termograma do vidro TEGNAZO10.

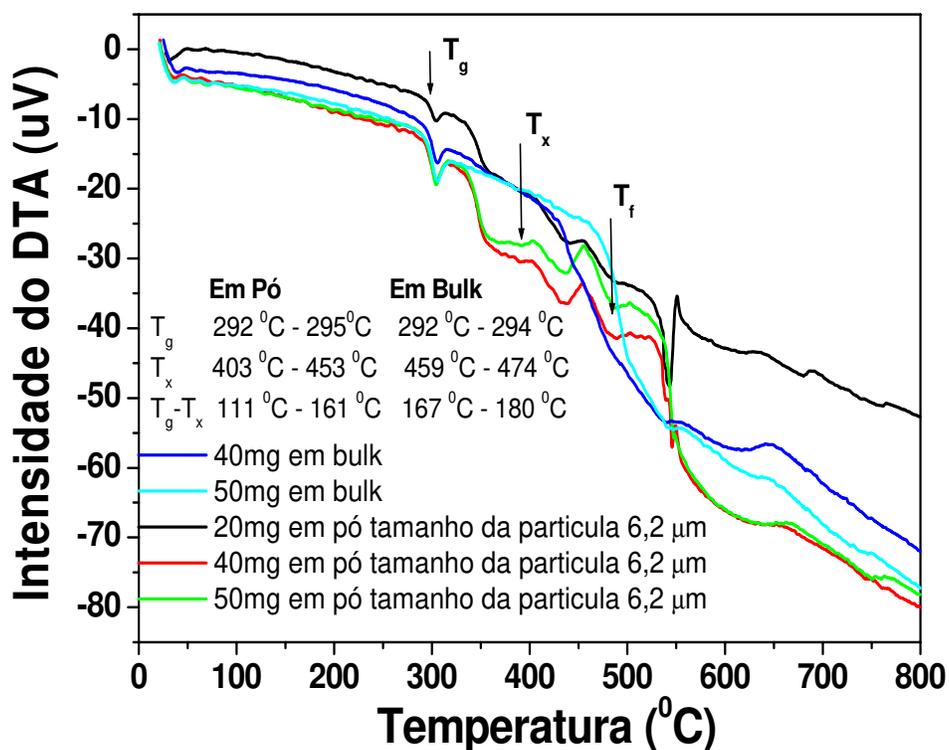


Figura 3.3. Termograma do vidro TEGNAZO12.

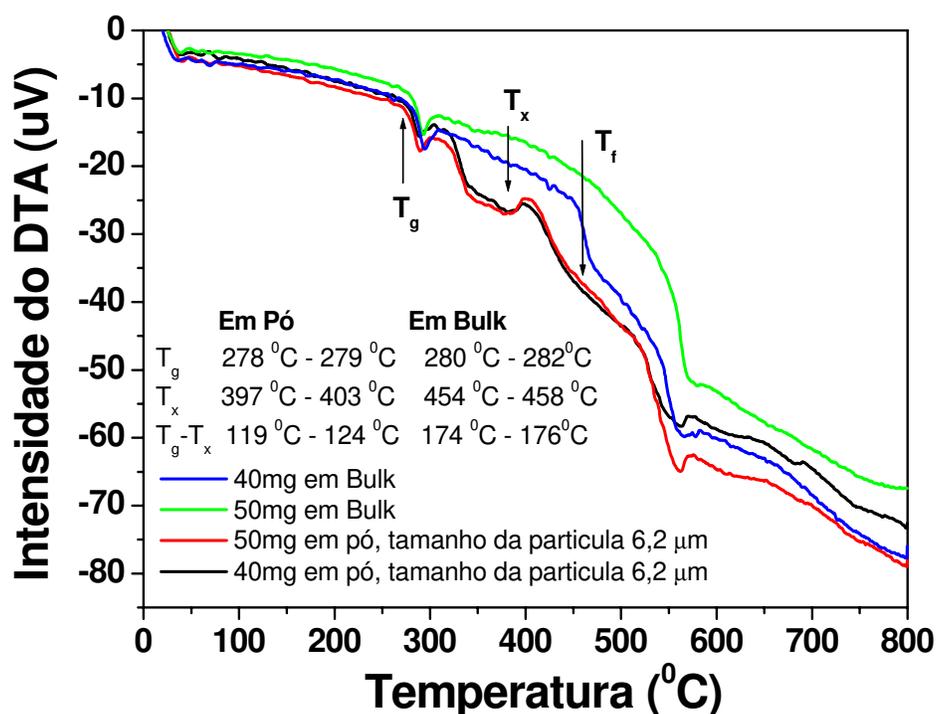


Figura 3.4. Termograma do vidro TEGNAZO15.

As temperaturas mostradas na tabela 3.1 são determinadas pelo DTA. Assume-se que a estabilidade térmica dos vidros seja proporcional aos eventos térmicos mencionados acima. Esta

tendência é calculada pela seguinte expressão matemática: $H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$. Desta expressão

podemos dizer que um intervalo $T_x - T_g$ curto, significa que o vidro contém estruturas unitárias com alta tendência de cristalização o qual é desfavorável para a formação do vidro. Um curto intervalo de $T_f - T_x$, indica uma fase de cristalização formada em T_f com um relativo baixo ponto de fusão.

Podemos então escrever as seguintes regras:

- O intervalo $T_x - T_g$, é diretamente proporcional à tendência de formação de vidros.
- O intervalo $T_f - T_x$, é inversamente proporcional à tendência de formação de vidros.

Vidros com H_r maiores que 1, são facilmente fundidos sem a presença de cristalização, que não podem ocorrer, pois ao fabricar um dispositivo óptico por troca iônica, ocorreria a presença de grandes perdas ópticas ou altas atenuações dos sinais ópticos.

Tabela 3.1. Eventos térmicos mais importantes dos vidros TEGNAZO.

Vidro	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_x-T_g(^{\circ}\text{C})$	H_r
TEGNAZO10	293	416	445	123	4,24
TEGNAZO12	292	403	485	111	1,35
TEGNAZO15	278	397	450	119	2,25

A estabilidade térmica pode ser avaliada pela diferença T_x-T_g ; onde valores acima de 100°C indicam boa estabilidade térmica do vidro [2], tal como se mostra na tabela 3.1. Com esses valores conheço a temperatura limite para realizar a troca iônica nos vidros TEGNAZO.

Da tabela 3.1, podemos ver que o vidro TEGNAZO10 tem a maior estabilidade térmica por ambos critérios discutidos acima.

3.3.2 Análise Termo-Mecânica (TMA)

Para as medidas de dilatométrica foram usadas amostras cilíndricas com diâmetros de $\sim 2,5$ mm e altura < 2 mm, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com uma carga de 2,0 g-f. Utilizei um TMA - 50 Shimadzu.

Mediante a TMA obtive a temperatura de amolecimento e o coeficiente de expansão térmica α para os vidros TEGNAZO. Na figura 3.5 mostro o gráfico obtido do TMA e na tabela 3.2 mostro a temperatura de amolecimento e o coeficiente de dilatação de cada um os vidros TEGNAZO.

Tabela 3.2. Eventos térmicos obtidos do TMA nos vidros TEGNAZO.

	TEGNAZO10	TEGNAZO12	TEGNAZO15
Coeficiente de Dilatação $\alpha (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$1,35 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-7}$
$T_d (^{\circ}\text{C})$	315	318	304

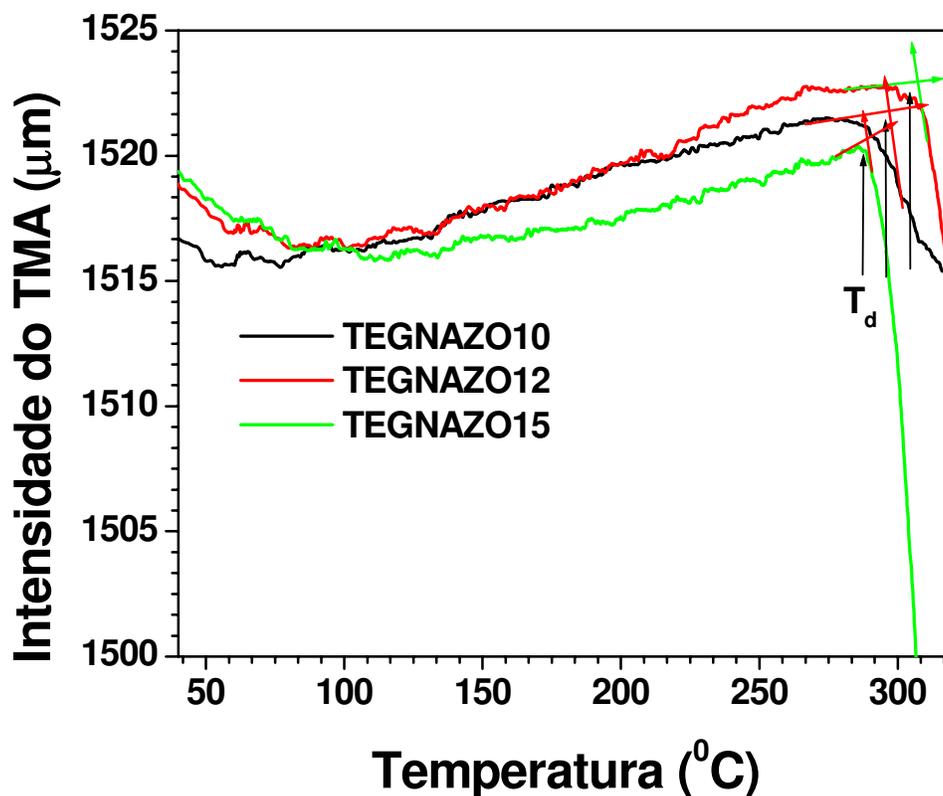


Figura 3.5. Curvas dilatométricas obtidos do TMA dos vidros TEGNAZO.

Com estes resultados das temperaturas características dos vidros obtidos do DTA e TMA, é que podemos estabelecer quais intervalos de temperatura podem ser usados para realizar a troca iônica, os quais são mostrados na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Temperaturas limites dos vidros para a troca iônica e fibra em vidro.

TEGNAZO10	Até 300 °C
TEGNAZO12	Até 300 °C
TEGNAZO15	Até 280 °C

3.3.3 Densidade

Realizei, pelo método de Arquimedes, medidas das densidades dos vidros [3], fazendo uso da água destilada como referência. Estes dados estão ilustrados na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Densidade e concentrações do Er₂O₃ dos vidros TEGNAZO.

VIDRO	DENSIDADE (g/cm³)	Concentrações Er³⁺ (10²⁰ íons/cm³)
TEGNAZO10	5.19±0.07	4,42
TEGNAZO12	5.12±0.04	4,38
TEGNAZO15	5.03±0.02	4,31

As dopagens dos íons de Er³⁺ são calculadas através de:

$$C = \frac{2Na\chi\rho}{M_T} \quad (3.1)$$

onde; Na é o número de Avogadro, χ é a porcentagem de concentração do Er₂O₃, ρ é a densidade e M_T é o peso molecular total. A tabela 3.4 ilustra os valores das concentrações destes em íons/cm³.

Os valores calculados das concentrações na tabela 3.4 são nominais, calculados através da fórmula 3.1, pelo que devemos de ter em conta os erros cometidos nas diferentes medições destes parâmetros.

3.4 Caracterização Óptica e Estrutural

Continuando com a análise dos vidros TEGNAZO, nesta secção detalharei as características ópticas e estruturais, determinando as propriedades térmicas, ópticas e estruturais dos sistemas vítreos fabricados [4], os quais me permitiram determinar a melhor matriz vítrea para a fabricação de guias de onda planar e canal [5], [6] e [7], por troca iônica e fibra sobre vidro [8].

3.4.1 Índice de Refração

Em seguida, realizei as medidas dos índices de refração dos vidros TEGNAZO fazendo uso de um equipamento Metricon, pelo método de acoplamento por prisma [9], o qual realiza medidas

em três diferentes comprimentos de onda, isto é: 632,8 nm, 1305 nm e 1536,4 nm, respectivamente. Estas medidas estão ilustradas na tabela 3.5.

Nesta tabela se observa a mudança do índice de refração que varia quando realizo as modificações nas concentrações do Na₂O nas diferentes matrizes vítreas; então, pode-se dizer que as mudanças do Na₂O determinam as propriedades ópticas de meus vidros. Isto será mostrado ao longo das diferentes caracterizações ópticas dos vidros TEGNAZO.

Na secção 1.5.1 discuti as propriedades dos vidros teluritos, onde mencionei que as mudanças que sofrem as subestruturas do TeO₂ deve-se aos agentes modificadores, neste caso Na₂O; além disso, segundo Sakida et al [10] os vidros teluritos são facilmente vitrificados pela adição de um óxido modificador de rede. Entretanto, a adição excessiva de um modificador de rede torna difícil o processo de vitrificação, neste caso, Na₂O. Este aparelho consegue medir o índice de refração com uma precisão até 0,0001, conforme indicação do fornecedor do equipamento, os dados são obtidos do mesmo software do equipamento.

Tabela 3.5. Índice de refração, dos vidros TEGNAZO.

Comprimento de Onda (nm)	TEGNAZO10	TEGNAZO12	TEGNAZO15
632,8	2,0169±0,0005	2,0073±0,0006	1,9915±0,0005
1305	1,9705±0,0007	1,9608±0,0005	1,9455±0,0006
1536,4	1,9658±0,0006	1,9567±0,0002	1,9408±0,0008

Podemos observar também da tabela 3.5 os altos valores dos índices de refração que estes sistemas vítreos apresentam nos três comprimentos de onda medidos, o que consistem em uma indicação de que os sistemas vítreos apresentam altas propriedades ópticas não lineares, tal como discuti na secção 2.3.2.1.

Os valores dos índices de refração reportados na literatura são os seguintes: para um vidro de SiO₂ [11], $n_{\lambda=632,8 \text{ nm}} = 1,4575$ e $n_{\lambda=1550 \text{ nm}} = 1,4450$; um vidro de SiO₂-TiO₂ [12], $n_{\lambda=632,8 \text{ nm}} = 1,657$ e um vidro de sílica CORNING 7940 [13], $n_{\lambda=587,6 \text{ nm}} = 1,4585$. Entretanto, os valores do índice de refração dos vidros germano-teluritos fabricados, são maiores, tal como se mostra na tabela 3.5. Na figura 3.6 (a) podemos ver que os valores do índice de refração aumentam com o incremento da concentração do Er₂O₃.

Também podemos observar a densidade em função das diferentes concentrações do Er_2O_3 mostrada na figura 3.6 (b), onde o incremento da concentração do Er_2O_3 aumenta a densidade, tipo de comportamento também descrito em [14].

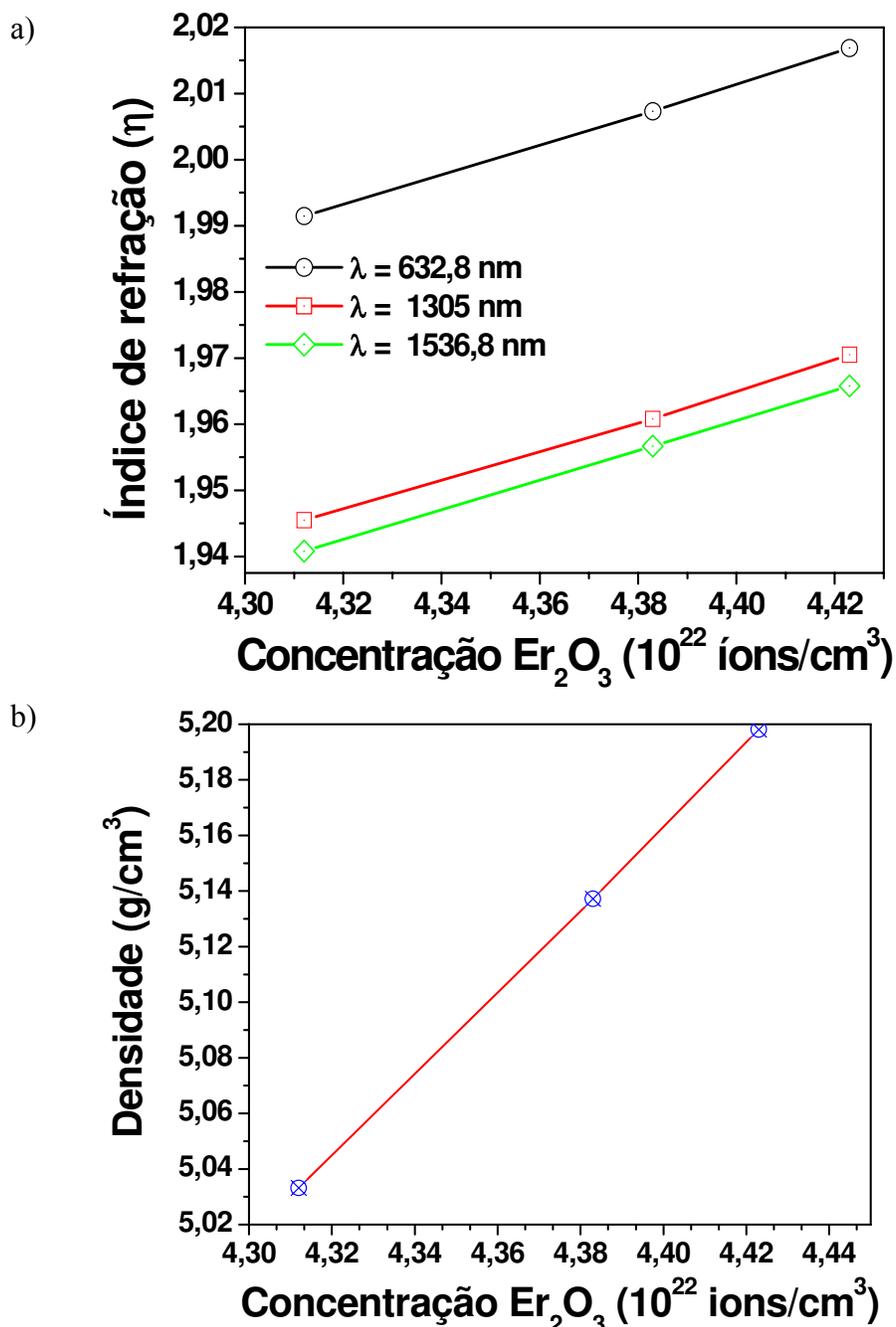


Figura 3.6. a) Índice de refração em função da concentração de Er_2O_3 para três comprimentos de onda 633, 1305 e 1536 nm e b) Densidade Vs. Concentração de Er_2O_3 .

O índice de refração de um material óptico é determinado principalmente por dois tipos de absorção: um dado pelas oscilações eletrônicas de transições, ou seja, a ressonância na região UV e a outra das vibrações das redes do material na região IR.

O modelo do Sellmeier é uma relação empírica entre o índice de refração e o comprimento de onda λ num meio transparente, usualmente vidros. Este modelo permite determinar a dispersão de índice de refração no meio refletivo, e é descrito pela equação:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c} - d\lambda^2 \quad (3.2)$$

onde b , c e d são os coeficientes de Sellmeier. Estes coeficientes são usados para caracterizar dispositivos ópticos não-lineares atualmente disponíveis em diferentes aplicações, tal como se detalha em [15]. Estas constantes ópticas são essenciais na caracterização de parâmetros na região do infravermelho.

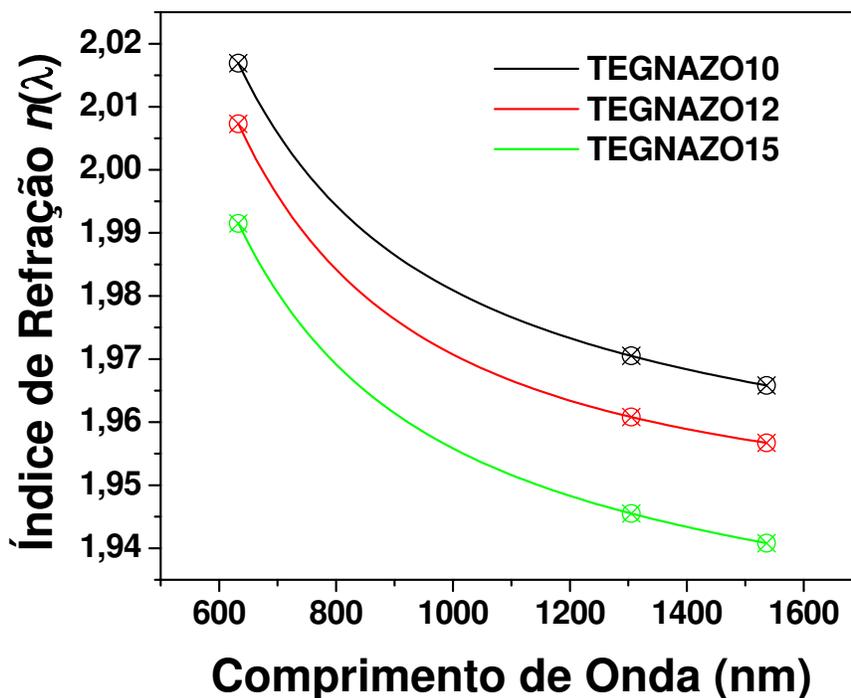


Figura 3.7. Dispersão do índice de refração para os sistemas vítreos TEGNAZO segundo o modelo de Sellmeier.

Do ajuste da tabela 3.5 com a equação (3.2) temos as curvas da figura 3.7 daqui obtemos os coeficientes de Sellmeier os quais são mostrados na tabela 3.6.

Continuando com a análise das propriedades ópticas lineares dos vidros TEGNAZO, empregarei o modelo proposto por S. H. Wemple [16]; é um modelo fenomenológico que descreve a dependência do índice de refração com somente quatro parâmetros (E_0 é o “gap” de Sellmeier, E_d parâmetro de dispersão, E a energia do fóton e E_L parâmetro de rede, ver equação 3.3), que são requeridos para obter os dados da dispersão do material de acordo com esta teoria. Estes parâmetros podem revelar as variáveis físicas importantes do material, veja-se a tabela 3.6.

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_L^2}{E^2} \quad (3.3)$$

Tabela 3.6 Coeficientes de Sellmeier e parâmetros de S.H. Wemple.

Vidro	B	$C (x10^4)$	$d (x10^{-9})$	$E_d (eV)$	$E_L (eV)$	$E_0 (eV)$	$\lambda_0 (nm)$
TEGNAZO10	2,84	2,96	6,59	20,5	0,10	7,22	172
TEGNAZO12	2,80	3,08	2,32	19,8	0,06	7,07	175
TEGNAZO15	2,75	2,99	6,75	19,7	0,10	7,18	173

Em resumo, a variação do índice de refração nos vidros óxidos, neste caso os vidros TEGNAZO, pode ser entendida como as mudanças na rede vítrea [17], ocasionadas pelas modificações das concentrações do Na_2O .

Com estes valores, posso realizar o cálculo do índice de refração não linear através da equação (2.9), onde se mostra o número de Abbe (v) cujo valor é > 20 . De acordo com a proposta de Abbe temos que $20 < v < 60$, abaixo destes valores indica alta dispersão monocromática do meio em análise.

A tabela 3.7 mostra o número de Abbe e os valores dos índices de refração não lineares dos vidros TEGNAZO no comprimento de onda 1536 nm, cujos cálculos foram realizados pelo programa C++. Os valores obtidos do índice de refração não linear são maiores em comparação com os vidros silicatos: SF-6 silicate $9,4 \times 10^{-13}$ e ED-2 silicate $1,5 \times 10^{-13}$, BK-7 $1,2 \times 10^{-13}$ e fosfato com $1,2 \times 10^{-13}$ esu, ver [18]. Então, dentro das considerações teóricas, posso afirmar que meus vidros TEGNAZO têm alto índice de refração não linear comparado com os demais vidros pelo

qual nos oferecem grande possibilidade de trabalhar na região do infravermelho, ou seja, na faixa das telecomunicações ópticas tal como é meu objetivo de tese.

3.4.1.1 Polarizabilidade

Das medidas feitas da densidade e do índice de refração das matrizes vítreas fabricadas, (TEGNAZO10, TEGNAZO12 e TEGNAZO15), calculou-se a polarizabilidade destes. Para esta finalidade, temos em conta a relação dada por estas duas propriedades, determinada pela equação de Lorenz-Lorentz, a qual foi já exposta na secção 2.4.

Geralmente o índice refração n e a densidade ρ de muitos vidros podem ser variados mudando a composição da matriz vítrea e, portanto, a temperatura de fusão da amostra, além de ter em conta o efeito de mistura alcalina MAE [19], etc. A partir da equação (2.18) temos os resultados da tabela 3.7.

Tabela 3.7. Numero de Abbe, índice de refração não linear em $\lambda=1536$ nm e a polarizabilidade dos vidros TEGNAZO.

	TEGNAZO10	TEGNAZO12	TEGNAZO15
Abbe	21,09	20,21	20,76
n_2 (10^{-12} seu)	1,88	1,96	1,82
$\alpha_{632,8 \text{ nm}}$ (10^{-24} cm^3)	5,46	5,47	5,51
$\alpha_{1305 \text{ nm}}$ (10^{-24} cm^3)	5,29	5,30	5,33
$\alpha_{1536,4 \text{ nm}}$ (10^{-24} cm^3)	5,27	5,29	5,31

Posso dizer que para meus vidros TEGNAZO, o índice de refração aumenta com o decréscimo da polarizabilidade e da diminuição do volume molar [20]. Este se deve às modificações realizadas nas concentrações de Na_2O .

Então a **polarizabilidade dos vidros TEGNAZO** aumenta com o aumento do íon Na^+ contido na matriz vítrea, o qual é conhecido como o efeito de MAE [11], veja-se a tabela 3.7.

Observamos que quando a concentração do Na_2O é aumentada, a polarizabilidade das diferentes matrizes aumenta e por outro lado, o índice de refração e a densidade das amostras diminuem (ver figura 3.6a e 3.6b e o indicador do sentido do aumento de índice de refração na figura 3.8).

A explicação é dada pelo aumento do Na₂O presente nas matrizes vítreas, já que a distância média da rede vítrea aumenta (ver tabela 2.3), razão pela qual as densidades das amostras diminuem, o que é observado nas mudanças da polarizabilidade nos vidros, ver figura 3.8.

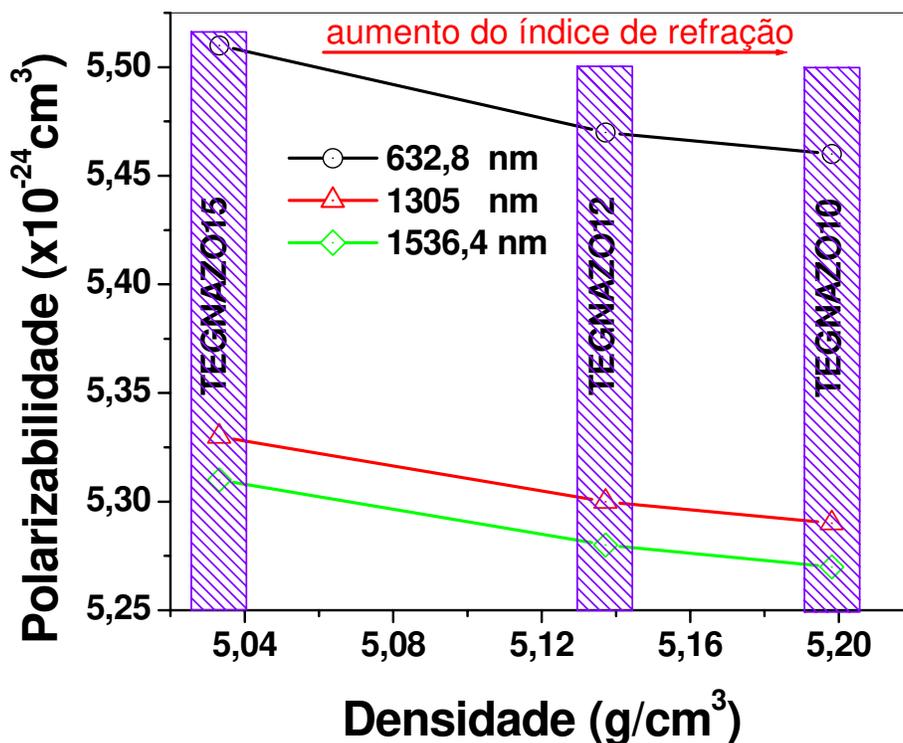


Figura 3.8. Polarizabilidade vs. densidade dos vidros TEGNAZO.

3.4.2 Espectroscopia de Absorção

Realizei as medidas do espectro de absorção, com o equipamento: Perkin-Elmer Lambda 9, UV/VIS/IR Spectrophotometer, do qual tiramos o espectro de absorção no intervalo de 500 até 1800nm, ou seja, do visível até o infravermelho, ilustrado na figura 3.9.

Estamos interessados na banda de 1450 – 1650 nm, onde temos a transição em ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, tal como observa-se na figura 3.9, para as diferentes concentrações do Na₂O.

Através do espectro de absorção podemos identificar as bandas de absorção (tal como se mostra na figura 3.9).

Todas as amostras foram medidas nas mesmas condições e no gráfico vemos como vai diminuindo a intensidade de absorção dos vidros, o qual se deve à mudança realizada nas concentrações do Na₂O nestes vidros.

Assim, o vidro que possui menor absorção é o vidro TEGNAZO10, o que vai permitir que o sinal de comunicação não sofra perdas devido à atenuação.

As amostras mostram na faixa de 1450 – 1650 nm ($^4I_{13/2}$) larguras de banda de 63, 62 e 61 nm, nos vidros TEGNAZO10, TEGNAZO12 e TEGNAZO15 respectivamente.

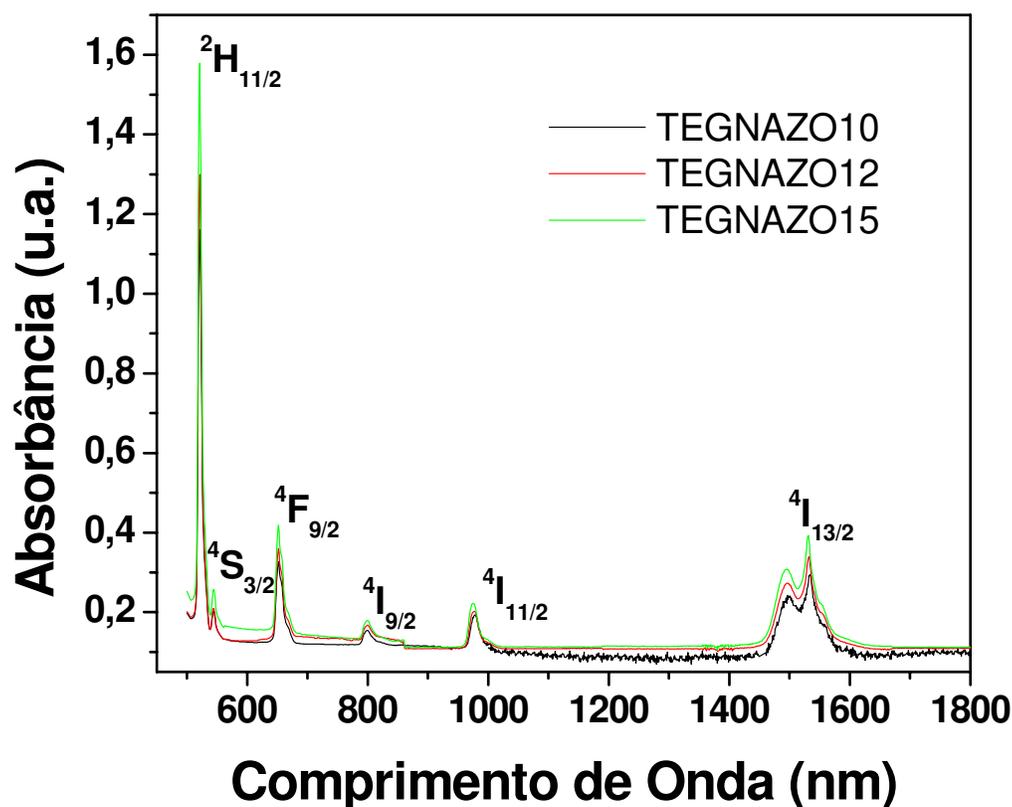


Figura 3.9. Espectro de absorção dos vidros TEGNAZO, no visível e infravermelho próximo.

3.4.2.1 Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt

Como a teoria e o tratamento das transições radiativas das terras raras já foram adequadamente descritos no capítulo I, além da literatura referenciada, darei aqui somente um breve sumário além de algumas fórmulas que são essenciais para o entendimento desta revolucionária teoria.

A figura 3.10 mostra os espectros de absorção das amostras dopadas com Er^{3+} . Podemos presenciar as diversas transições, sendo que a mais importante para nós é a transição $^4I_{13/2}$. Nestes espectros identificamos seis bandas.

O eixo das abscissas representa o número de onda (cm^{-1}) e o eixo das ordenadas em coeficiente de absorção dado pela expressão:

$$\alpha = \frac{2,303A}{x} \quad (3.4)$$

onde x é a espessura das amostras em cm e A absorbância. As tabelas 3.8 a 3.10, ilustram as localizações das bandas na amostra TEGNAZO10, TEGNAZO12 e TEGNAZO15 e suas transições na notação adequada.

A unidade do coeficiente de absorção (α) é de cm^{-1} , A é adimensional (ver equação (2.12)) e x tem unidade de cm.

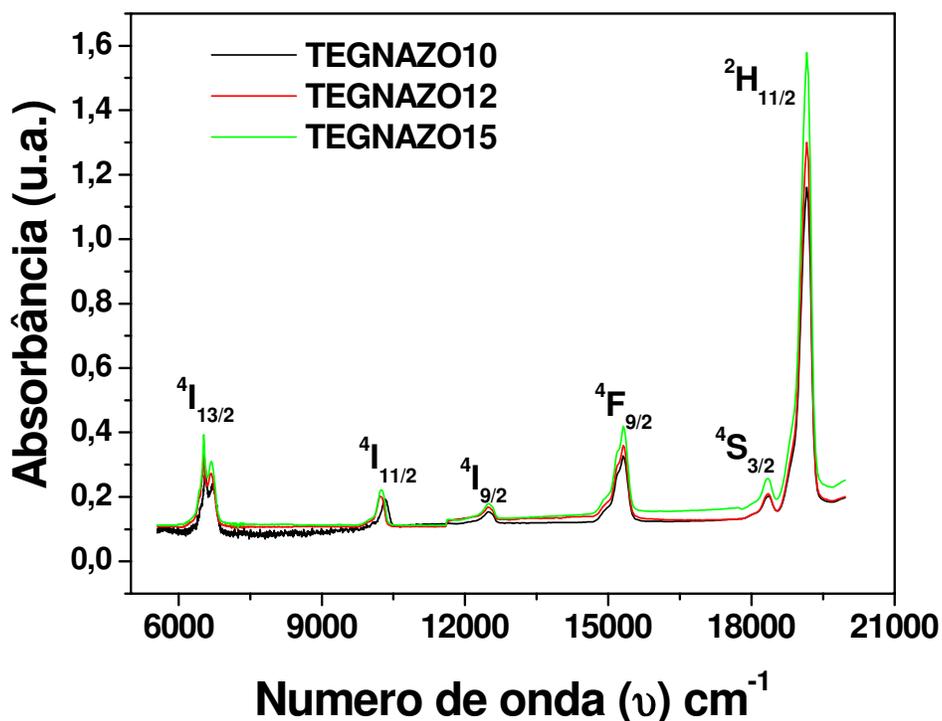


Figura 3.10. Curva de absorção das amostras dos vidros TEGNAZO dopadas com íons de Er^{3+} .

A constante K mostrada nas seguintes tabelas significa na expressão de Judd-Ofelt:

$$K = \frac{3hc9n(2J+1)}{8\pi^3vN(n^2+2)^2} \int \alpha(v)dv = \sum_{q=2,4,6} \Omega_q \left| \langle SLJ \| U^{(q)} \| S \cdot L \cdot J \rangle \right|^2 \quad (3.5)$$

Esta constante é determinada a partir das equações (3) e (7) da referência [13].

J é o momento angular total da transição, n o índice de refração, $\bar{\nu}_m$ é a frequência média e N a concentração dos íons de Er^{3+} na amostra em íons/cm³ (ver tabela 3.4). Todos os cálculos foram realizados no programa Mathematica.

Tabela 3.8. Localização das bandas para o TEGNAZO10, $N= 4,42$ íons/cm³.

Nível	Faixa espectral (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_m$ (cm ⁻¹)	J	n	Área	K (10 ⁻²²)
⁴ F _{3/2}	22893 22328	22523	1,5	2,0843	123,1367	0,024
⁴ F _{5/2}	22328 21727	22124	2,5	2,0793	333,048	0,010
⁴ F _{7/2}	21198 19813	20450	3,5	2,0599	1298,601	0,570
² H _{11/2}	19813 18552	19194	5,5	2,0469	5617,734	3,984
⁴ S _{3/2}	18552 17763	18349	1,5	2,0387	322,395	0,080
⁴ F _{9/2}	15948 14607	15314	4,5	2,0132	1157,903	0,882
⁴ I _{9/2}	12910 12000	12500	4,5	1,9943	178,484	0,169
⁴ I _{11/2}	10545 9204	10225	5,5	1,9819	344,802	0,485
⁴ I _{13/2}	7060 5780	6523	6,5	1,9658	960,964	0,000

Tabela 3.9. Localização das bandas para o TEGNAZO12, $N= 4,38$ íons/cm³.

Nível	Faixa espectral (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_m$ (cm ⁻¹)	J	n	Área	K (10 ⁻²²)
⁴ G _{11/2}	27027 25380	26455	5,5	2,1366	9816,400	4,729
² H _{9/2}	25125 23923	24570	4,5	2,1061	355,297	0,158
⁴ F _{3/2}	22883	22173	1,5	2,0726	372,931	0,014
⁴ F _{5/2}	21551		2,5	2,078		0,091
⁴ F _{7/2}	20964 19801	20492	3,5	2,0523	890,225	0,396
² H _{11/2}	19646 18552	19194	5,5	2,0383	5171,612	3,727
⁴ S _{3/2}	18555 17605	18382	1,5	2,0301	288,479	0,073
⁴ F _{9/2}	15822 14388	15337	4,5	2,0037	1170,746	0,906
⁴ I _{9/2}	12804 11620	12516	4,5	1,9843	198,008	0,191
⁴ I _{11/2}	10675 9418	10246	5,5	1,9719	315,191	0,450
⁴ I _{13/2}	7210 5998	6527	6,5	1,9567	924,166	0,000

Tabela 3.10. Localização das bandas para o TEGNAZO15, $N= 4,31$ íons/cm³.

Nível	Faixa espectral (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_m$ (cm ⁻¹)	J	n	Área	K (10 ⁻²²)
⁴ F _{3/2}	22727 22371	22523	1,5	2,0583	77,399	0,016
⁴ F _{5/2}	22371 21598	22173	2,5	2,0539	193,023	0,060
⁴ F _{7/2}	20920 19762	20492	3,5	2,0346	791,713	0,363
² H _{11/2}	19762 18519	19194	5,5	2,0212	4796,527	3,564
⁴ S _{3/2}	18518 18018	18382	1,5	2,0134	167,848	0,044
⁴ F _{9/2}	15723 14685	15337	4,5	1,9879	1191,099	0,949
⁴ I _{9/2}	12788 11820	12500	4,5	1,9692	280,417	0,278
⁴ I _{11/2}	10493 9625	10246	5,5	1,9570	256,822	0,377
⁴ I _{13/2}	7003 6075	6527	6,5	1,9408	815,890	0,000

A tabela 3.11 apresenta os valores utilizados para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt através da equação acima. Cada nível de energia S'LJ representa uma equação onde as incógnitas são os valores de Ω_q que representam os parâmetros de Judd-Ofelt, obtidos numericamente por uma solução aproximada através do método dos mínimos quadrados para um sistema linear incompatível com mais equações que incógnitas [21]. Os valores de $U^{(q)}$ foram extraídos do trabalho de Weber et al [22].

A tabela 3.11 mostra os valores utilizados no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro TEGNAZO10, o mesmo procedimento é empregado para os demais vidros tendo em conta que cada um deles tem sua própria frequência ν (cm^{-1}).

Tabela 3.11. TEGNAZO10.

S L J	J	ν (cm^{-1})	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
${}^4I_{11/2}$	5,5	10225	0,0259	0,0001	0,3994
${}^4I_{9/2}$	4,5	12500	0	0,145	0,0064
${}^4F_{9/2}$	4,5	15314	0	0,566	0,4650
${}^4S_{3/2}$	1,5	18349	0	0,000	0,2290
${}^2H_{11/2}$	5,5	19194	0,7056	0,411	0,0870
${}^4F_{7/2}$	3,5	20450	0	0,147	0,6273
${}^7F_{3/2}$	1,5	22523	0	0,000	0,2237
${}^7F_{5/2}$	2,5	22124	0	0,000	0,1204
${}^2H_{9/2}$	4,5	----	0	0,080	0,1700
${}^4G_{11/2}$	5,5	----	0,9178	0,527	0,1197

Com os valores tabelados acima, obtemos o sistema de equações a resolver numericamente, mostrado só para o vidro TEGNAZO10:

$$\begin{aligned}
 0,0259U^{(2)} + 0,0001U^{(4)} + 0,3994U^{(6)} &= 0,485 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,145U^{(4)} + 0,0064U^{(6)} &= 0,169 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,566U^{(4)} + 0,4650U^{(6)} &= 0,882 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,000 + 0,2290U^{(6)} &= 0,080 \times 10^{-22} \\
 0,7056U^{(2)} + 0,411U^{(4)} + 0,0870U^{(6)} &= 3,984 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,147U^{(4)} + 0,6273U^{(6)} &= 0,570 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,000 + 0,2237U^{(6)} &= 0,010 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,000 + 0,1204U^{(6)} &= 0,024 \times 10^{-22} \\
 0 + 0,080U^{(4)} + 0,1700U^{(6)} &= 0 \\
 0,9178U^{(2)} + 0,527U^{(4)} + 0,1197U^{(6)} &= 0
 \end{aligned}$$

A matriz do sistema acima é do tipo $m \times n$ com $m = 10$ equações e $n = 3$ incógnitas. Outra forma de apresentar este sistema é através da chamada matriz aumentada A^* , mostrada para o vidro TEGNAZO10:

$$A^* = \begin{bmatrix} 0,0259 & 0,0001 & 0,3994 & 0,4845 \times 10^{-22} \\ 0 & 0,1452 & 0,0064 & 0,1692 \times 10^{-22} \\ 0 & 0,5660 & 0,4650 & 0,8850 \times 10^{-22} \\ 0 & 0 & 0,2290 & 0,0802 \times 10^{-22} \\ 0,7056 & 0,4109 & 0,0870 & 3,9836 \times 10^{-22} \\ 0 & 0,1467 & 0,6273 & 0,5699 \times 10^{-22} \\ 0 & 0 & 0,2237 & 0,0997 \times 10^{-22} \\ 0 & 0 & 0,1204 & 0,0240 \times 10^{-22} \\ 0 & 0,0780 & 0,1700 & 0 \\ 0,9176 & 0,5271 & 0,1197 & 0 \end{bmatrix}$$

Utilizando-se o método dos mínimos quadrados, é possível obter aproximadamente os parâmetros de Judd-Ofelt. Isto pode ser realizado facilmente com a ajuda do software Mathematica.

Resolvendo esta matriz aumentada A^* para cada um dos sistemas vítreos em questão, obtemos os parâmetros $\Omega_{(q)}$ de Judd-Ofelt tal como se ilustra na tabela 3.12.

Tabela 3.12. Cálculos dos parâmetros das amostras vítreas da teoria de Judd-Ofelt.

Vidro	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	$A_{\text{total}} (\text{s}^{-1})$ ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	τ_{rad} (ms)
TEGNAZO10	4,97	1,00	0,67	161,36	6,2
TEGNAZO12	4,55	1,17	0,47	129,36	7,7
TEGNAZO15	4,22	1,39	0,38	114,85	8,7

Da tabela podemos observar que se cumpre que: $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$.

Quando incrementamos Na_2O na matriz vítrea a relação de íons oxigênio presentes na matriz vítrea aumenta. Como consequência o Ω_6 diminui. A tendência do incremento de Ω_2 com a composição pode ser devido à mudança da simetria local dos íons de Er^{3+} no vidro.

Sabemos que nosso vidro tem em sua estrutura TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 , mas quando substituímos o ZnO por Na_2O , o vidro apresenta maior quantidade de TeO_4 e poucas de TeO_3 [3], o que causa um incremento da assimetria local, produzindo um incremento em Ω_2 .

Portanto, isto indica que a assimetria do íon Er^{3+} aumenta com a adição do Na_2O . Porém, o caso de que Ω_2 e Ω_6 incrementem e diminuam não assegura o incremento de Ω_4 , como podemos observar na figura 3.11. Uma análise semelhante é ilustrada nas referências [3 e 23].

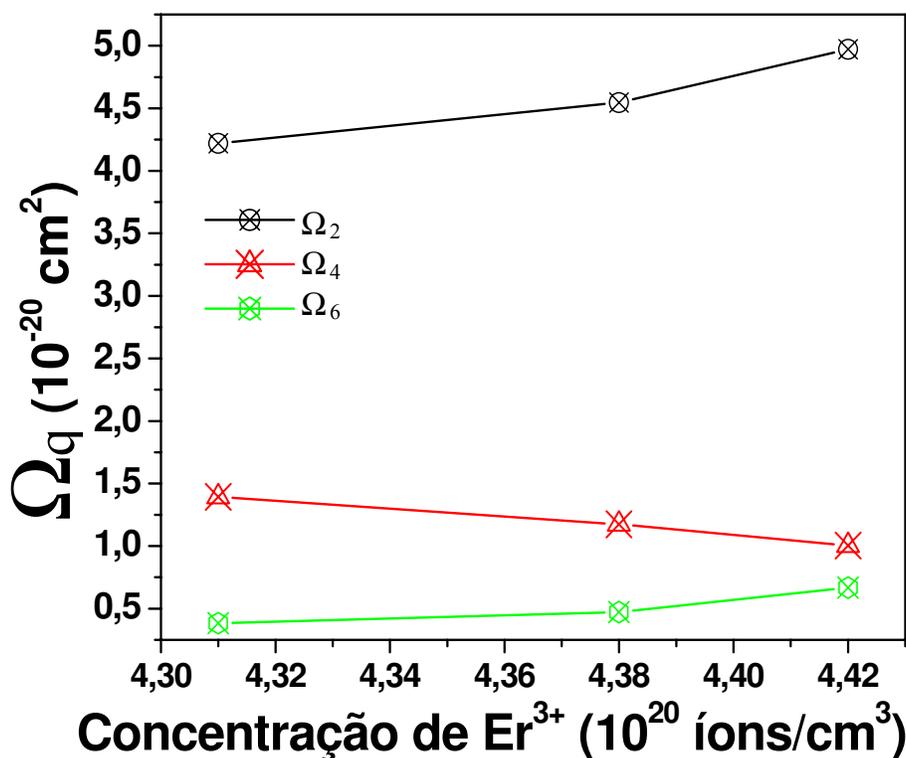


Figura 3.11. Variação das intensidades dos parâmetros de Judd-Ofelt com as concentrações do Er^{3+} presente nas matrizes vítreas.

Na figura 3.11 observamos o incremento de Ω_2 quando a concentração de Er^{3+} aumenta, isto é atribuído ao o incremento da covalência do Er^{3+} [24] (terra rara) nos vidros TEGNAZO. Este é devido à substituição dos íons de Na^+ por os íons de O^- , o qual origina uma diminuição na polarizabilidade dos vidros TEGNAZO (ver figura 3.8).

A diminuição de Ω_6 com o incremento de Na_2O (menor concentração de Er^{3+} a maior concentração de Na_2O) é atribuído ao decréscimo da densidade do elétron no nível $5d$. Isto o podemos relacionar com o gráfico da figura 3.6 b, onde observamos que a densidade dos vidros TEGNAZO diminui com o incremento de Na_2O .

Para calcular a probabilidade de transições radiativas das bandas de absorção, utiliza-se a expressão de Judd-Ofelt:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 n(n^2 + 2)^2}{27h\lambda^3} \frac{e^2}{(2J + 1)} (\Omega_2 \cdot U^{(2)} + \Omega_4 \cdot U^{(4)} + \Omega_6 \cdot U^{(6)}) \quad (3.6)$$

onde : $\tau_{rad} = \frac{1}{A_{total}}$, é o tempo de vida radiativo teórico. Os valores de $A(J, J')$ e de τ_{rad} para cada um dos vidros estão na tabela 3.12.

Portanto, da teoria de Judd-Ofelt podemos calcular as intensidades do oscilador para íons de terras raras, as quais estão relacionadas com os parâmetros Ω_q , conhecidos como os parâmetros de Judd-Ofelt. Estes são coeficientes fenomenológicos, os quais calculamos a partir do espectro de absorção e do índice de refração ao longo da faixa espectral, empregando os resultados obtidos de Sellmeier. Estes coeficientes mostram os efeitos do campo cristalino, com as funções de onda e a separação dos níveis de energia. $U^{(q)}$ é o operador tensor reduzido, empregado para fazer a conexão com o estado inicial i e o final f . Pode-se então fazer o cálculo dos coeficientes de probabilidade de transição de emissão. Devo mencionar que nos vidros a contribuição do dipolo magnético e o quadrupolo elétrico são pequenos em comparação com a contribuição do dipolo elétrico. Isto se atribui à baixa simetria associada com as terras raras dentro das matrizes vítreas.

3.4.3 Espectros de Emissão

Os vidros teluritos dopados com íons de Er^{3+} possuem um campo elétrico mais forte do que nos vidros fluoretos e de sílica; como resultado disto é observada maior estabilidade da intensidade da fluorescência em um comprimento de onda acima de $1,5 \mu\text{m}$ devido ao aumento da largura

dos níveis produzidos pelos efeitos Stark em níveis como os ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$. Conseqüentemente, dadas estas propriedades dos vidros teluritos dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} pode-se fabricar amplificadores ópticos na janela das telecomunicações ópticas.

Da figura 3.12, temos o espectro de emissão em ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, correspondente a uma das transições do Er^{3+} , dada pela regra: $\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$. Esta banda é de meu interesse, conhecida como banda C ($1530 \text{ nm} < \lambda < 1570 \text{ nm}$), onde a maior intensidade de emissão está em 1548 nm.

Podemos ver como a intensidade da luminescência aumenta com o aumento da concentração do Na_2O nos vidros TEGNAZO [3, 4, 25 e 26].

Além disso, observamos a grande largura de banda para o espectro de emissão, medida à meia altura FWHM (Full-Width Half-Maximum), que é uma das características destes sistemas vítreos. Esta largura de banda dos vidros TEGNAZO é mostrada na tabela 3.13.

O fato mais importante a ser observado na tabela 3.13 é a grande largura de banda nestas matrizes vítreas que é justamente um dos objetivos desta tese de mestrado, isto é, fabricar guias de onda com grande largura de banda na janela das telecomunicações ópticas. Grande largura de banda permite a amplificação de vários canais simultâneos, ideais para sistemas WDM (“*Wavelength Dense Multiplexer*” ou Multiplexação Densa por Comprimento de onda).

Tabela 3.13. Largura de banda dos vidros TEGNAZO.

VIDRO	Largura de Banda (nm)	Largura de Banda (PHz)
TEGNAZO10	71	4,3
TEGNAZO12	76	3,9
TEGNAZO15	81	3,7

3.4.4 Tempos de Vida e Eficiência Quântica

Na secção 1.6.3.3, discuti as condições que devem ser cumpridas para produzir uma inversão de população entre os níveis de energia no Érbio. Da equação (1.19) percebe-se que N_{E_1} é linear com o tempo de vida τ^{-1} , ver equação (1.20). Para poder ter uma amplificação maior precisamos

de inversão maior de população (maior N_{E_1}) e para uma inversão maior de população, necessitamos um tempo de vida maior. Daí a importância da medida do tempo de vida para minha pesquisa.

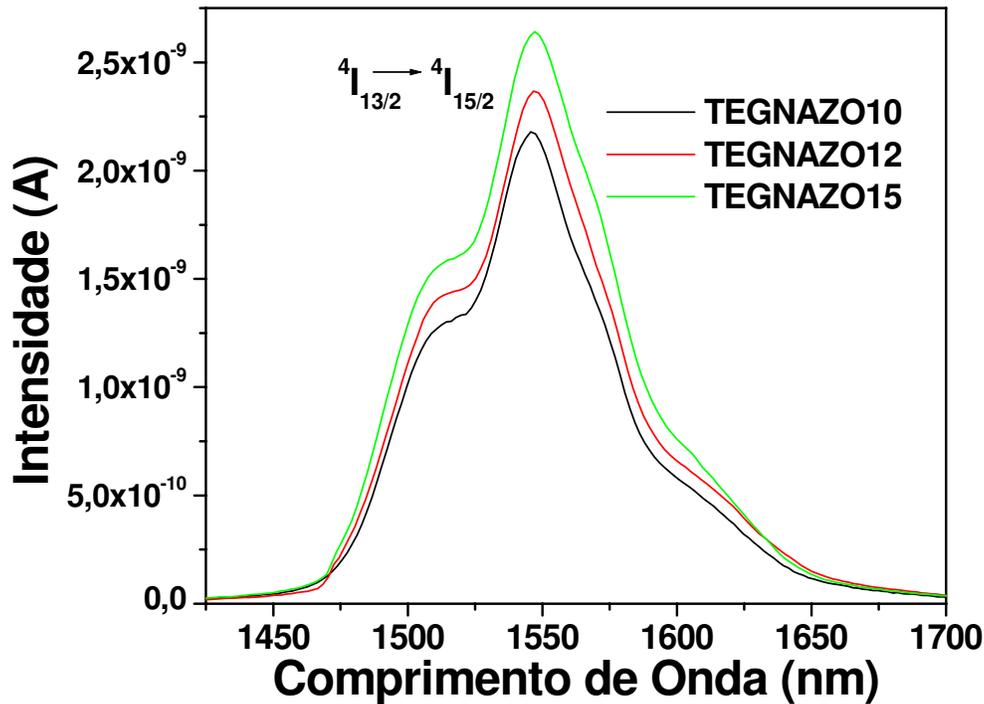


Figura 3.12. Fotoluminescência dos vidros TEGNAZO, na banda C.

Fazendo uso do arranjo ilustrado na figura 2.9 e com o chopper com frequência de 50 Hz observamos no osciloscópio o comportamento da queda da luminescência.

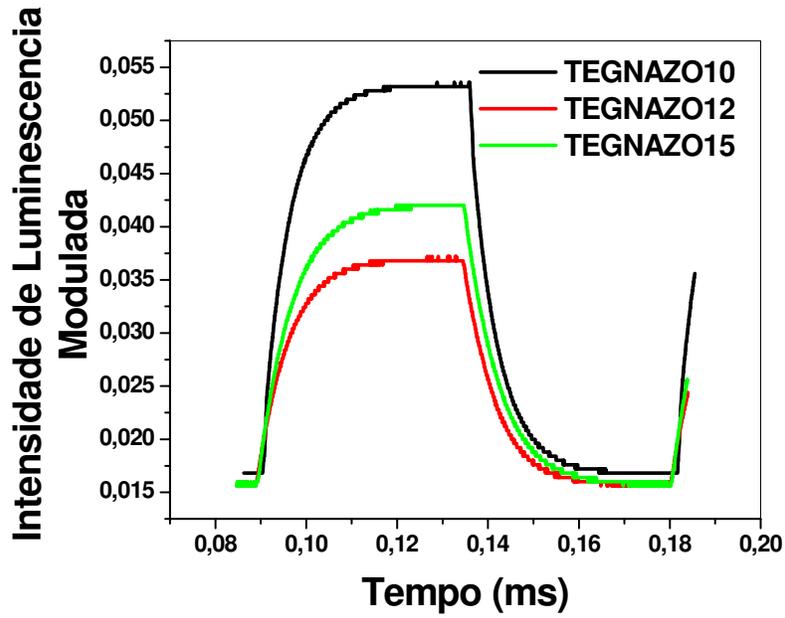
As taxas do decaimento radiativo e não-radiativo foram determinadas para os estados excitados de $\text{Er}^{3+} I_{15/2} \rightarrow I_{13/2}$. Destas taxas foi medido o tempo de vida radiativo.

Na figura 3.13 (b) se realiza o ajuste dos dados obtidos mediante a seguinte expressão: $I = I_0 + A_1 \exp[-(t - t_0) / \tau]$, na região decrescente da curva mostrada nesta figura, deste ajuste é obtido o tempo de vida radiativo dos diferentes vidros TEGNAZO.

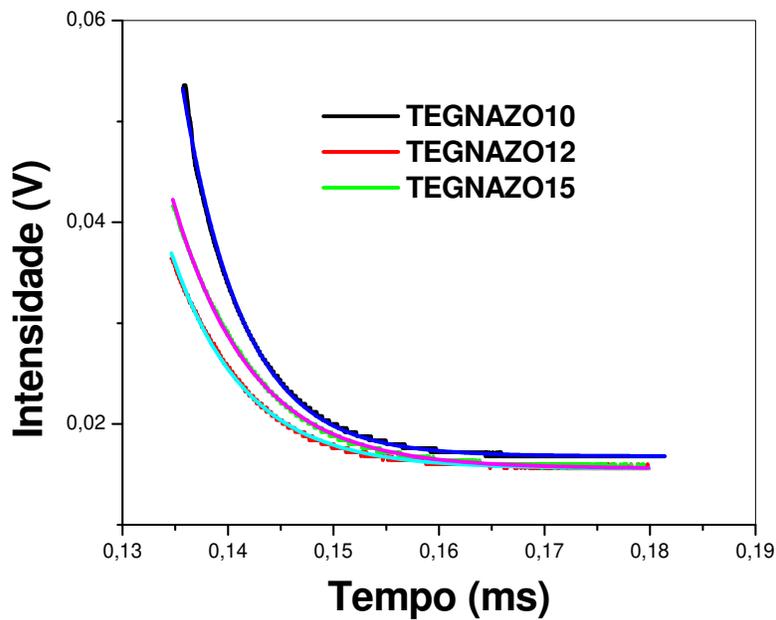
Mostra-se na tabela 3.14 os valores obtidos do tempo de vida bombeado com um laser diodo de 980 nm, os quais foram obtidos do ajuste da figura 3.13 (a) da parte do decaimento tal como se mostra na figura 3.13 (b).

O rendimento quântico da luminescência n_q vem determinado pela excitação direta, e é definido como [27]:

$$n_q = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_R} \quad (3.7)$$



(a)



(b)

Figura 3.13. (a) Gráficos obtidos do experimento. (b) Ajuste da curva mostrada em (a) feito com base em uma função de decaimento exponencial.

Onde τ_{exp} é tempo de vida experimental e τ_R é tempo de vida radiativo teórico dado pela teoria de Judd-Ofelt. O tempo de vida de um estado excitado dos íons Er^{3+} é governada por $\tau_{\text{exp}} = (W_R + W_{MP} + W_{ET} + W_{CR})^{-1}$, onde W_R é a taxa radiativa total do estado, W_{MP} é a taxa não radiativa devido ao decaimento multi-fônon, W_{ET} é a taxa não radiativa devido à transferência de energia, e W_{CR} é a taxa de relaxação cruzada entre íons adjacentes.

A eficiência da conversão ascendente (upconversion) é definida como [28]: $n = \frac{P_{\text{emit}}(\text{vis})}{P_{\text{abs}}(\text{i.r.})}$, onde

P_{emit} é a potência da luz emitida, e P_{abs} potência da radiação absorvida.

Para um processo de dois-níveis da conversão ascendente, a potência de luz emitida é proporcional ao quadrado da intensidade da excitação no infravermelho, isto é, $P_{\text{emit}} \propto I^2_{\text{i.r.}}$, [29].

Define-se o tempo de vida de radiação espontânea, como: $\tau_{S'LJ'}^{\text{rad}} = \frac{1}{A_{\text{overall}}^{\text{rad}}} = \frac{1}{A_{\text{ed}} + A_{\text{md}}}$.

Onde A_{ed} é probabilidade de emissão espontânea do dipolo elétrico e A_{md} é a probabilidade de emissão espontânea do dipolo magnético. Esta equação nos diz, que se $\sum A_{ij}^{\text{NR}} \gg \sum A_{ij}^{\text{R}}$ a luminescência não será observada. A teoria de Judd-Ofelt prediz o tempo de vida da emissão do oscilador forçado destas transições, tal como foi descrito na secção 3.4.2.1, que são virtualmente independentes da separação entre níveis de energia.

Tabela 3.14. Tempo de vida dos vidros TEGNAZO, bombeado com um laser diodo de 980 nm, τ_{exp} (experimental) e a eficiência quântica η .

Samples Glass	τ_{exp} (ms)	η
TEGNAZO10	5,8	0,93
TEGNAZO12	6,9	0,90
TEGNAZO15	7,4	0,85

A eficiência quântica descreve a resposta dos sistemas vítreos nos diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético. Os vidros teluritos dopados com Er^{3+} quando são excitados em 980 nm, convertem a energia desta fonte em radiação eletromagnética no infravermelho

próximo. A absorção de energia se dá tanto pela matriz como pelo Er^{3+} , mas neste caso, os íons de Er^{3+} são os emissores e os responsáveis pela amplificação óptica na matriz vítrea. No cálculo realizado, a eficiência quântica situa-se na região ~ 1536 nm para os vidros TEGNAZO.

A eficiência quântica é um parâmetro importante no entendimento dos processos de decaimento e caracterização de materiais em aplicações ópticas; esta é definida como o quociente entre a probabilidade de transições radiativas pela probabilidade total das transições (radiativas e não radiativas).

No cálculo realizado por mim para o nível $^4I_{13/2}$, concorda com os obtidos em outros trabalhos, por exemplo ver referência [30]. A definição utilizada para o cálculo da eficiência quântica encontra-se na referência [31].

Na tabela 3.14 vemos que a maior η ($= 0,93$) é para o vidro TEGNAZO10 e representa a relação entre a eficiência quântica máxima da probabilidade de transições radiativas pela probabilidade transições total (radiativas e não radiativas).

Na figura 3.14, observamos uma redução no tempo de vida (teórico e experimental) com o aumento da concentração de Er^{3+} por causa das modificações introduzidas na matriz vítrea. Esta redução no tempo de vida é causada principalmente pelo aumento da probabilidade de transições totais (radiativas e não radiativas, ver equação 3.8). Dentro das probabilidades de transições não radiativas, um possível processo predominante é o de relaxação cruzada; já que há maior quantidade de ions de Er^{3+} , temos um aumento na transferência de energia (ver figura 1.12 e 1.19), em resultando um aumento do processo de relaxação cruzada.

3.4.5 Secções Retas de Absorção e Emissão

As secções retas de choque permitem quantificar a habilidade de um íon de absorver ou emitir luz em um determinado espectro eletromagnético e estão relacionadas com os coeficientes de Einstein A e B . Segundo a teoria de Einstein, a absorção e emissão da luz em um sistema de dois níveis degenerados, onde o nível 1 tem uma degeneração g_1 e o nível 2, g_2 , podem ser tratados com os princípios básicos da teoria quântica. As mudanças de população nos níveis 1 e 2 são governadas entre os sub-níveis individuais contidos em cada nível.

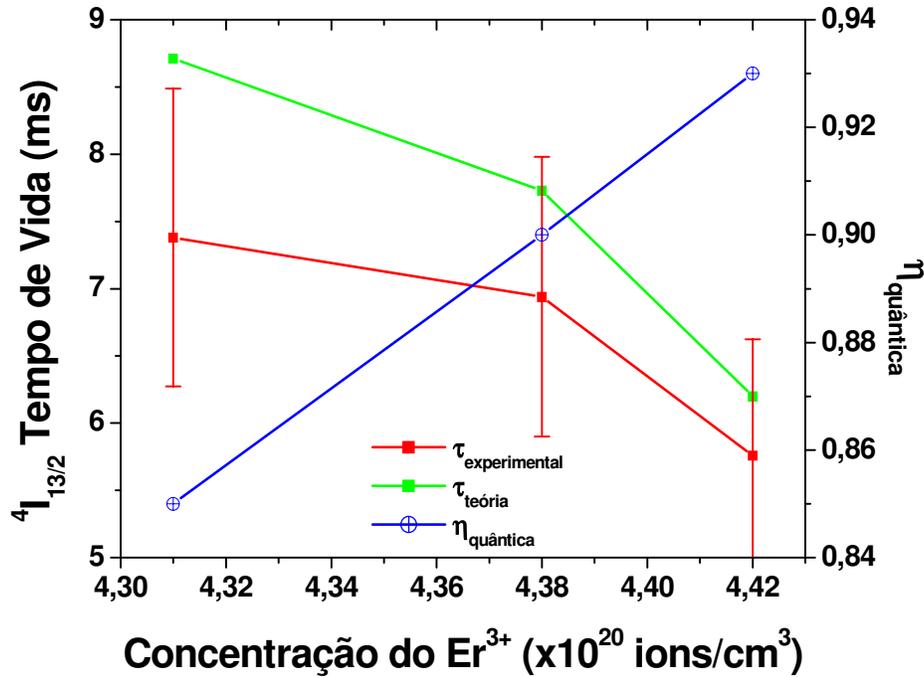


Figura 3.14. Tempos de vida e eficiência quântica.

A secção reta de choque de absorção está determinada por seu espectro de absorção. De acordo a teoria de McCumber, as secções retas de choque de emissão e absorção estão relacionadas pela seguinte equação: $\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp\left[\frac{(\varepsilon - h\nu)}{KT}\right]$, onde $\sigma_e(\nu)$ e $\sigma_a(\nu)$ são as secções retas de choque de emissão e de absorção respectivamente, ν é a frequência do fóton, ε é a energia livre requerida para excitar um íon de Er³⁺ desde o nível ⁴I_{13/2} ao nível maior como uma temperatura T e h é a constante de Planck's, usando o procedimento desenvolvido por Miniscalco e Quimby [32]. Analisando esta equação podemos ver que as secções retas de emissão e absorção serão iguais somente se a frequência for $\nu_c = \varepsilon/h$. Com uma frequência maior ν_c , a secção reta de choque de emissão é pequena em comparação com a secção reta de absorção e vice-versa $\nu < \nu_c$.

Também podemos obter o valor do parâmetro ε . Para este propósito, uma alternativa usual de aumentar a baixa simetria do campo cristalino, levamos em conta as componentes da degeneração de Kramer em um íon de Er³⁺; então, ε é calculado de acordo conforme:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{1 + \sum_{j=2}^8 \exp(-E_{1j} / \kappa T)}{\exp(-E_0 / \kappa T) \left[1 + \sum_{j=2}^7 \exp(-E_{2j} / \kappa T) \right]} \quad (3.8)$$

Nesta expressão E_0 é a separação entre os níveis inferiores de cada sub-nível e E_{ij} é a diferença de energia entre os níveis i e j . Seguindo o procedimento de Miniscalco e Quimby [32] que mencionam ser a curva obtida por McCumber um bom apoio para obter os espectros das secções retas de choque dopados com ions de Er^{3+} . A teoria de McCumber é aplicável a vidros dopados com Er^{3+} , já que esta teoria é aplicada para sistemas vítreos dopados com íons de terras raras. A figura 3.15 mostra os resultados obtidos nos vidros TEGNAZO.

A grande largura de banda da secção reta de choque de emissão faz destes vidros atrativos candidatos para a fabricação de amplificadores ópticos curtos com grande largura de banda em guias de onda planar e canal para sistemas WDM, mostrando-se uma vez mais que os vidros teluritos são ótimas matrizes vítreas para a fabricação do guia de onda curtos com grande largura de banda na janela das telecomunicações ópticas, com altas concentrações de íons de Er^{3+} .

A tabela 3.15 mostra a largura efetiva de linha $\Delta\lambda^{\text{eff}} = \pi/2(\text{FWHM})$, como também o ganho por largura de banda de um amplificador óptico (\mathcal{G}), o qual é determinado como o produto $\text{FWHM} \times \sigma_e(\lambda)$ [33]. Os valores de \mathcal{G} mostram que os vidros TEGNAZO são bons em comparação com os vidros bismutatos, fosfatos, germanatos e sílica, todos estes dopados com íons de Er^{3+} . Os valores de \mathcal{G} são reportados na referência [34].

Tabela 3.15. Largura efetiva de linha e ganho por largura de banda de um amplificador óptico.

Parâmetro	TEGNAZO10	TEGNAZO12	TEGNAZO15
$\lambda^{\text{peak}}_{\text{emi}} \text{ (nm)}$	1537	1535	1534
$\lambda^{\text{peak}}_{\text{abs}} \text{ (nm)}$	1534	1532	1531
$\lambda^{\text{eff}}_{\text{emi}} \text{ (nm)}$	111,5	119,4	127,2
$\sigma_e(\lambda) \text{ (} 10^{-21} \text{ cm}^2\text{)}$	8,4	8,1	8,0
$\sigma_a(\lambda) \text{ (} 10^{-21} \text{ cm}^2\text{)}$	8,2	8,0	7,8
$\mathcal{G} \text{ (} 10^{-27} \text{ cm}^3\text{)}$	59,4	61,8	64,7

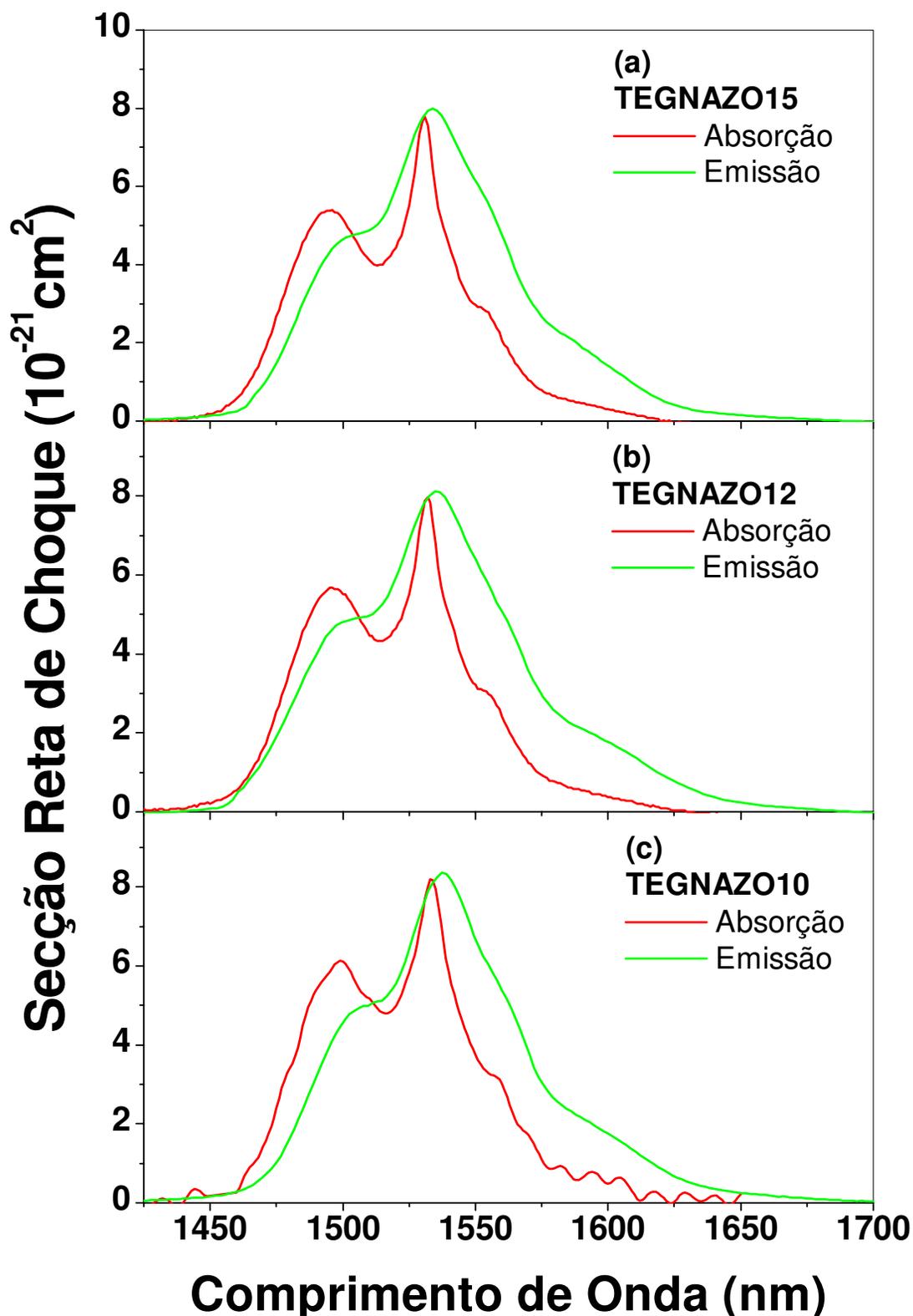


Figura 3.15. Secções retas de choque de absorção e emissão dos vidros TEGNAZO.

3.4.6 Níveis Stark

Na secção 1.6.4, discutimos acerca do alargamento homogêneo e inhomogêneo dos espectros de emissão e absorção, nesta parte podemos observar como é que este alargamento influencia cada um dos vidros TEGNAZO.

De acordo com a regra de Kramer, o número máximo de sub níveis Stark para ${}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ em Er^{3+} são $g_1 = 8$ e $g_2 = 7$, respectivamente. Mas o número real de sub níveis Stark depende da simetria dos campos presentes na matriz hospedeiro.

As secções retas de choque de absorção e emissão apresentam a seguinte relação:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{J' + \frac{1}{2}}{J + \frac{1}{2}} \sigma_e(\lambda) \quad (3.9)$$

Se $g_1 = 2J+1$ e $g_2 = 2J'+1$ determinarem a degeneração ($2g_i+1$, onde $i = 1$ ou 2) associada com os níveis finais e iniciais das transições respectivas, temos: $\frac{\sigma_e(\lambda)}{\sigma_a(\lambda)} = \frac{g_1}{g_2}$.

As medidas de espectroscopia de emissão e absorção numa matriz vítrea dopado com Er^{3+} permitem a avaliação das energias dos níveis Stark nos níveis ${}^4I_{15/2}$ e de ${}^4I_{13/2}$.

As posições dos níveis Stark variam com a composição de vidro hospedeiro [35, 36 e 37]. A separação da energia entre níveis Stark corresponde a um ou dois fônons de baixa energia, isto se deve ao efeito de rápida termalização nos níveis Stark [25].

A Figura 3.16 até 3.18 mostram os espectros de emissão e absorção dos sistemas vítreos fabricados, além das funções apropriadas com seus respectivos ajustes das gaussianas, determinando-se assim os níveis Stark respectivos nos vidros TEGNAZO.

A figura 3.19 mostra os diagramas dos níveis de energia ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com as componentes dos níveis Stark assinalados de acordo com os obtidos nas figuras 3.16, 3.17 e 3.18 para cada um dos vidros TEGNAZO.

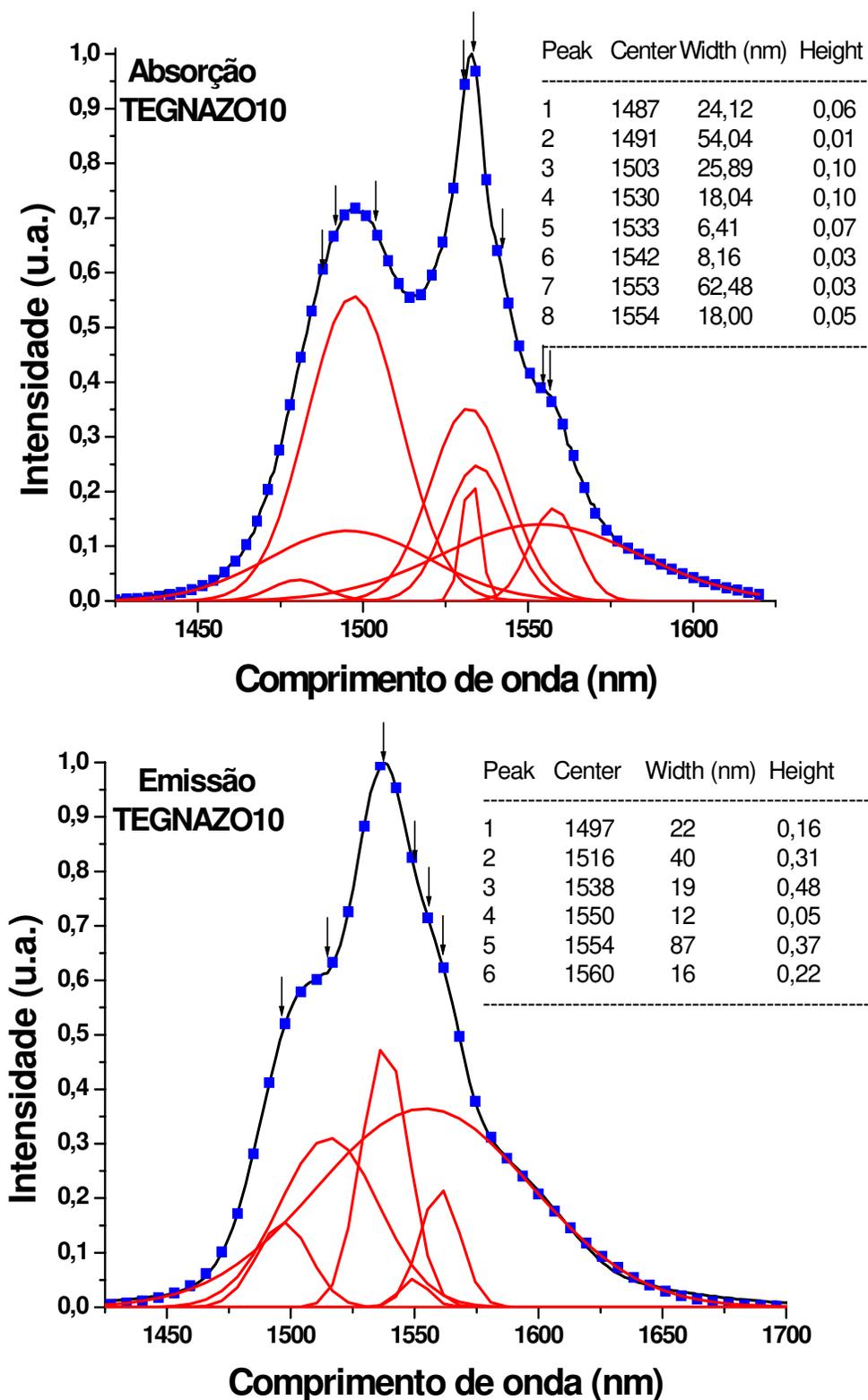


Figura 3.16. Espectroscopia de emissão e absorção, identificação dos diferentes níveis Stark no vidro TEGNAZO10.

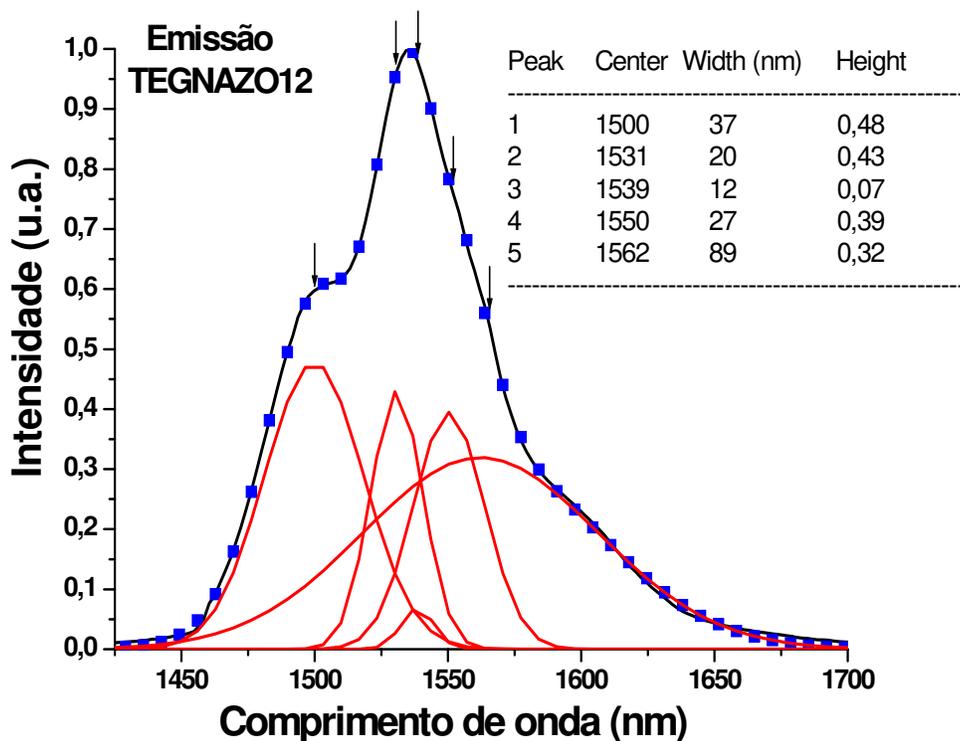
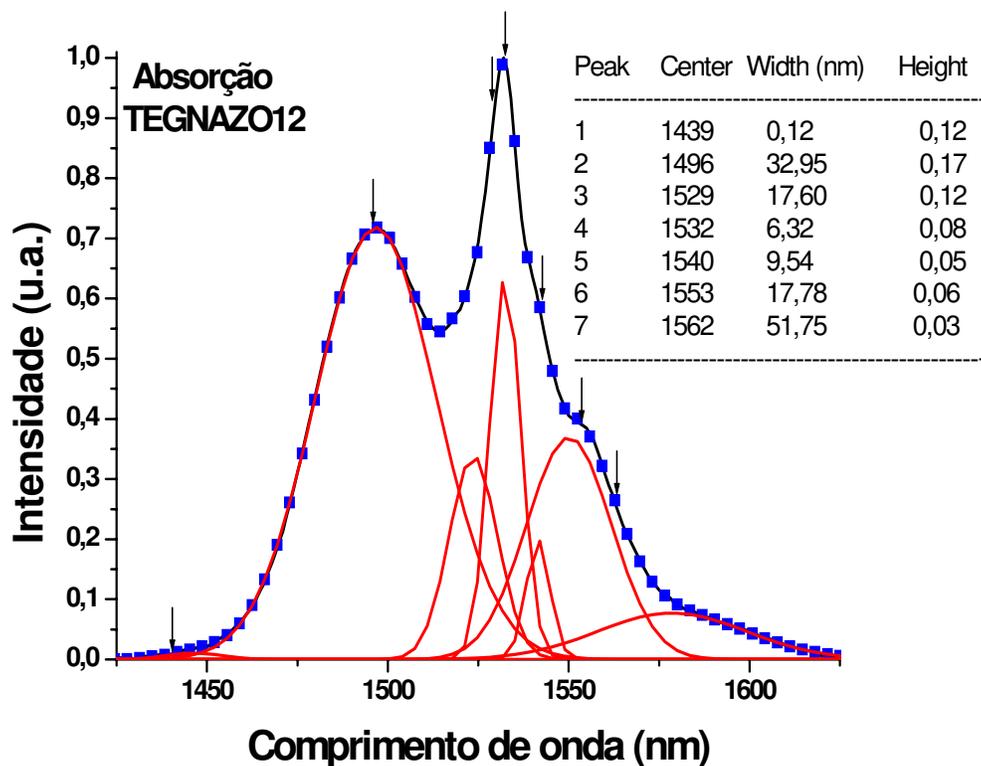


Figura 3.17. Espectroscopia de emissão e absorção, identificação dos diferentes níveis Stark no vidro TEGNAZO12.

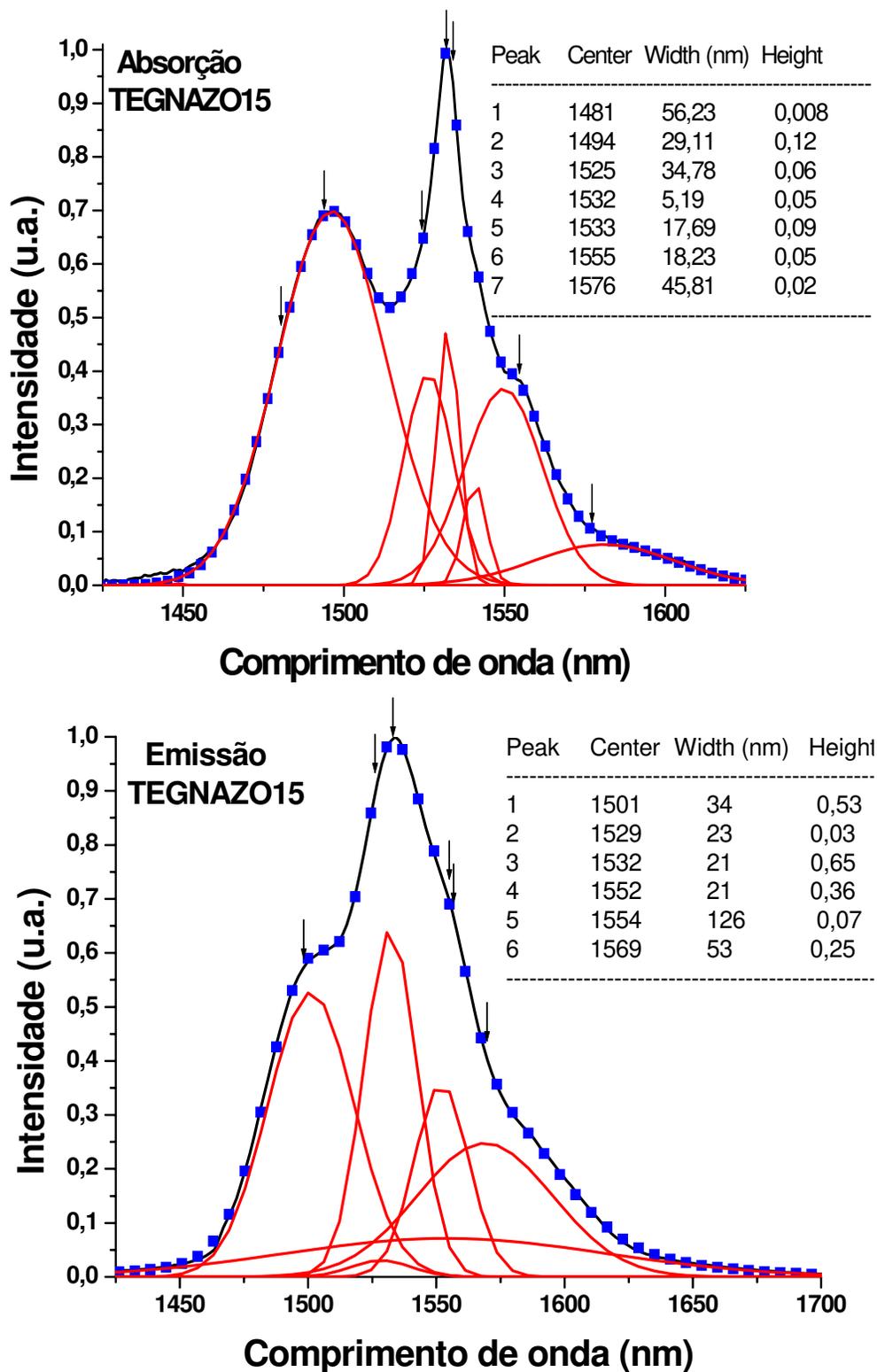


Figura 3.18. Espectroscopia de emissão e absorção, identificação dos diferentes níveis Stark no vidro TEGNAZO15.

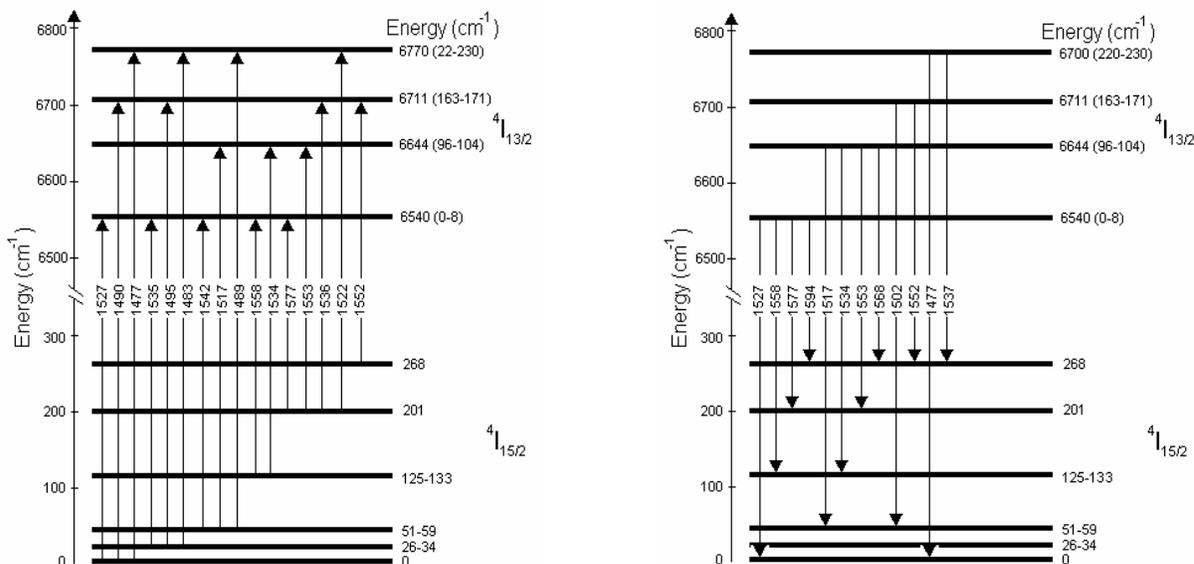


Figura 3.19. Diagrama da energia que mostra os componentes Stark: da absorção à esquerda e emissão (à direita) dos vidros TEGNAZO.

As figuras 3.20 e 3.21 mostram as intensidades obtidas da deconvolução dos espectros de absorção e emissão para cada um dos vidros TEGNAZO com respeito à concentração dos íons de Er³⁺ presentes nos vidros TEGNAZO.

Na figura 3.20, temos a deconvolução do espectro de absorção. Vemos que para maior concentração de íons de Er³⁺ (TEGNAZO10), a intensidade encontrada é maior em comparação com o que possui menor concentração de íons de Er³⁺ (TEGNAZO15), com exceção do comprimento de onda de 1496 nm. Entretanto, para esta curva obtida na figura 3.20 vemos uma anomalia do comportamento da intensidade para o vidro TEGNAZO12 com respeito aos demais vidros.

A figura 3.21, mostra a deconvolução do espectro de emissão. Observamos que para menor concentração de íons de Er³⁺ (TEGNAZO15), a intensidade encontrada é maior em comparação com o que possui maior concentração de íons de Er³⁺ (TEGNAZO10), com exceção do comprimento de 1554 nm. Além disso, para esta curva obtida na figura 3.21 vemos uma anomalia do comportamento da intensidade para o vidro TEGNAZO12 com respeito às demais matrizes vítreas.

É interessante enunciar que o vidro TEGNAZO12 em ambos casos apresenta um comportamento distinto das demais matrizes vítreas.

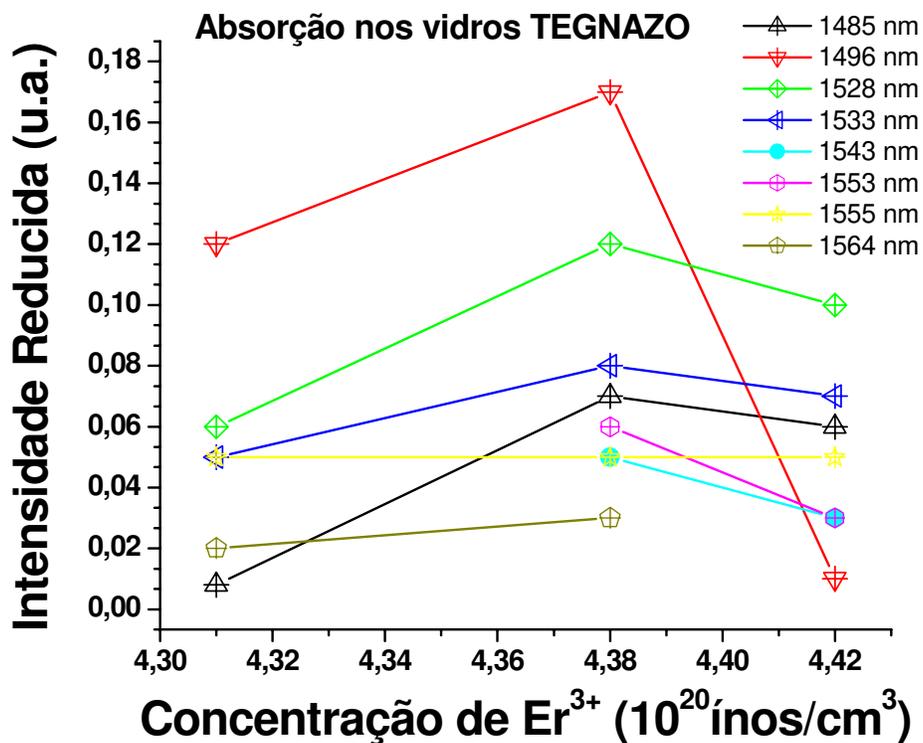


Figura 3.20. Dependências da intensidade da deconvolução das bandas observadas no espectro de absorção nos vidros TEGNAZO.

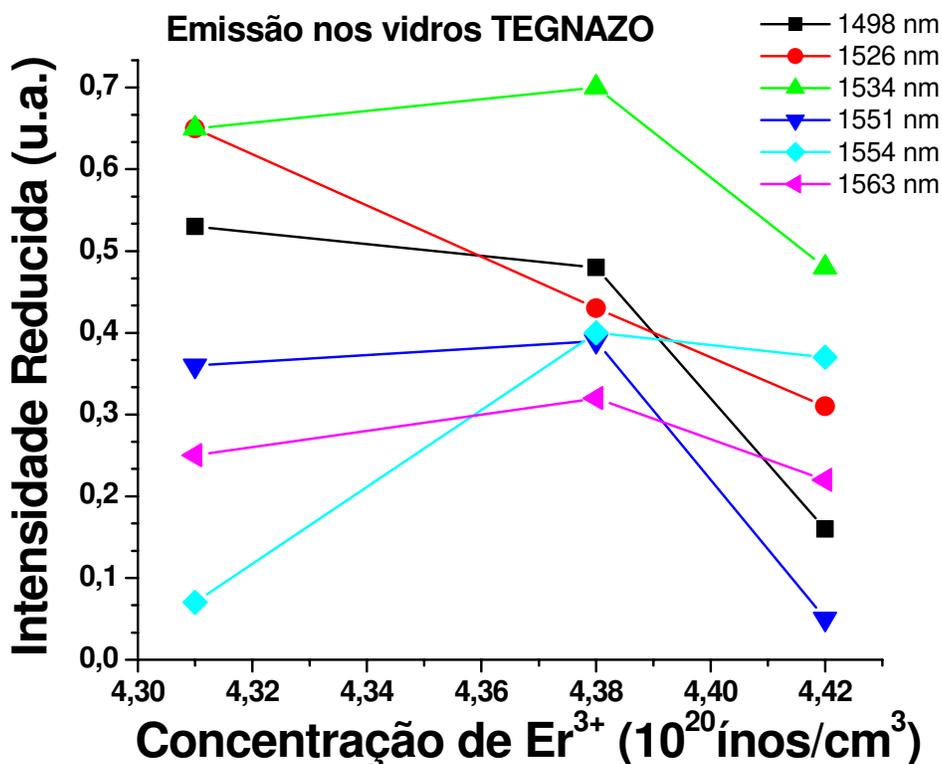


Figura 3.21. Dependências da intensidade da deconvolução das bandas observadas no espectro de emissão nos vidros TEGNAZO.

3.4.7 Espectro Raman

Realizei medidas da espectroscopia Raman nas diferentes amostras vítreas, utilizando o equipamento R-2001TM. Os espectros Raman são mostrados dentro da faixa de número de onda de $75 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 1 cm^{-1} . As mudanças realizadas nas concentrações de Na_2O e ZnO na matriz vítrea produzem os deslocamentos Raman, tal como se mostra na figura 3.22.

Nos espectros obtidos da figura 3.22, identificamos três regiões espectrais: (i) a região de frequência baixa (230 cm^{-1}), atribuída à deformação dos modos vibracionais [38] e [39], (ii) região intermediária (250 a 540 cm^{-1}), atribuída à deformação de modalidades vibracionais de uma estrutura de vidro da rede com oxigênio [40], e (iii) de alta frequência ($> 600 \text{ cm}^{-1}$), atribuída aos modos vibracionais de estiramento da rede do vidro [28].

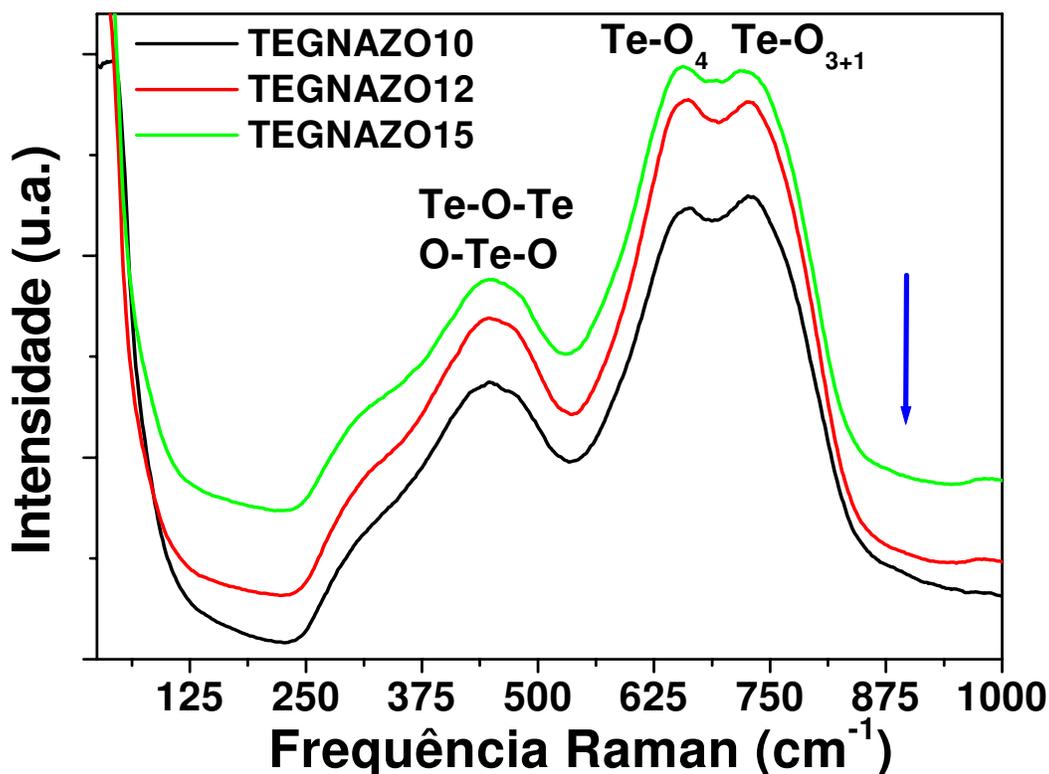


Figure 3.22. Espectroscopia Raman dos TEGNAZO.

As ligações que apresentam os vidros TEGNAZO tais como: Te-O-Te ou também O-Te-O de tipo bipirâmide, TeO_4 de tipo bipirâmide trigonal, e por último a TeO_{3+1} de tipo pirâmide trigonal, podem ser encontradas através destas medidas conforme ilustra a figura 3.22; estes modos também podem encontrar-se nos trabalhos de A. Jha et al. [41] e K. Muruganandam et al. [42].

Podemos notar nesta figura que a posição da máxima energia de fônon é importante, porque a relaxação devido a processos de multi-fônons dos íons terras raras num vidro depende da máxima energia de fônon do vidro hospedeiro.

Os vidros apresentam máxima energia de fônon a 663, 662 e 657 cm^{-1} nos vidros TEGNAZO(10, 12 e 15), respectivamente.

3.5 Fotolitografia

Dei início à fabricação do guia de onda canal nos vidros TEGNAZO usando o processo de fotolitografia, realizando metalização com alumínio (tal como se descreve na secção 2.5), com canais na superfície do vidro. A máscara de alumínio serve para cobrir o substrato no procedimento de troca iônico, tal que, só aconteça troca no canal e não no resto do substrato.

Na figura 3.23, mostramos o vidro depois do processo de fotolitografia pelo método Light-Off [43], para isto fizemos uso de uma máscara que para este guia tem as seguintes dimensões: 200 nm de espessura e largura dos canais de 5 μm ; o comprimento do guia de onda vai depender do vidro.

A fotografia que se obtém na figura 3.23 é tomada com um microscópio óptico, o qual tem uma câmara LCD acoplada à lente do mesmo, modelo Samsung SDC-312 e a escala representada está em função da lente de aumento utilizada, que se encontra na lente do microscópio.

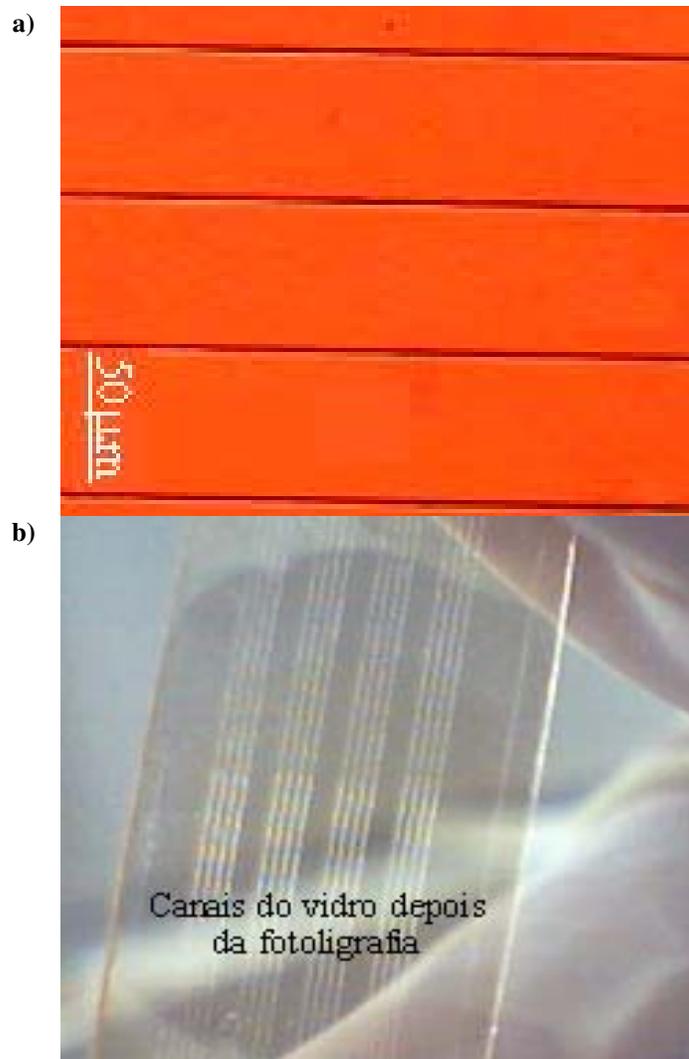


Figura 3.23. Vidro após processo de fotolitografia.
a) Fotomicrografia. b) Tamanho normal das amostras.

3.6 Troca Iônica

O procedimento da troca iônica está descrita na secção 2.6.1. Na etapa final do banho de sais deixa-se transcorrer um tempo t necessário para a formação dos guias de onda. Após este procedimento, inicia-se a retirada da amostra do forno também de forma lenta, para evitar os choques térmicos e possíveis trincas nos vidros.

Após a troca iônica, por uma inspeção visual através do microscópio podemos observar se as amostras sofreram algum dano na superfície, verificando assim se o processo de troca iônica foi realizado com êxito ou não, ver figura 3.24.

Meus vidros são física e quimicamente estáveis durante o processo de troca iônica. Uma vez terminado o processo, a amostra é retirada decorridas não menos de 16 horas. Após retirada a amostra do forno, esta fica colada ao porta amostra e, para de poder descolá-la, é mergulhada em água totalmente durante um 30 minutos. Em seguida, a amostra é lavada só com água até que esta fique limpa.

Não foi detectada corrosão [44] alguma na superfície das amostras depois da troca iônica em um tempo de 12 h, com 250 a 280 °C. Contudo, detectamos deformação à temperatura de 300 °C só depois de longos períodos (ver figura 3.24), já que a esta temperatura está acima das temperaturas de T_g dos vidros TEGNAZO, ficando o vidro amolecido ou quebrado; por exemplo, a 300 °C com 20 h de troca iônica, foi detectada deformação na superfície da amostra TEGNAZO10 que se pode ver na figura 3.24, ilustrando a amostra depois do processo da troca iônica.

Foi realizada troca iônica a 240 °C com diferentes tempos, mas não foi detectada nenhuma formação do guia de onda, o que motivou a desistência de se tentar obter guia de onda nesta temperatura.



Figura. 3.24. Superfície do vidro TEGNAZO10, onde podemos ver a deformação à simples vista do vidro.

Esta técnica apresenta diversas variações, como por exemplo por campo elétrico assistido [45], troca iônica inversa [46], dupla troca iônica [47 e 48].

Embora o processo de troca iônica depende grandemente dos materiais e das condições empregadas, assim como também dos sais no fundido que participaram do processo de troca iônico. O sistema vítreo do qual obtive o melhor resultado foi do TEGNAZO10.

3.7 A Escolha do Sistema Vítreo

O objetivo principal desta tese é a fabricação de guias de onda planares e canais com grande largura de banda, excelente eficiência quântica, boa estabilidade térmica e ótimas propriedades ópticas lineares, além de possuir grandes concentrações de íons de Er^{3+} , para fazer *Guias de Onda para Amplificação Óptica*.

Visto que a matriz vítrea que reúne estes requisitos foi o vidro TEGNAZO10, a partir de agora os resultados e discussões serão desenvolvidas para este sistema vítreo.

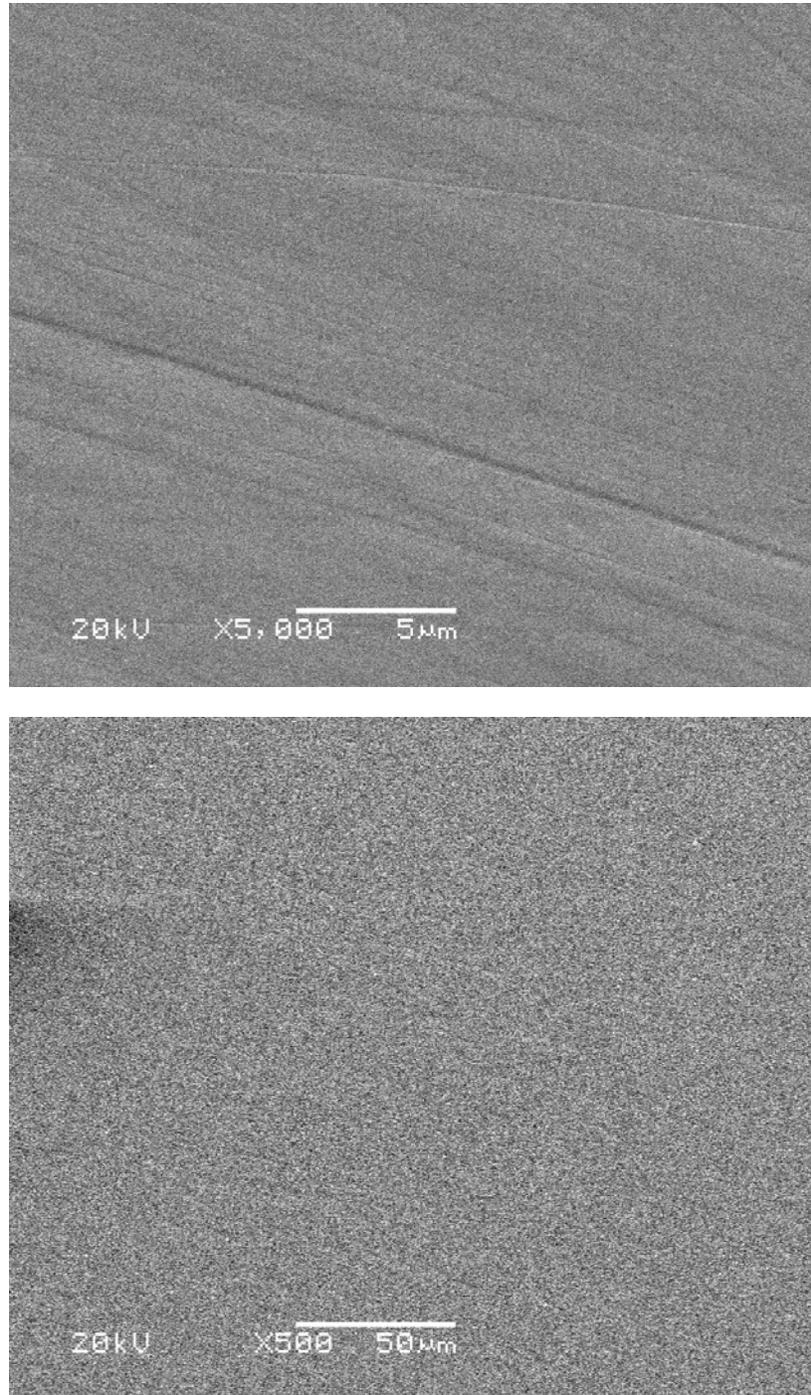
3.8 Caracterização dos Guias de Onda Planar e Canal

Nesta secção detalharei a caracterização do guia de onda planar e canal e apresentarei os resultados e análises destes, procurando obter de cada experiência as condições ótimas e as conclusões que me permitam fabricar guias de onda para amplificação óptica com o sistema vítreo TEGNAZO10.

3.8.1 Troca Iônica no Vidro TEGNAZO10

Como podemos observar da figura 3.25, o processo de troca iônica, não é simplesmente mergulhar a amostra nos sais fundidos por um tempo t e após, retirá-la lentamente para evitar possíveis choques térmicos. Este processo requer muitas precauções e cuidados. Os sais só podem ser empregados um número limitado de vezes, dado que o conteúdo de íons de prata neste diminui em cada processo, devido às mesmas penetrarem no vidro TEGNAZO10 a uma

temperatura T . Todos estes requerimentos garantiram ótimos resultados na fabricação de guias de onda planar e canal.



**Figura 3.25. a). Vidro TEGNAZO10 polido sem troca iônica.
b) Vidro TEGNAZO10 com troca iônica, $t = 6$ h a $T = 260$ °C.**

Na figura 3.25 observamos por meio da microscopia eletrônica de varredura dois diferentes tipos de amostras. A figura 3.25 a) é a amostra sem troca iônica; com esta fotografia podemos observar que o processo de polimento foi ótimo e que a superfície da amostra cumpre os requisitos para poder realizar a troca iônica. A figura 3.25 b) mostra a amostra onde foi realizada troca iônica por um tempo de 6 h a 260 °C. Ambas fotografias foram tomadas com a aplicação de uma diferença de potencial de 20 kV, tal como se ilustra nas fotografias.

A diferença entre estas duas fotografias indica que o processo de troca iônica criou uma camada na superfície do TEGNAZO10, a qual concorda com a teoria e modelos teóricos estudados neste trabalho.

Na secção 2.6.2 descrevi a composição dos sais para o processo de troca iônica. Resulta importante neste caso saber a fração do cátion $Ag^+ \Rightarrow N_{Ag^+}$, apresentada na secção 1.6.1, mas neste caso, devido às composições de sais a N_{Ag^+} será definida como:

$$N_{Ag^+} = \frac{C_{Ag^+}}{C_{Ag^+} + C_{Na^+} + C_{K^+}}$$
. No processo de troca iônica utilizei a seguinte composição: 2AgNO₃,

49NaNO₃ e 49KNO₃ (% em peso), resultando $C_{Ag^+} = 3,32 \times 10^{-26}$, $C_{K^+} = 8,14 \times 10^{-24}$ e

$C_{Na^+} = 8,14 \times 10^{-24}$, de onde se obtém $N_{Ag^+} = 20,3 \times 10^{-4}$. Na figura 1.24 mencionei que na faixa

de 0 a 20 ($\times 10^4$) de N_{Ag^+} descreve um comportamento linear de \bar{N}_{Ag^+} , N_{Ag^+} e Δn ; este fato é

importante, já que nesta região será realizado o processo de troca iônica no vidro TEGNAZO10 para a fabricação de guias de onda planar e canal.

3.8.2 Modos de Propagação

Em princípio, um guia de onda pode propagar um número infinito de modos de onda eletromagnética. Cada um destes apresenta uma configuração distinta de campos elétricos e magnéticos e a denominação de cada modo indica a sua configuração.

Cada modo tem uma frequência crítica, abaixo da qual a onda não se propaga. Os possíveis modos de propagação são: TE (transversal elétrico) e o TM (transversal magnético).

Com ajuda do Metricom podemos observar os modos de propagação em polarização TE no comprimento de 1536,4 nm, tal como se mostra na figura 3.26. Nesta figura podemos identificar que o guia feito à temperatura de 250 °C é monomodo e aquele feito a uma temperatura de 280 °C é do tipo multimodo. Vemos também que ao mudar o tempo e a temperatura de troca iônica, passamos a ter um guia multimodo.

A tabela 3.16 mostra os dados obtidos da troca iônica, obtidos com o Metricom. Com polarização TE, podemos ver as variações do índice de refração efetivo em relação às suas respectivas profundidades 1.58 e 2.74 μm, em tempos de 3 a 12 h respectivamente. Com estes resultados, posso dizer que com o maior tempo de troca iônica se obtém mais números de modos guiados, e que as mínimas condições para se obter um guia monomodo correspondem a um tempo de 3 h com temperatura de 250 °C, tal como se pode observar dos resultados experimentais. Este resultado é muito importante já que em 1536 nm pertence a janela das telecomunicações ópticas.

Uma ilustração do que está acontecendo dentro da matriz vítrea aparece na figura 3.27, onde se mostra a propagação de uma onda mono-modo TE e suas respectivas componentes, além de um gráfico do fluxo composto por E^+ e H^+ , todos estes em um tempo $t=0$.

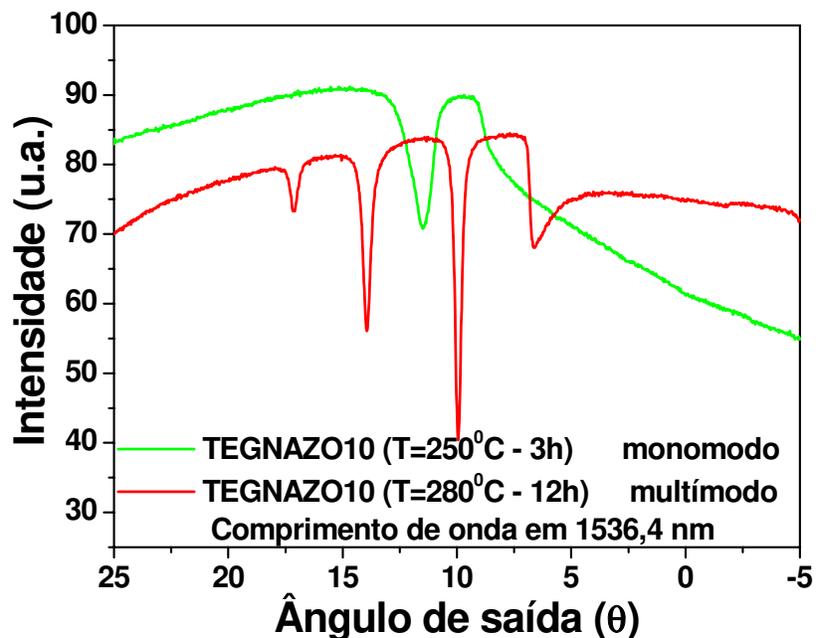


Figura 3.26. Modos de propagação no TEGNAZO10, no comprimento de onda de 1536,4 nm.

Table 3.16. Δn e o incremento do índice de refração e d a profundidade do guia.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)	Δn	d (μm)	Números de Modos
250	3	0.14	1.58	1
260	5	0.22	1.93	2
280	12	0.25	2.75	4

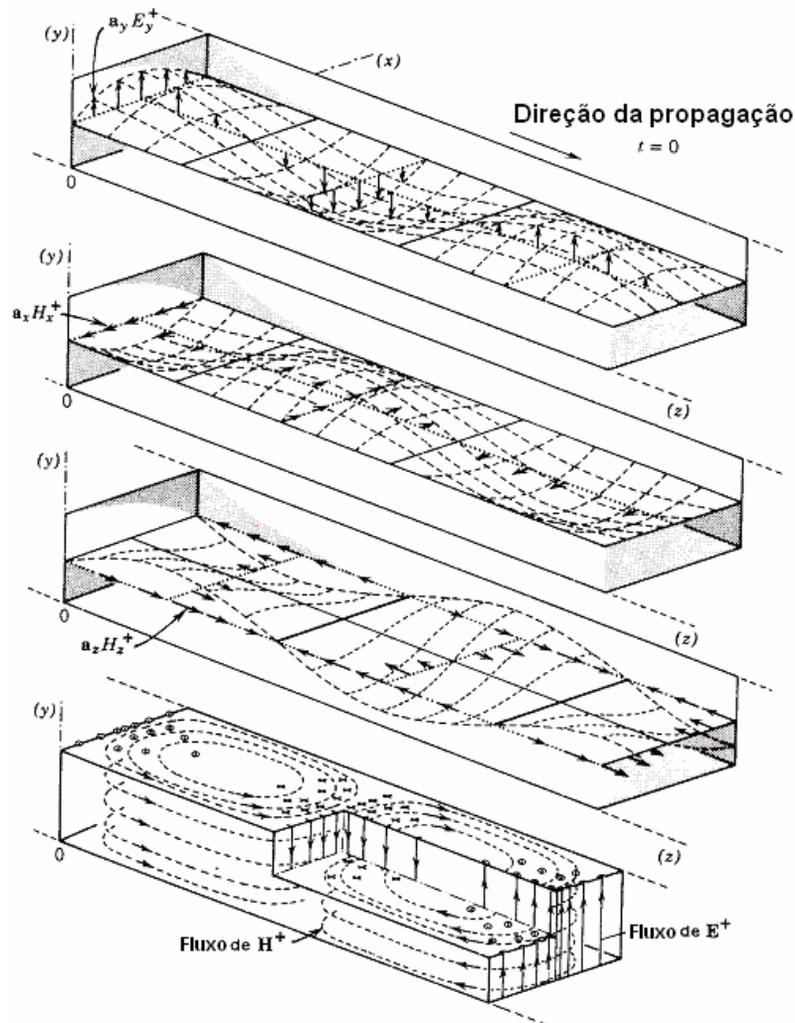


Figura 3.27. Ilustrações da natureza ondulatória dos distintos componentes E_y^+ , H_x^+ e H_z^+ , que forma o modo TE_{10} . Na parte inferior, um gráfico do fluxo composto, todos para um tempo $t=0$ [49].

Na figura 3.28, observamos os modos que são guiados para meu vidro com troca iônica de 6 h a uma temperatura de 280°C , nos comprimentos de onda de 632,8 nm, 1305 e 1536,4 nm; estes modos são observados no Metricom Coupler.

Na figura 3.28 podemos verificar que para um comprimento de onda menor, o mesmo guia apresenta mais modos guiados em comparação com comprimentos maiores, (ver figura 1.21).

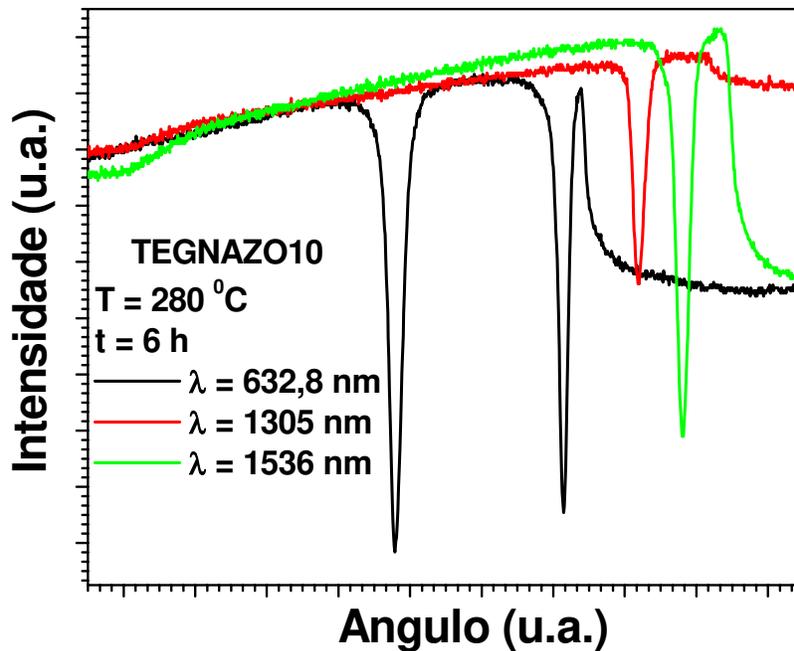


Figura 3.28. Modos observados no guia de onda, nos comprimentos de onda indicados.

3.8.3 Perfil do Índice de Refração e Profundidade do Filme

Através da equação (2.13) foram calculados os índices de refração efetivos. Assim, podemos observar a variação dos índices de refração destes modos para uma temperatura constante, figura 3.29, com relação ao número dos modos e com o tempo. Na figura 3.29 é observada a influência do tempo de difusão com os índices efetivos, de onde temos:

maior tempo → *mais modos*
maior tempo → *maior o índice de refração efetivo*

Também podemos observar a variação dos índices de refração efetivos com a temperatura para um tempo constante:

maior temperatura → *mais modos*
maior temperatura → *maior o índice de refração efetivo*

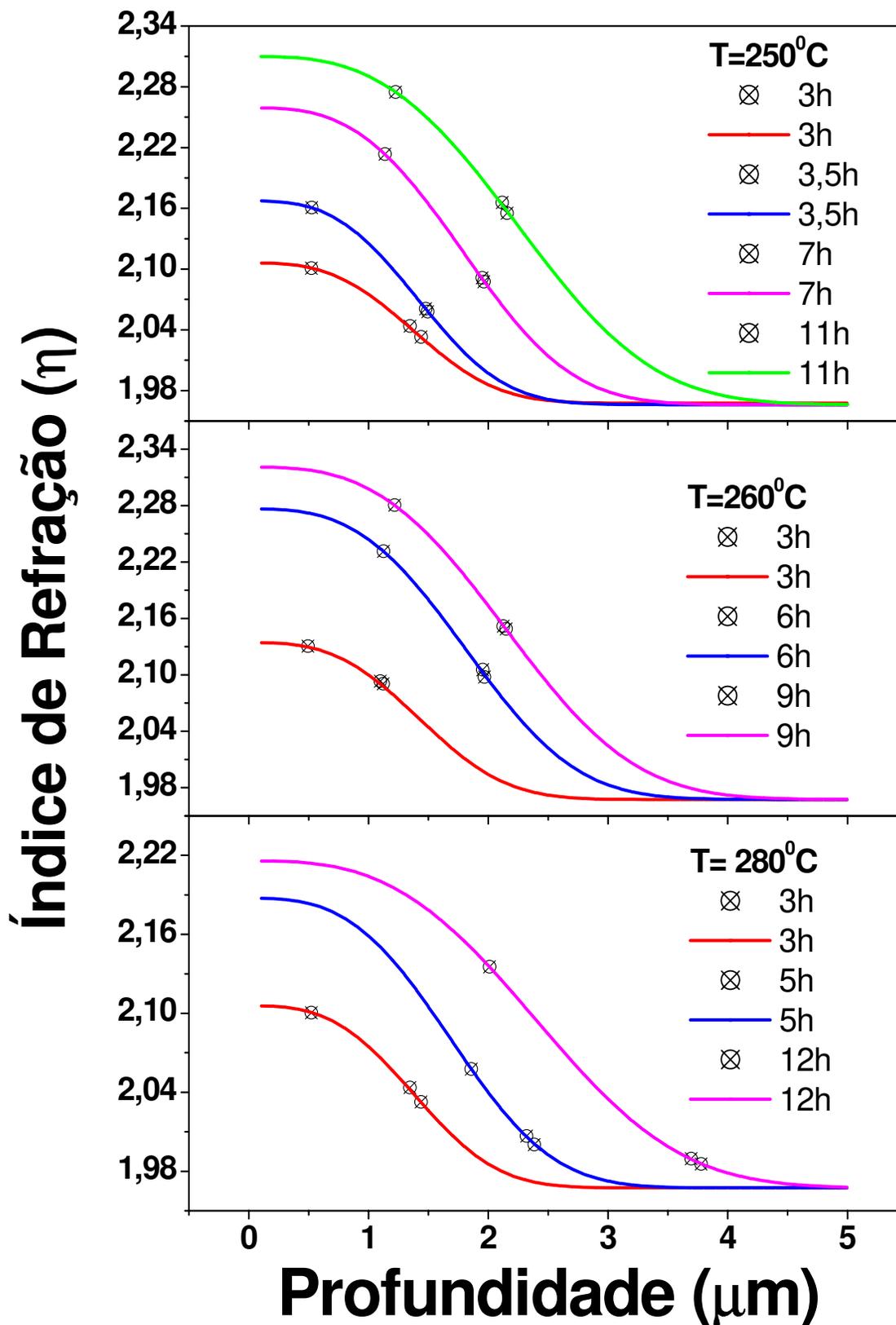


Figura 3.29. Perfil do índice de refração para o TEGNAZO10.

Podemos ver que após a troca iônica a variação do índice de refração é considerável, contribuindo para o confinamento do modo no guia.

Os perfis de índice calculado indicaram também que a profundidade do guia de onda aumenta com o tempo e temperatura da troca iônica. Isto mostra que a profundidade do guia é controlável, mudando a temperatura ou o tempo do processo de troca iônica, resultando assim, ser factível o domínio da fabricação de guias de onda mono-modo e multimodo em vidros germano-teluritos dopados com altas concentrações de Er^{3+} .

3.8.4 Coeficiente de Difusão e Energia de Ativação

Um dos principais parâmetros para a fabricação de um guia de onda é o coeficiente de difusão e sua energia de ativação no sistema vítreo, já que estes permitem definir a velocidade do processo de troca iônica, assim como a permissividade desta matriz para a entrada dos íons de Ag^+ .

A figura 3.30 mostra o comportamento entre a profundidade efetiva d , definido por: $d = \sqrt{\mathcal{D}t}$, onde \mathcal{D} é o coeficiente de difusão que depende dos sais fundidos, do vidro e da temperatura. Este tipo de gráfico mostra que a mobilidade do íon Ag^+ é menor do que a do íon Na^+ presente no vidro TEGNAZO10. Desta figura podemos obter o coeficiente de difusão efetivo. Na tabela 3.17 mostra-se os valores obtidos do coeficiente de difusão para as diferentes temperaturas.

Da tabela 3.17, vemos que o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura, isto é, que a maior temperatura, os guias vão ser mais profundos, de maior espessura, já que a troca iônica de $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ vai ser maior.

Tabela 3.17. Coeficiente de difusão efetivo D_e , para diferentes temperaturas.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	D_e ($10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$)
250	1,069
260	1,114
280	1,263

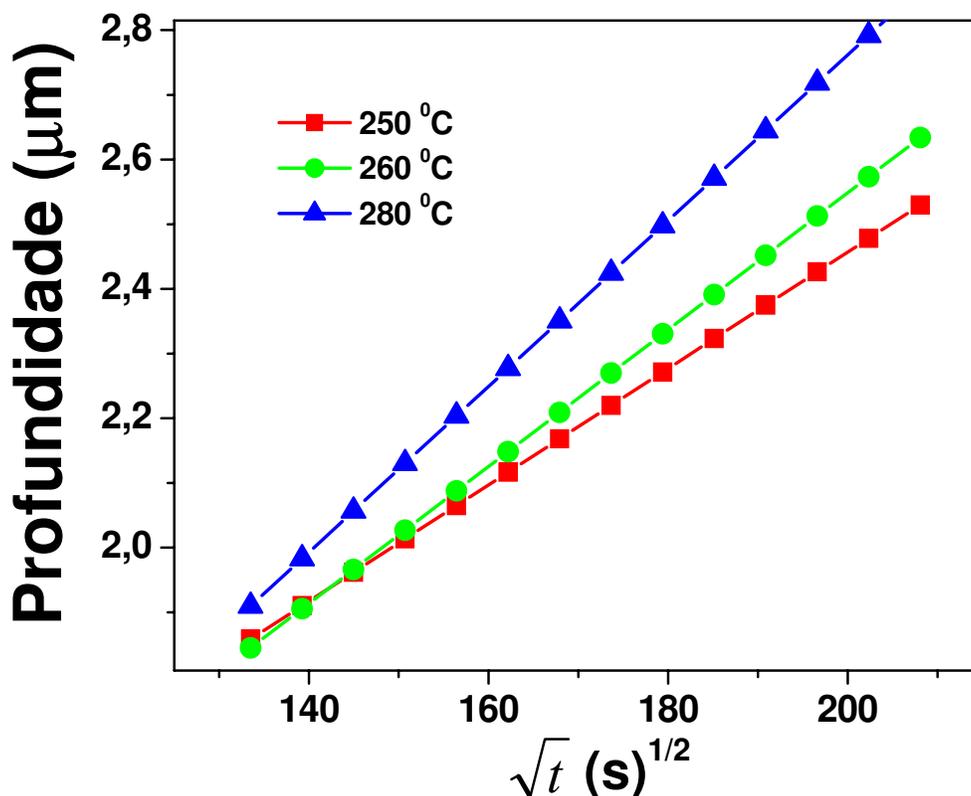


Figura 3.30. Profundidade efetiva a diferentes temperaturas e tempos de difusão.

Na figura 3.31, observamos a dependência do coeficiente de difusão efetivo D_e , com o inverso da temperatura de difusão, que é descrita pela equação (1.41) de onde determinamos a energia de ativação $E_D = 1,3 \times 10^4 \text{ J/mol}$, e o fator pré-exponencial $D_0 = 0,25 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Na tabela 3.18 realizei uma comparação dos valores do coeficiente de difusão e a energia de ativação com outros trabalhos realizados com o processo de troca iônica $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ com meu vidro TEGNAZO10. Os resultados obtidos mostram que o processo de troca iônica vai depender muito dos componentes e da matriz hospedeira usada neste processo.

É importante indicar que a energia de ativação e o coeficiente de difusão são pequenos em comparação com os outros vidros, mostrando que a mobilidade do íon Ag^+ é muito menor que a do íon Na^+ no processo de troca iônica $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$, pelo qual obtenho processo de troca em grandes períodos de tempo a baixas temperaturas. Podemos ver que o vidro fosfato é totalmente oposto, já que este vidro apresenta grande coeficiente de difusão em comparação aos demais sistemas vítreos mostrados na tabela 3.18.

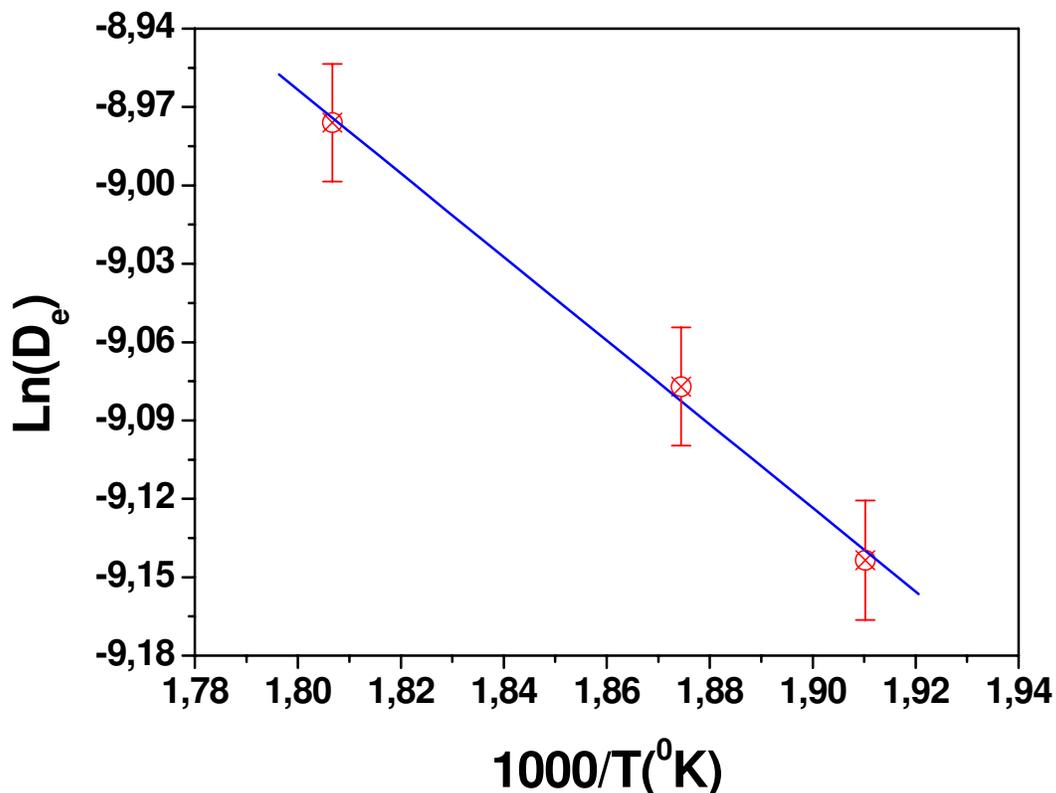
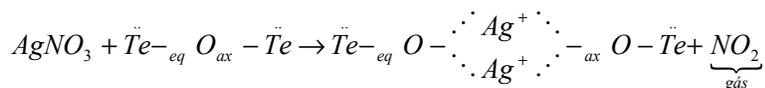


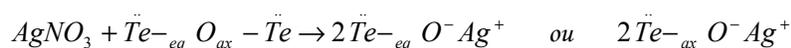
Figura 3.31. Relação entre Ln(D_e) o inverso da temperatura de difusão.

Uma possível razão dos diferentes valores mostrados nesta tabela no processo de difusão está provavelmente relacionado com o incremento da estabilidade e rigidez do vidro telurito (TEGNAZO10), dopado com altas concentrações de Er³⁺, de acordo com a referência [50].

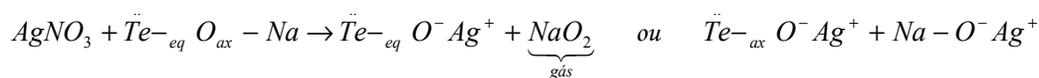
Com o espectro Raman da figura 3.22, identificam-se as diferentes subestruturas do óxido de telúrio presente no vidro TEGNAZO10, Te_{-eq}O_{ax}-Te, O_{eq}-Te_{-ax}O, TeO₄, TeO₃₊₁ e TeO₃. Os poliedros TeO₄, TeO₃₊₁ e TeO₃ encontram-se ligados através de Te_{-eq}O_{ax}-Te. Quando se realizou o processo de troca iônica no vidro TEGNAZO10 estas uniões podem mudar devido à presença nos sais fundidos, entre outros, do AgNO₃ da seguinte maneira:



ou



e



A notação $\bar{T}e$ indica o par de elétrons ligados com o Te.

Estas reações mostradas acima são as responsáveis que o meu vidro apresentou no processo de troca iônica, uma rede complexa gradual no tempo do processo que dificulta a difusão dos íons de prata no vidro, em comparação aos outros vidros mostrados na tabela 3.18.

Finalmente, estes parâmetros obtidos serão úteis para projetar e aperfeiçoar o processo de troca iônica para a fabricação do guia de onda planar e canal e suas aplicações.

Tabela 3.18. Coeficiente de difusão e energia de ativação de vários sistemas vítreos usados para guias de onda .

Sistema Vítreo	Temperatura (°C)	Coeficiente de Difusão ($10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)	Energia de Ativação (10^4 J/mol)	Referência
Soda- line	374	0.70	9.1	[51]
Borosilicate	615	0.26	9.1	[52]
BK-7	320	0.03	9.8	[53]
Phosphate	355	61.90	8.2	[54]
Tellurite	330	0.06	20.8	[32]
Tellurite	330	0.10	--	[55]
Tellurite (meu vidro)	280	0.01	1.3	--

3.8.5 Guia de Onda Canal

Uma vez realizada a troca iônica no vidro com os canais, limpamos com água até que a superfície fique totalmente limpa; retiramos então o filme de alumínio, lavando o vidro em acetona retirando assim a máscara de alumínio.

Na microfotografia da figura 3.32, podemos ver o guia de onda depois da troca iônica (figura 3.32, tempo de 6 h, à uma temperatura de 280 °C), onde se observa que a superfície está em ótimas condições para poder guiar.

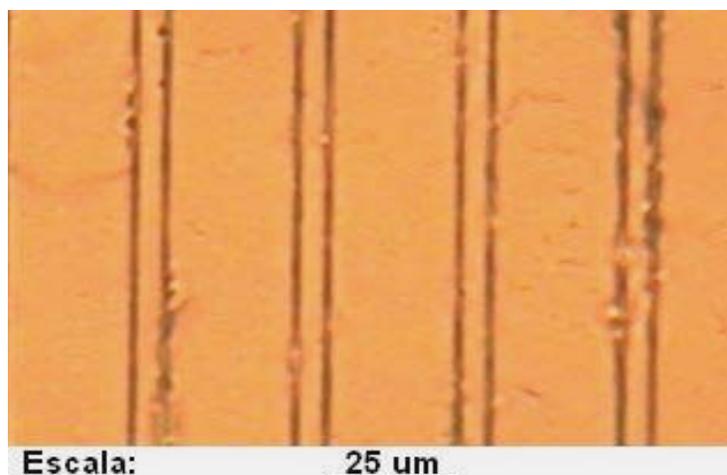


Figura 3.32. Fotomicrografia do guia de onda depois da troca iônica (6 h, com 280 °C).

A figura 3.33, mostra um feixe de laser HeNe com comprimento de onda ~ 632 nm propagando-se no guia de onda. Nesta figura observa-se o espalhamento da luz devido ao confinamento do guia, além de aparecerem no substrato áreas onde a máscara de alumínio não cobriu totalmente o vidro. Agora observaremos um acoplamento do guia com uma fibra óptica, tal como se mostra nas microfotografias da figura 3.33.

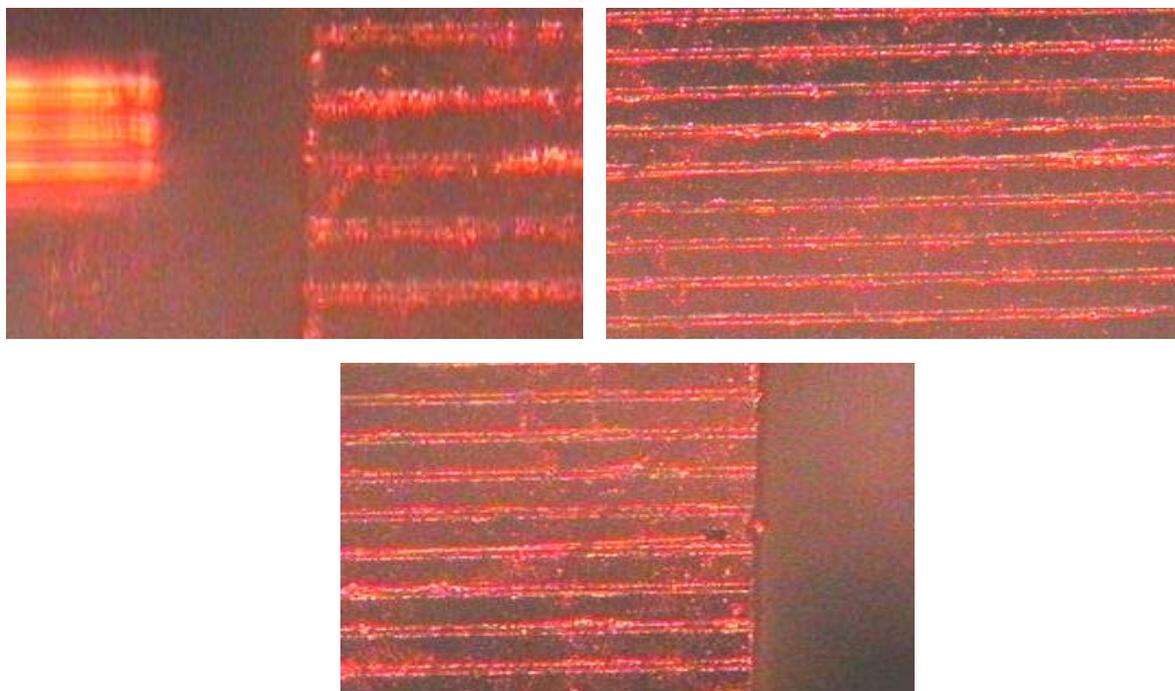


Figura 3.33. Fotomicrografias do acoplamento direto de uma fibra óptica qualquer com o guia de onda canal guiando luz com comprimento de onda de ~ 632 nm, ao longo do guia.

Para o acoplamento ótimo é necessário que o feixe de luz esteja focalizado no interior da seção transversal do guia canal. Em particular, a transferência de energia será máxima para um formato de feixe gaussiano com o modo $m = 0$.

3.8.6 Espectro de Emissão Espontânea Amplificada (ASE) no Guia de Onda Canal

No guia de onda canal após o processo de troca iônica, realizei a medida do ASE, com tempo de troca iônica foi de 6 h a uma temperatura de 280 °C. Quando a potência do laser de bombeio é o suficiente para saturar os níveis excitados dos íons Er^{3+} , a cavidade do guia de onda começa a amplificar em alguma região do comprimento de onda definida pela diferença de energia entre os níveis excitados (saturados) e o nível fundamental; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

As características deste guia de onda canal amplificado estará definida pelo comprimento do guia, as dimensões do canal, como a largura e espessura, e a potência do laser de bombeio. A mínima potência do laser de bombeio para saturar os níveis excitados é chamado de potência de saturação.

A intensidade ASE, qual é útil para amplificar um sinal que se propaga pelo guia de onda canal, é aquela que é gerada com a potência de saturação do laser de bombeio. Esta intensidade ASE depende muito do comprimento do guia, assim como da concentração dos íons dopantes de Er^{3+} presentes na matriz vítrea.

Na figura 3.34, observamos uma fotografia do guia de onda, guiando um feixe laser de 980 nm, esta fotografia corresponde à tomada quando se realizou a medida ASE.

Na figura 3.35 mostramos a intensidade ASE na região de 1350 a 1650 nm. A potência de saturação foi de 100 mW e com um laser de 980 nm, modelo PL420, esta potência de saturação definirá a intensidade do espectro ASE com aplicações em processos de amplificação, para um sinal que se propagaria ao longo do guia de onda canal.

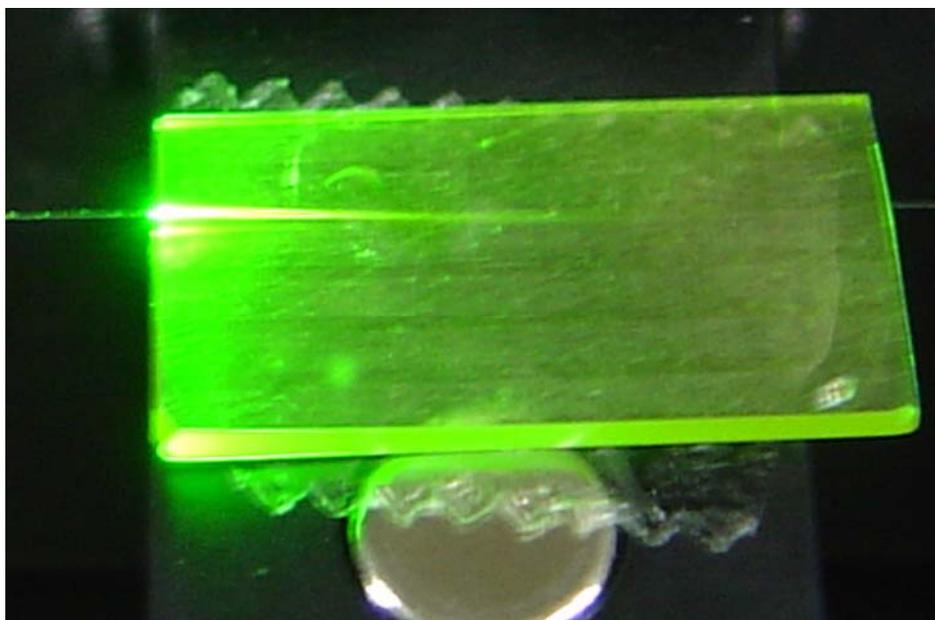


Figura 3.34. Guia de onda canal, com $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um tempo de 6 h, feixe laser de 980 nm com uma potência de 120 mW, comprimento do guia de 17 mm.

Uma vez definidas as condições para obter o espectro ASE em função da potência, o passo seguinte é procurar obter espectros de Emissão Espontânea Amplificada (ASE) com a maior intensidade possível, para tal propósito, realizei medidas dos espectros mantendo a potência do laser de bombeio em 120 mW.

A curva da figura 3.35 representa o espectro ASE para um guia de onda canal, a qual mostra a transição (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), na região de 1350 a 1650 nm.

Da tabela 3.19, observamos que a maior largura de banda obtida para um guia de onda canal de vidro dopado com íons de Er^{3+} , bombeado com um laser de diodo de 980 nm e potência máxima de 120 mW em 1550 nm, é da ordem de 152 nm.

Uma das dificuldades de realizar esta medida é obter a menor perda por acoplamento entre o feixe laser que sai da fibra óptica, o guia de onda canal e a fibra óptica detectora que vai levar o sinal ao equipamento OSA, já que aqui se produzem muitas perdas por acoplamento.

Na tabela 3.19 consta a largura de banda a -3 dB, definida como a metade da potência máxima da

ASE. Podemos observar que: $P_{\text{pico-máximo}}(\text{dB}) = 10 \text{Log} \left[\frac{P_{\text{max}}/2}{1\text{mW}} \right]$, donde

$P_{\text{pico-máximo}}(\text{dB}) - 3\text{dB} = 10\text{Log}[P_{\text{max}}]$. Portanto, a largura de banda mostrada na tabela 3.19 é obtida a -3 dB.

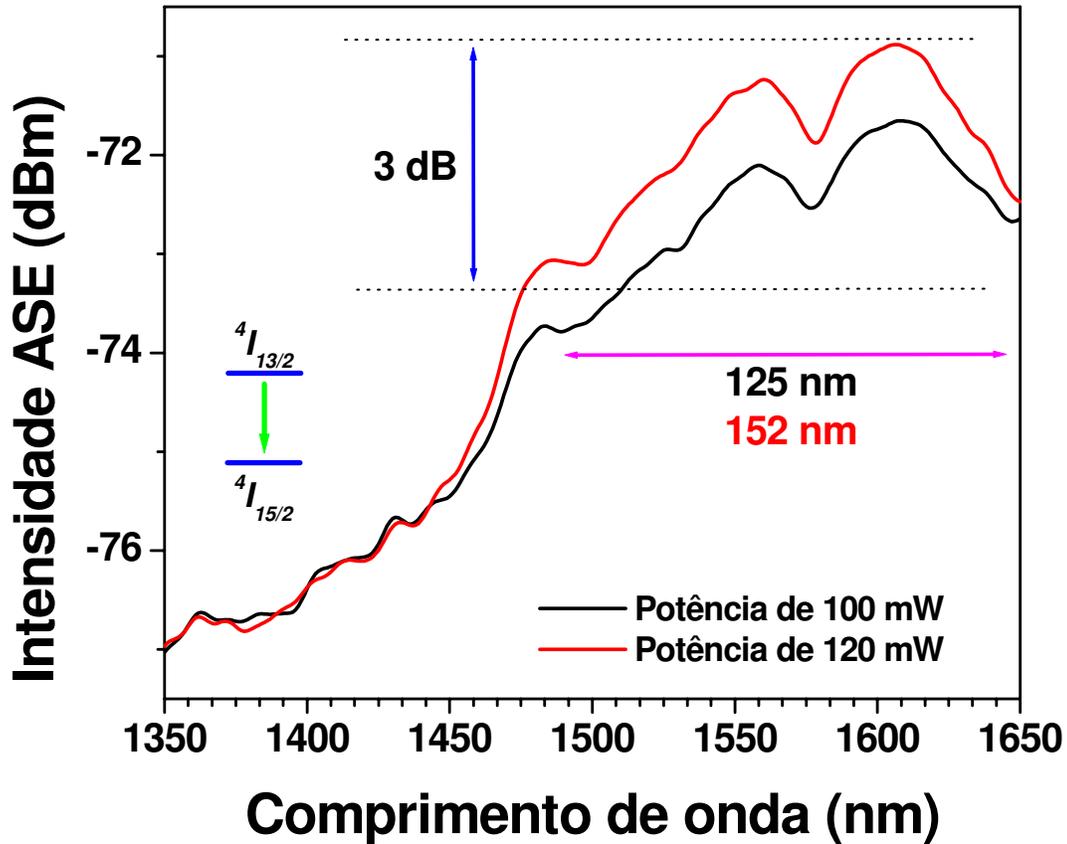


Figura 3.35. Espectro ASE do guia de onda canal com 6 h a uma temperatura de 280 °C.

Tabela 3.19. Largura de banda de emissão a -3 dB (metade da potência máxima da ASE), com laser de 980 nm de bombeio.

	Pico Máximo (nm)	Largura de banda (nm)
Pot. Max. (120 mW)	1550	152
Pot. Min. (100 mW)	1573	125

3.8.7 Um Feixe Eletromagnético no Guia de Onda em 3D

Conseguí observar o guiamento de um feixe laser HeNe de ~ 632 nm no guia de onda canal através de uma câmara de infravermelho. O feixe laser é acoplado através de uma lente de 10x

em um extremo do canal (borda do vidro) e no outro extremo localizei a câmara. Esta câmara permite ver dimensões em μm e mostra os resultados de variação de intensidade por cores.

O software tem três tipos diferentes de janelas, a primeira como vemos na figura 3.36, mostra neste caso a borda do guia e os diferentes canais do guia diferenciados pelas cores vermelho e amarelo.

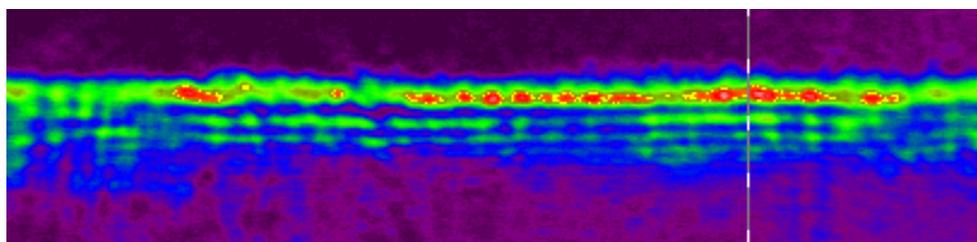


Figura 3.36. Guiamento da luz pelos canais do guia de onda.

O software também nos permite observar estas intensidades em 3D tal como se mostra na figura 3.37. Nesta figura, observamos a mesma figura 3.36, com a opção 3D, onde o software mostra os modos em cada canal e a cor branca mostra a maior intensidade em cada um dos picos, tal como se pode ver na figura 3.37, com o significado de cada cor do espectro obtido indicado ao lado esquerdo.

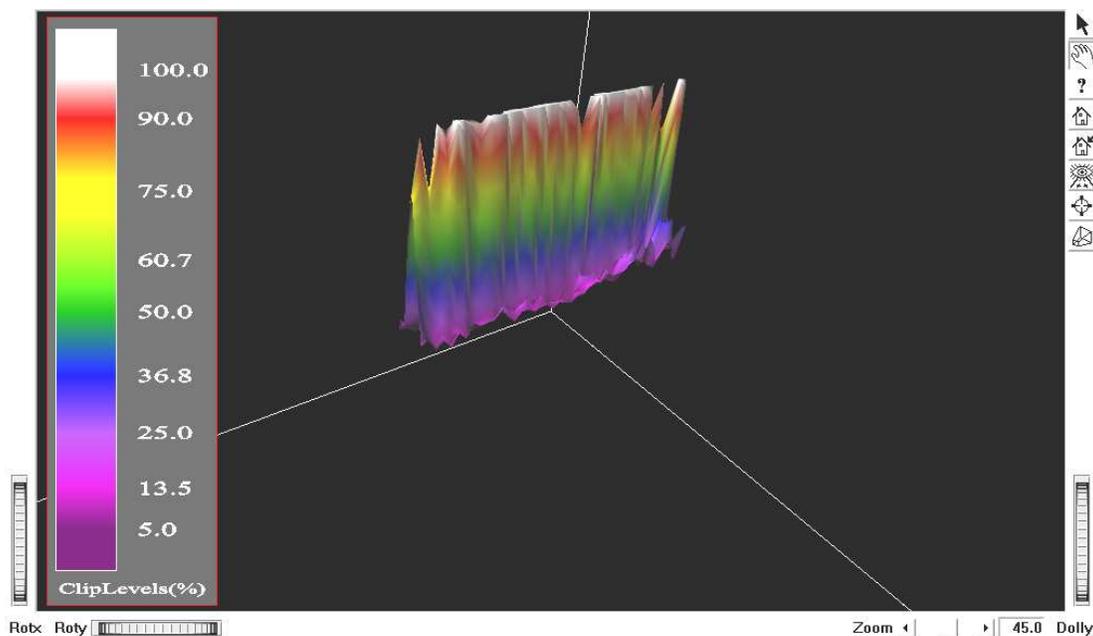


Figura 3.37. Picos de intensidade no guia de onda canal, acoplado com laser HeNe de 632 nm.

Outra opção do software a qual é de muita importância, é de poder analisar uma determinada região de intensidade. Na figura 3.38, temos uma imagem semelhante à da figura 3.36, mas com a diferença de que marcamos aqui num retângulo, a área que se deseja analisar, conforme a janela mostrada nesta figura. A largura deste retângulo é de $\sim 586 \mu\text{m}$ e sua altura de $\sim 410 \mu\text{m}$. Nesta oportunidade, observaremos só o guiamento em um canal.

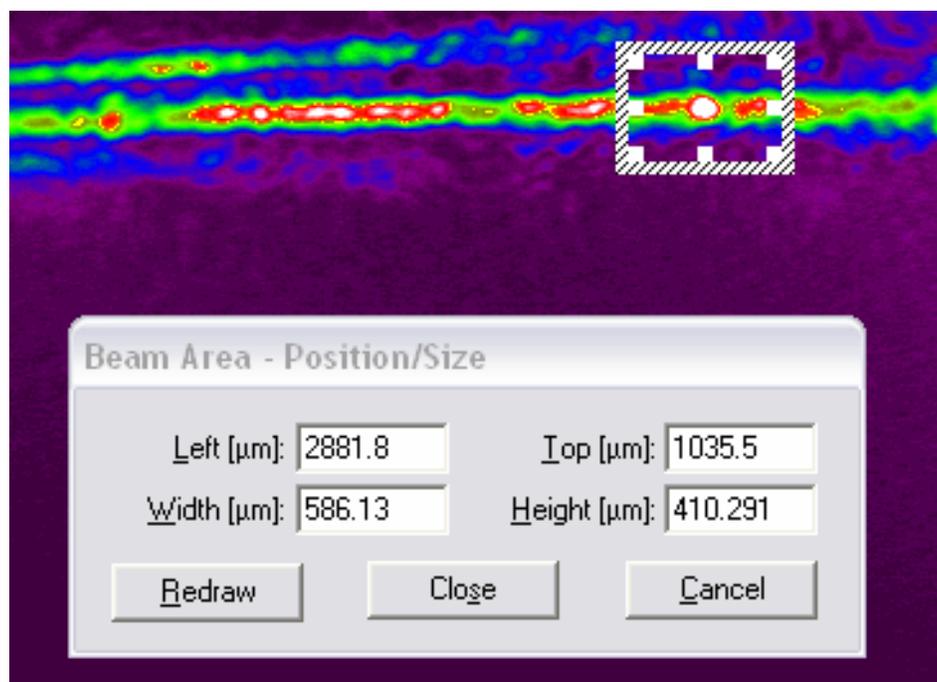


Figura 3.38. Utilizando as ferramentas do software, nesta oportunidade, a análise em um canal.

Uma vez selecionada a imagem para análise, visualizaremos a mesma em 2D, tal como se mostra na figura 3.39. A rede que se mostra nesta figura possui a mesmas dimensões da selecionada na figura 3.38. A grade mostrada na figura 3.35 é de 41×29 (altura \times largura), e segundo a janela da figura 3.38, a área a ser analisada é de $2882 \times 586 \mu\text{m}^2$. Então na figura 3.39 a cor branca que indica maior intensidade possui as dimensões $6 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Lembrando que o canal tem uma largura de $\sim 5 \mu\text{m}$ e que para um tempo de 6 h (aproximadamente uns 21600 s), à uma temperatura de 280°C , temos que os íons de prata atingem uma profundidade de $d = \sqrt{Dt}$. Utilizando os resultados obtidos na tabela 3.17, obtemos a profundidade do guia, igual a $\sim 1,8 \mu\text{m}$, ou seja, as dimensões do canal com troca iônica são de

$\sim 5 \times 2 \mu\text{m}^2$. Este resultado é o obtido da figura 3.37 e que permite comparar os cálculos do troca iônica com os do software e observar o feixe laser no guia de onda em duas dimensões.

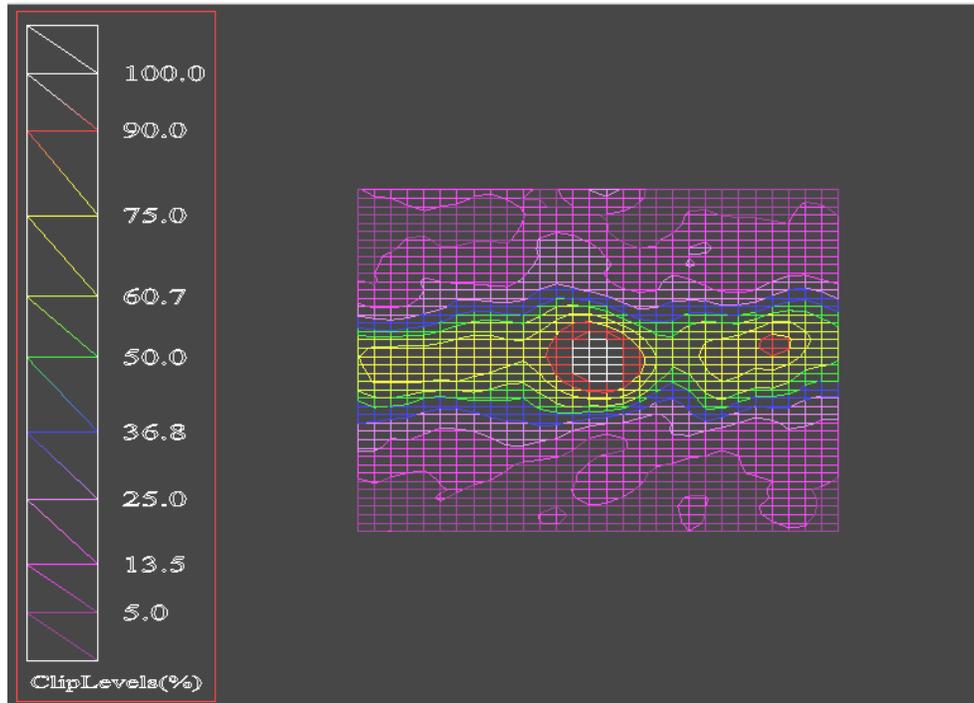


Figura 3.39. Observamos o feixe dentro do guia de onda em 2D.

Por último, na figura 3.40, mostra-se este mesmo feixe descrito nas figuras 3.38 e 3.39 em 3D. Os picos que se encontram na proximidade da intensidade máxima são originados pelos efeitos de dispersão do feixe de laser na borda do guia de onda.

3.8.8 Atenuação no Guia de Onda

Com a definição detalhada na seção 2.7.3, realizei a medida de atenuação nos comprimentos de onda de 632, 1305 e 1536 nm, com o equipamento Metricom Coupler. Este parâmetro é de muita importância para dispositivos ópticos empregados para a óptica integrada, para este caso, no guia de onda, devido à sua influência negativa no dispositivo.

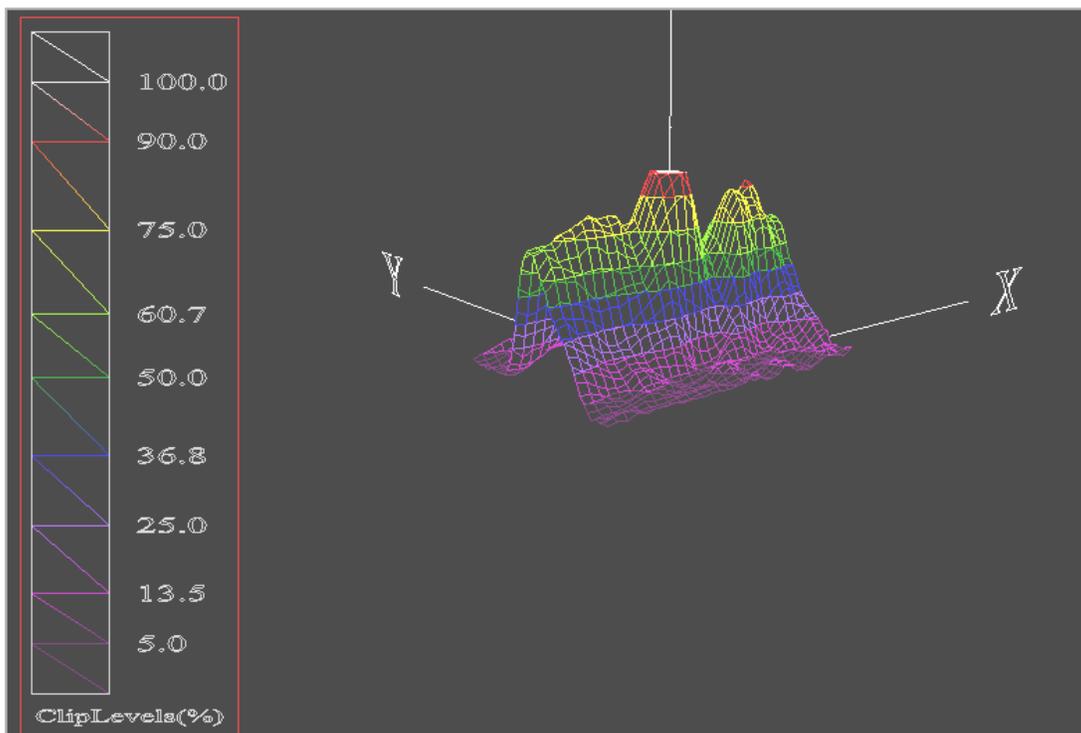


Figura 3.40. Imagem em 3D do guiamento do feixe laser ~ 632 nm, no canal.

Na figura 3.41, podemos observar as perdas no guia de onda para cada comprimento de onda e vemos que para menor o comprimento de onda (632,8 nm) a perda por atenuação é muito maior do que para 1536 nm. Entretanto, o valor obtido no comprimento de onda de $\sim 1,3 \mu\text{m}$ com meu guia de onda é grande em comparação com os resultados de Y.C. Yan et. al. [56] e M. del Guidice et al [57]. Uma das causas das perdas pode dever-se a imperfeições na superfície do vidro, as quais são prejudiciais para o guia de onda, assim como também devido à presença de possíveis bolhas.

Outro fator pode ser também que a superfície do vidro apresente irregularidades, já que o tipo de guia fabricado é assimétrico, através do qual o feixe electromagnético não se propaga em meio homogêneo. Para evitar esta alta atenuação, deve-se enterrar o guia por meio de um campo elétrico, obtendo-se um guia de onda simétrico num meio homogêneo (o vidro).

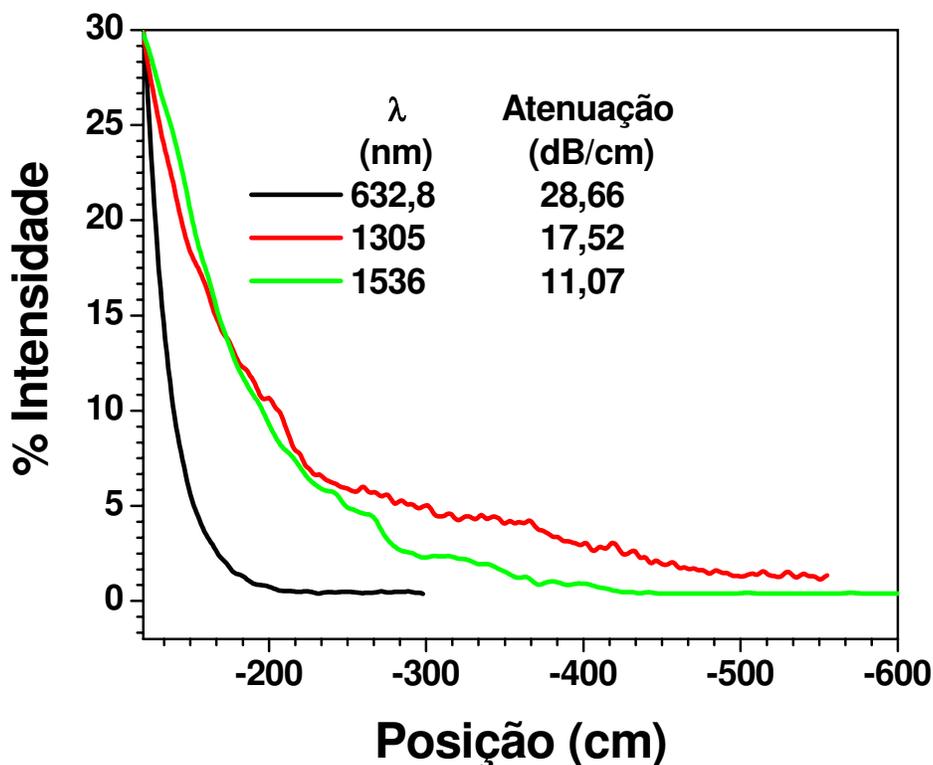


Figura 3.41. Perdas no guia de onda por atenuação, nos diferentes comprimentos de onda.

3.8.9 Espectro de Absorção do TEGNAZO10 com Troca Iônica, Parâmetros de Judd-Ofelt e Tempo de Vida de Luminescência Teórico e Experimental

Realizei medida do espectro de absorção de uma amostra submetida ao processo de troca iônica com um tempo de 6 h para uma temperatura de 280 °C, utilizando o equipamento Perkin-Elmer Lambda 9, UV/VIS/IR Spectrophotometer.

Através do espectro de absorção, podemos identificar as bandas de absorção do vidro TEGNAZO10 com troca iônica (tal como se mostra na figura 3.42). Assim, o vidro TEGNAZO10, após o processo de troca iônica, mostra pequenas mudanças com relação ao espectro obtido para o mesmo sistema vítreo sem troca iônica. Nesta figura, podemos observar que encontramos as mesmas faixas de absorção em ambos sistemas vítreos.

Os espectros de absorção das amostras dopadas com Er^{3+} com e sem troca iônica permitem observar as diversas transições, sendo a mais importante para nós a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Na secção 3.4.2.1, obtive os parâmetros de Judd-Ofelt para os diferentes sistemas vítreos fabricados. Nesta oportunidade, calcularei estes parâmetros para o vidro com troca iônica, sendo o procedimento a utilizar o mesmo já descrito naquela secção. Na tabela 3.20, mostra-se à localização das bandas para o sistema TEGNAZO10 com troca iônica. Com estes dados determinei os parâmetros Ω_q (onde $q = 2, 4$ e 6) deste sistema vítreo, mostrados na tabela 3.21.

Na tabela 3.21 podemos ver que o tempo de vida teórico aumentou com respeito ao reportado na tabela 3.12, o que se pode atribuir ao fato de que no vidro com troca iônica a assimetria que o mesmo apresenta em comparação com o sistema vítreo sem troca iônica é muito maior, pois quando os íons Ag^+ entram no vidro, estes provocam distorções na rede, além da saída dos íons Na^+ , obtendo-se como resultado uma nova rede vítrea na qual a assimetria é muito maior do que na inicial.

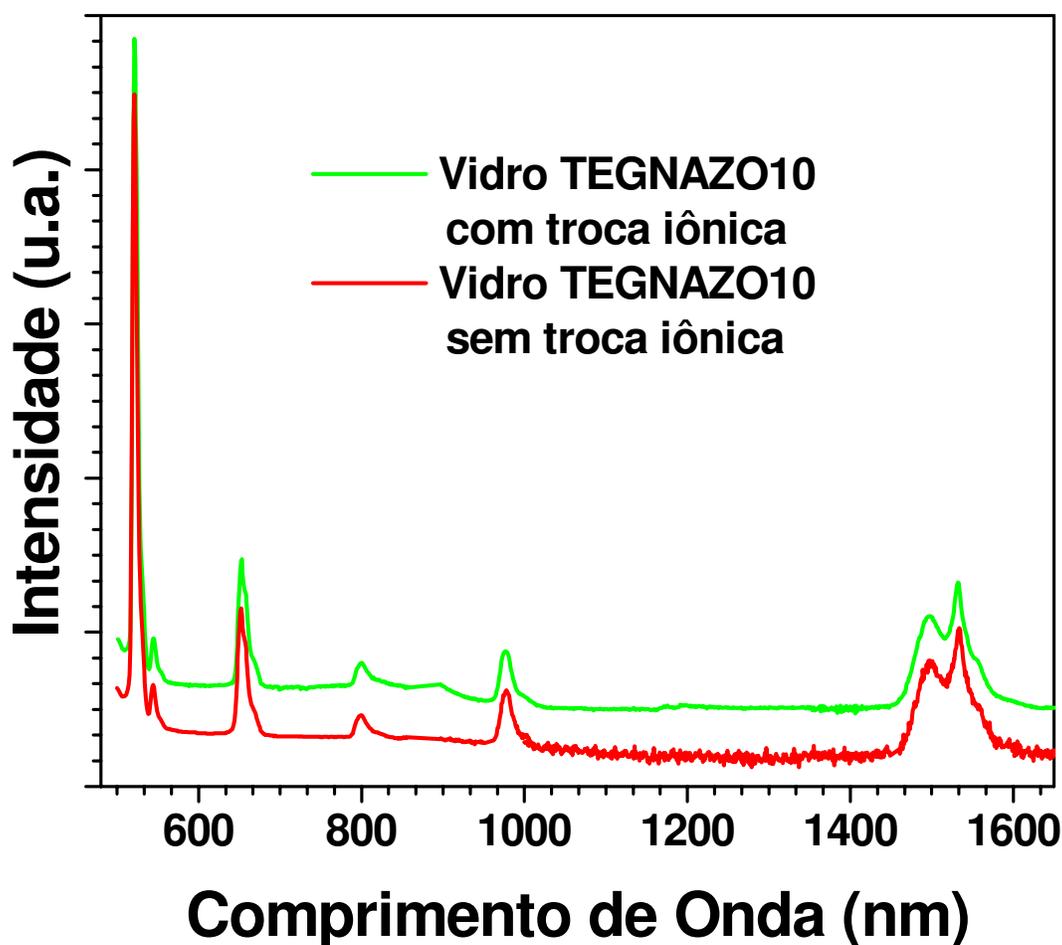


Figura 3.42. Espectro de absorção do vidro TEGNAZO10 com e sem troca iônica.

Tabela 3.20. Localização das bandas para o TEGNAZO10 com troca iônica.

Nível	Faixa espectral (cm^{-1})	$\bar{\nu}_m$ (cm^{-1})	J	n	Área	K (10^{-22})
$^4F_{5/2}$	22371 20833	22173	2,5	2,1603	665,874	0,186
$^4F_{7/2}$	20850 19690	20450	3,5	2,1388	936,726	0,384
$^2H_{11/2}$	19685 18556	19194	5,5	2,1247	5188,492	3,448
$^4S_{3/2}$	18562 17762	18382	1,5	2,1161	353,404	0,082
$^4F_{9/2}$	15748 14663	15313	4,5		1123,32	0,803
$^4I_{9/2}$	12903 11628	12515	4,5	2,0883	282,279	0,251
$^4I_{11/2}$	10593 9747	10246	5,5	2,0680	372,848	0,492
$^4I_{13/2}$	7087 6057	6527	6,5	2,05462	976,637	0,000

Tabela 3.21. Cálculos dos parâmetros de teoria de Judd-Ofelt para o TEGNAZO10 com troca iônica.

Vidro	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	$A_{\text{total}} (\text{s}^{-1})$ $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	τ_{rad} (ms)
TEGNAZO10 Sem troca iônica	4,97	1,00	0,67	161,36	6,2
TEGNAZO10 Com troca iônica	4,28	0,99	0,58	146,41	6,8

Na figura 3.43, podemos ver a comparação dos parâmetros Ω_q para o TEGNAZO10 com troca e sem troca iônica.

Com base nesta figura, podemos dizer que, os parâmetros Ω_q do vidro sem troca iônica são muito mais intensos em comparação com os do vidro com troca iônica. Além disso, a assimetria apresentada na matriz vítrea com troca iônica é muito maior a apresentada pela amostra que não sem troca iônica.

Isto é também observado na mudança que se obtém no tempo de vida de luminescência, (ver tabela 3.21). No vidro com troca iônica o tempo de vida teórico é maior em comparação a outro sistema vítreo em 9,7 %. Este parâmetro é um indicador de que a assimetria no vidro com troca iônica é maior. Já os íons de Er^{3+} vão apresentar maiores desdobramentos por causa do reordenamento na rede vítrea, após a realização do processo de troca iônica.

Parâmetros de Judd-Ofelt

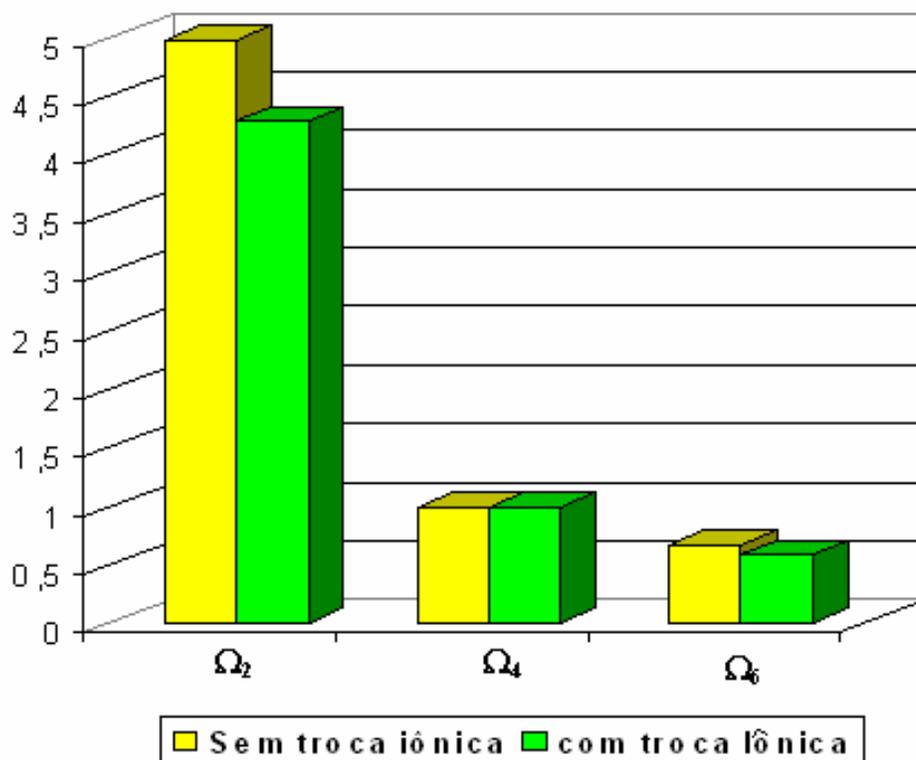


Figura 3.43. Barras comparativas dos coeficientes de Judd-Ofelt para o TEGNAZO10 com troca e sem troca iônica.

Utilizando o mesmo arranjo experimental para a medida do tempo de vida da luminescência (ver figura 2.9), realizei a medida do tempo de vida de luminescência para esta amostra, obtendo o tempo de vida experimental de 6,3 ms. Este aumento, junto com o calculado pela teoria de Judd-Ofelt, mostra realmente que na matriz vítrea com troca iônica acontece uma mudança na assimetria local desta, tal como observamos nos parâmetros Ω_q da figura 3.43 e nos valores obtidos do tempo de vida de luminescência experimental e teórico.

Empregando a fórmula (3.7), resultou a eficiência quântica para este sistema vítreo de $\eta = 0,93$. Na tabela 3.14 vemos que a eficiência quântica para o vidro TEGNAZO10 sem troca iônica reporta o mesmo valor, mas este aumento do tempo de vida de luminescência é um processo favorável para obter amplificação óptica, já que com maior tempo de vida os íons de Er^{3+} no estado excitado proporcionam maior amplificação óptica no guia de onda.

3.8.10 Análise Estrutural da Troca Iônica pela Espectroscopia Raman

Mediante a análise da teoria de Judd-Ofelt e a medida do tempo de vida de luminescência, discutidas na secção 3.8.9, conclui-se que o vidro TEGNAZO10 apresenta mudanças na estrutura da rede vítrea quando se realizou o processo de troca iônica. Isto foi mostrado na figura 3.43 e na tabela 3.21, onde podemos ver que os parâmetros Ω_q mudam no vidro TEGNAZO10 após o processo de troca iônica. Na figura 3.44, podemos ver a análise desta mudança de estrutura vítrea mediante o espectro Raman normalizado.

O deslocamento que observamos do espectro Raman para o vidro onde foi realizada a troca iônica deve-se possivelmente ao fato de que os sais fundidos ($49KNO_3 - 49 NaNO_3 - 2AgNO_3$), em uma temperatura T reagem da seguinte forma:



Desta equação, posso dizer então, que o NO_2 vai sair fora em forma do gás e que os íons de O^+ e a prata Ag^+ vão entrar na rede vítrea formando possivelmente novos enlaces com as estruturas do

óxido de telurito, acrescentando o número de estruturas do tipo $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$, $\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}_{\text{-ax}}\text{O}$, TeO_3 , TeO_{3+1} ou TeO_4 dentro da rede vítrea provocando pequenos deslocamentos de maior energia (cm^{-1}), observados no espectro Raman da figura 3.44.

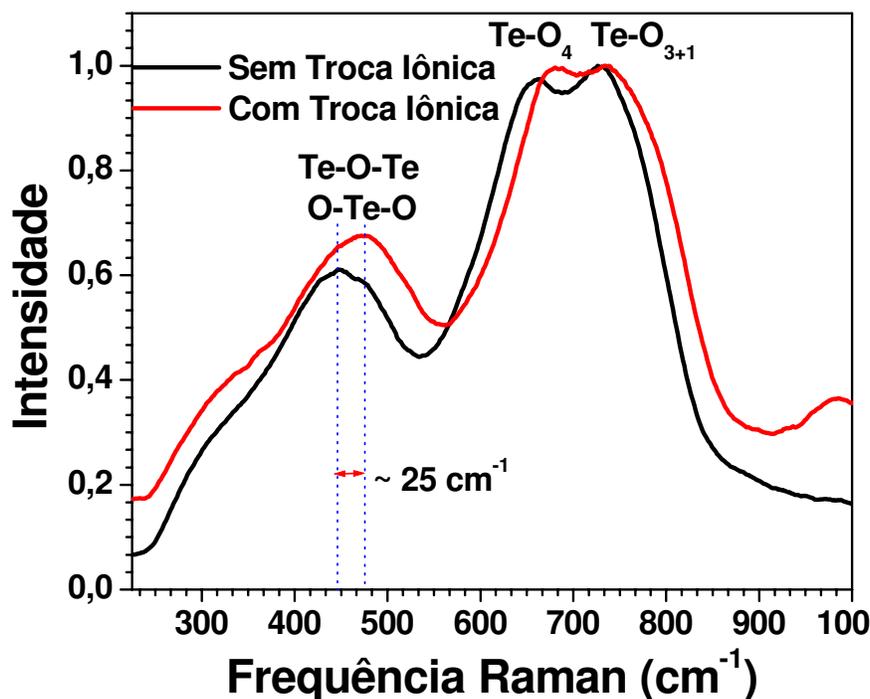


Figura 3.44. Espectros Raman no vidro TEGNAZO10 com troca iônica ($t = 6 \text{ h}$ e $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$) e sem troca iônica.

3.9 Fibra em Vidro (FV)

Fibra em vidro [58] é preparada utilizando como substrato o vidro TEGNAZO12. Com o vidro TEGNAZO10 fiz uma preforma com o qual consegui puxar fibra óptica com um diâmetro de $\sim 100 \mu\text{m}$ (somente núcleo). O diâmetro da preforma foi de 7 mm com um comprimento de 10 cm, o qual é mais que suficiente para meu propósito.

Desenvolvi o processo em três etapas:

- Fabricação do vidro TEGNAZO10.
- Produção do núcleo.
- Finalmente o puxamento da fibra óptica.

Na referência [59] podemos encontrar uma descrição completa do método de fabricação de fibras ópticas.

A fim de poder soldar a fibra óptica com o substrato do vidro TEGNAZO10 e TEGNAZO12 necessita-se que ambos possuem próximos valores de $T_x - T_g$, (ver tabela 3.1). Esta região de temperatura é importante, pelo que se evita problemas com cristalização no substrato ou na fibra óptica, os quais produzem dispersão. Além, de serem necessários valores quase iguais do coeficiente de dilatação (ver tabela 3.2), deve-se obter no processo de solda uma dilatação uniforme do substrato e a fibra óptica, evitando-se possíveis danos da fibra e do substrato. A figura 3.45 mostra a fibra óptica fabricada a partir da matriz vítrea TEGNAZO10.

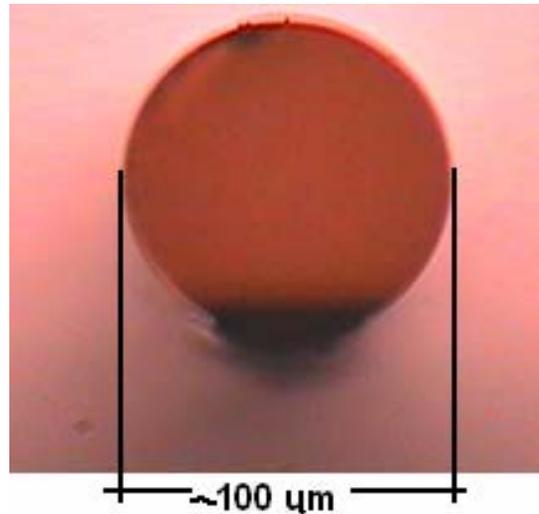


Figura 3.45. Fibra óptica fabricada com o vidro TEGNAZO10.

A tabela 3.22 mostra os parâmetros utilizados na torre de puxamento HEATHWAY para fibras ópticas.

Tabela 3.22. Parâmetros empregados para o puxamento de fibra óptica.

Fluxo de N ₂	8,5 litros/min.
Temperatura de puxamento	480 °C
Velocidade de alimentação de preforma	0,8 mm/min.
Diâmetro da fibra óptica	100 μm

Uma vez terminado este processo de fabricação de fibra óptica, prossegui com o procedimento descrito na secção 2.8 desta tese. Na figura 3.46 mostra-se a programação realizada no software do TMA, assim como também o gráfico obtido.

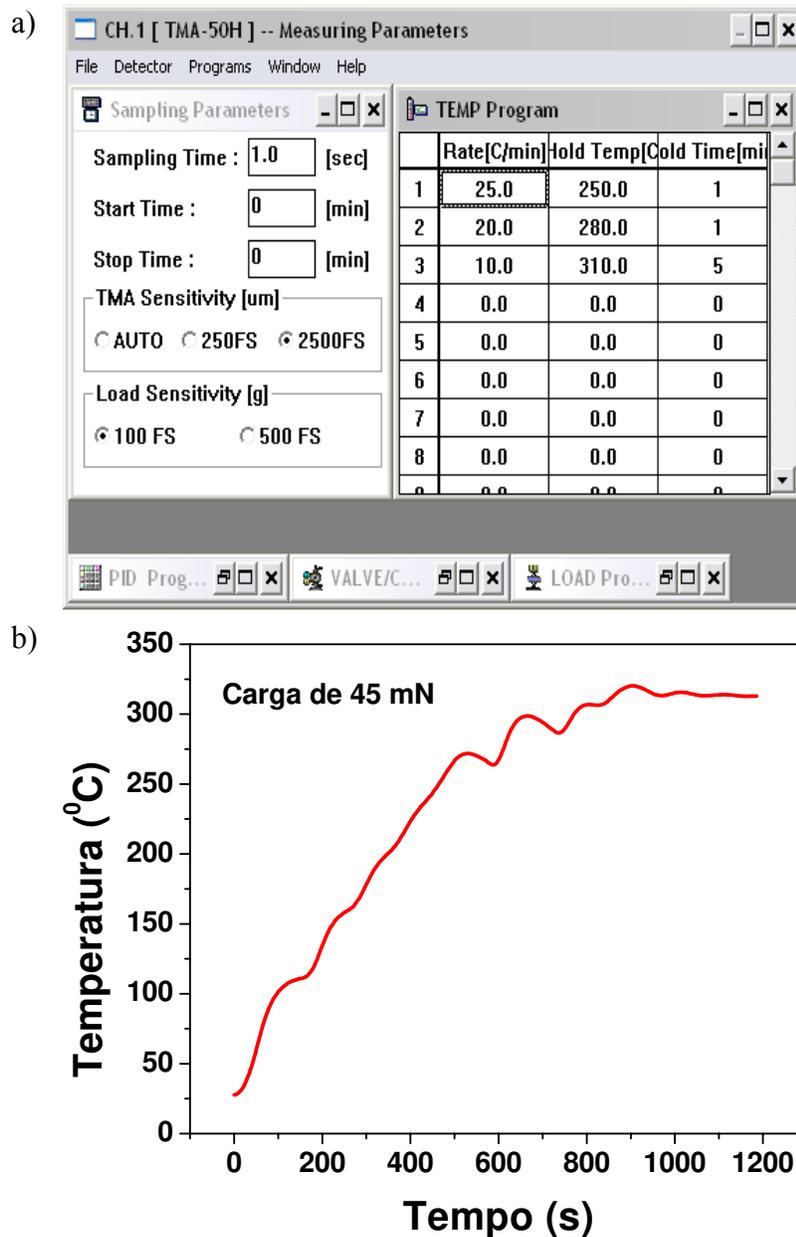


Figura 3.46. a) Janela do software do equipamento do TMA. b) Resultado obtido do software para o respectivo programa inserido no software.

A fim de se evitar uma grande rampa de temperatura no TMA, provocando assim problemas no processo de “FV” a programação foi determinada cuidadosamente, conseguindo-se evitar estes possíveis problemas, ver a janela de programação na figura 3.46.

Após muitas tentativas e testes, encontrei as condições ideais para poder realizar o processo de FV, os quais são mostrados na figura 3.46, com uma carga de 35 - 45 mN.

Na figuras seguintes (figuras 3.47 e 3.48) podemos observar os resultados deste novo processo posto em prática com sucesso. A figura 3.47 apresenta uma fotografia do guia de onda por FV, no qual a fibra foi soldada no substrato. Fiz uma prova simples do guiamento de um feixe laser HeNe em ~ 632 nm, mostrando-se o guiamento através da fibra tal como podemos ver nesta figura 3.47.

Na fabricação da fibra óptica só foi utilizada como núcleo (sem casca) e neste caso o substrato (TEGNAZO12) faz a função de casca para a fibra óptica, já que o índice de refração deste é menor que da fibra óptica (TEGNAZO10), portanto, o guiamento neste tipo de guia é possível, como se mostra na figura 3.47 para um laser de HeNe.

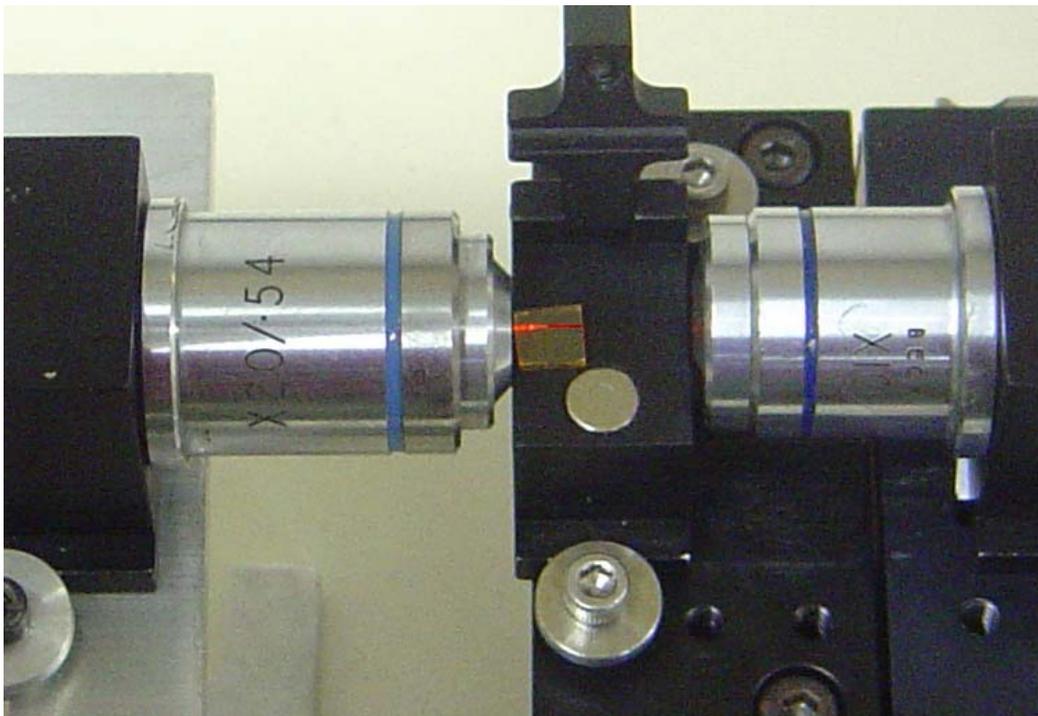


Figura 3.47. Fotografias do guia de onda canal por FV guiando um feixe laser de 632 nm. Dimensões do guia em FV 5x5 mm².

A figura 3.48, mostra as microfotografias do guia de onda por FV. Podemos ver a fibra e substrato juntarem-se no processo de FV.

Nesta última figura podemos observar como fica soldada a fibra óptica dentro do substrato (TEGNAZO12), o qual mostra que para vidros com valores próximos de coeficiente de dilatação térmica evitam-se danos na fibra óptica e no substrato e, $T_x - T_g$ próximos consegue-se evitar possíveis processos de cristalização na fibra óptica o no substrato.

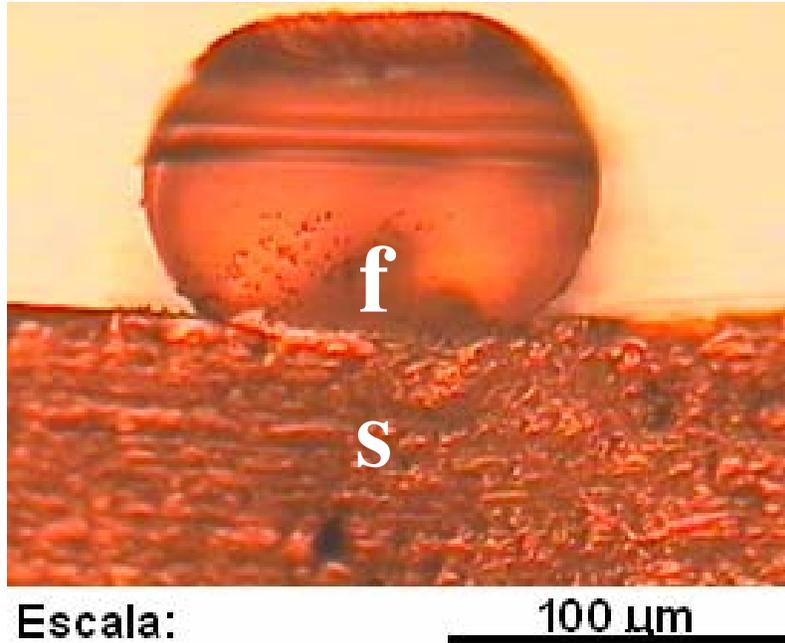


Figura 3.48. Microfotografias do guia de onda canal por FV.

Mostra-se, assim, que esta nova técnica de obter dispositivos ópticos para óptica integrada resulta atrativa para continuar pesquisando e buscando parâmetros ótimos no seu desenvolvimento.

Na figura 3.49 observamos por meio da microscopia eletrônica de varredura a fibra soldada no substrato com uma resolução de 100 μm e uma diferença de potencial de 20 kV, permitindo observar a morfologia obtida do processo de fibra em vidro. Nesta figura vemos que na parte superior da fibra apresentam-se deformações que podem ter se originado devido quando apliquei a pressão sobre a fibra óptica contra a plaqueta de alumínio esta deforma a fibra (ver figura 3.50). Como se mostra no arranjo da figura 2.21, este processo produz um achatamento na parte superior da fibra, mas a fibra nas bordas laterais mantém a forma cilíndrica.

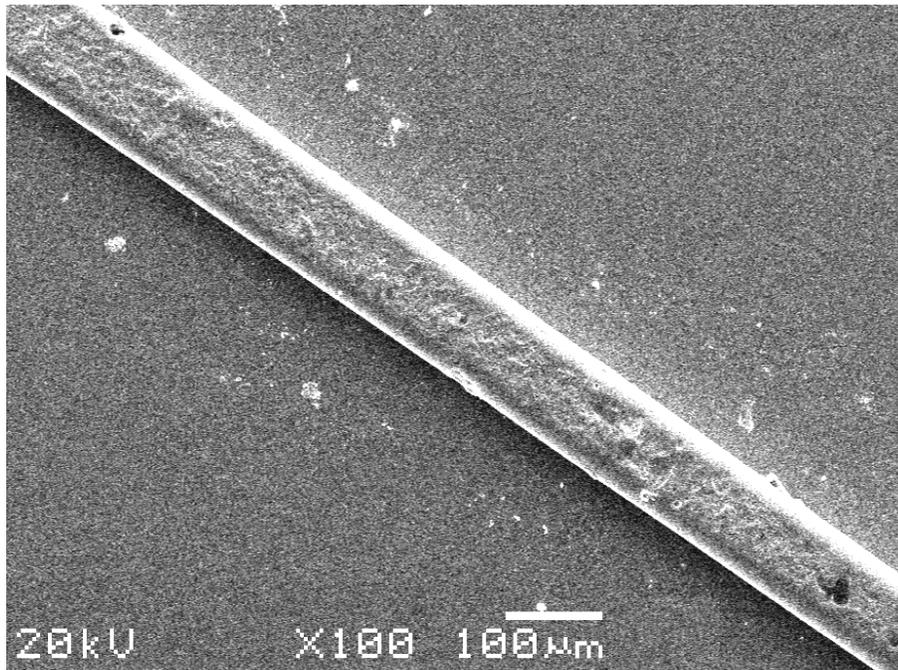


Figura 3.49. Fibra do vidro TEGNAZO10 após do processo de soldagem “fibra em vidro” com o substrato TEGNAZO12.

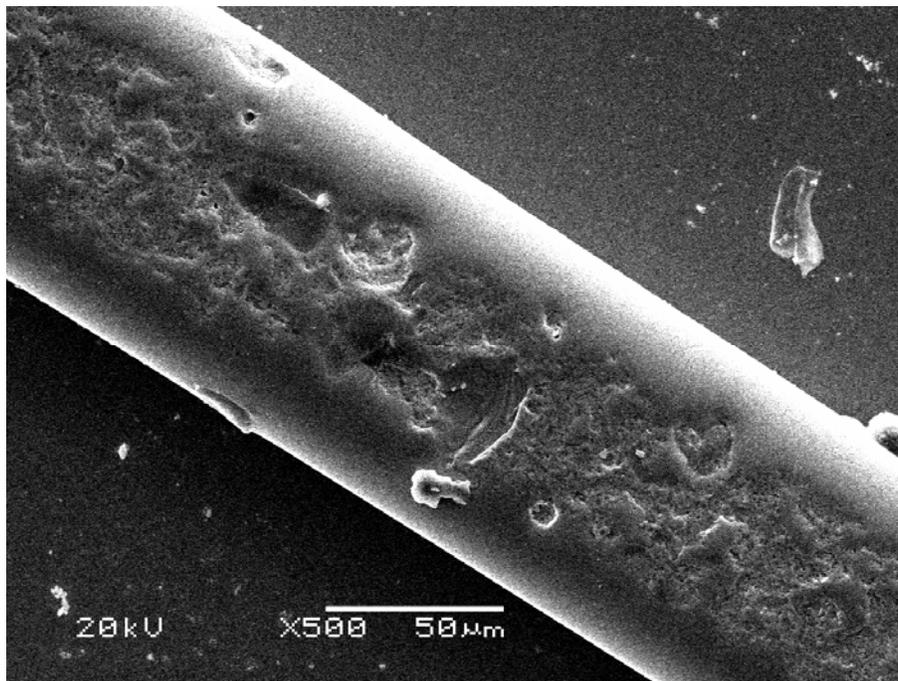


Figura 3.50. Dano superficial da fibra devido à pressão da plaqueta de alumínio, no processo de “fibra em vidro”.

Com o processo de fibra em vidro, obtemos guia de onda do tipo assimétrico, conforme a definição da seção 1.2 do tipo ativo.

3.9.1 Espectro de Emissão Espontânea Amplificada (ASE) na Fibra Óptica

A análise do ASE na fibra óptica fabricada do vidro TEGNAZO10 nos permite determinar a faixa espectral, onde a fibra óptica vai amplificar o sinal de entrada. A figura 3.51 apresenta o espectro ASE para uma fibra óptica soldada ao substrato TEGANZO12, mostrada na figura 3.47, a qual mostra a transição (${}^4I_{13/2}$; ${}^4I_{15/2}$), na região de 1350 a 1650 nm. Esta intensidade ASE depende muito do comprimento da fibra óptica, assim como da concentração dos íons dopantes de Er^{3+} presentes ao longo da fibra óptica. Nesta figura podemos ver que a largura espectral para este caso com potência máxima do laser diodo (120 mW), é de 179 nm e o pico máximo encontra-se em 1563 nm (diferente dos picos e largura reportados na tabela 3.19 para o guia de onda canal).

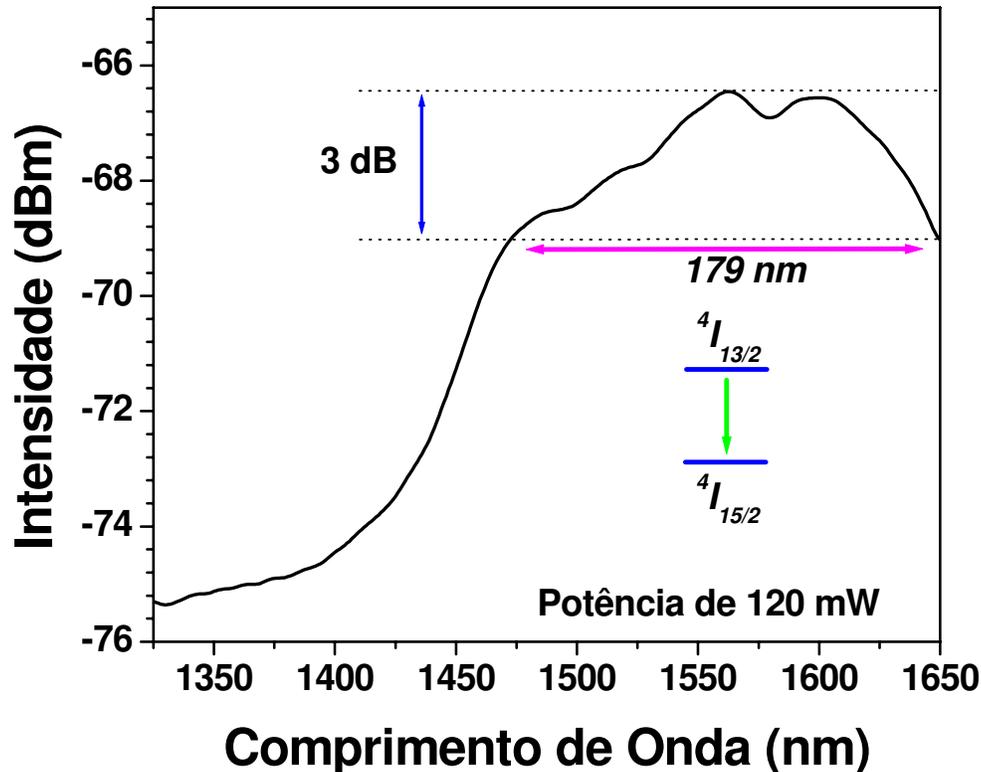


Figura 3.51. Espectro ASE da Fibra óptica, fabricada no vidro TEGNAZO10.

Bibliografia

- [1] A. Hrubý, Czech, J. Phys., vol. B22, 1187 (1972).
- [2] Raouf A. H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook, 1 ed., CRC PRESS, Printed in the States of America, 203-205.
- [3] LI Jia - Cheng, LI Shun – Guang, Hu He-Fang, Gan Fu-Xi, Chin. Phys. Lett., vol. 21, No 1(2004) 176-178.
- [4] V. A. G. Rivera, E. F. Chillce, E. G. Rodriguez, C. L. Cesar and L. C. Barbosa, Er³⁺ DOPED TELLURITE GLASSES, PROPERTIES OPTICAL AND SPECTROSCOPIC FOR OPTIC AMPLIFIERS IN PLANAR WAVEGUIDE, III International Symposium on Non-Crystalline Solids, VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, <http://www.uem.br/~isncs2005/>, 13-16 de November 2005.
- [5] V.A.G. Rivera, E. F. Chillce, E. G. Rodriguez, C. L. Cesar and L. C. Barbosa, "GLASS CHANNEL WAVEGUIDES PRODUCED ION-EXCHANGE Ag⁺→Na⁺ IN Er³⁺-DOPED TELLURITE GLASS", III International Symposium on Non-Crystalline Solids, VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, <http://www.uem.br/~isncs2005/>, 13-16 de November 2005.
- [6] V.A.G. Rivera, E. F. Chillce, E. G. Rodriguez, C. L. Cesar and L. C. Barbosa, "ION-EXCHANGE PLANAR WAVEGUIDE OF TELLURITE GLASSES, DOPED WITH Er³⁺ IONS, FOR OPTIC AMPLIFIERS", III Encontro da SBPMat, Foz Iguaçu, 10-13 de Outubro 2004, pp 135, www.sbpmat.org.br
- [7] V.A. García, E. F. Chillce, E. G. Rodriguez, C. L. Lenz and L. C. Barbosa, "WAVEGUIDE IN TELLURITE GLASSES, FOR OPTIC AMPLIFIERS", XI Workshop IBERCHIP, 28 – 30 de março de 2005, pp 394, <http://www.iberchip.org/>. SUBMETIDO.
- [8] V.A.G. Rivera, E. F. Chillce, E. G. Rodriguez, C. L. Cesar and L. C. Barbosa, "WAVEGUIDES PRODUCED FOR FIBER ON GLASS (FOG), IN Er³⁺-DOPED TELLURITE GLASS", III International Symposium on Non-Crystalline Solids, VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, <http://www.uem.br/~isncs2005/>, 13-16 de November 2005.

- [9] P. K. Tien and R. Ulrich, *J. of the Opt. Soc. of America*, vol. 60 (10), 1325-1337 (1970).
- [10] Sakida S., Hayakawa S. and Yoko T., *J. Non-Crys. Sol.* 243, 12 (1999).
- [11] A. D'Orazio, M. De Sario, L. Mescia, V. Petruzzelli, E. Prudenzano, A. Chiasera, M. Montagna, C. Tosello and M. Ferrari, *J. Non-Crys. Solids* 322, 278-283 (2003).
- [12] A. Lukowaik, R. Dylewicz, S. Patela, W. Strek and K Maruszewski, *Opt. Mat.* 27, 1501-1505 (2005).
- [13] S. Fujino, H. Takebe and K. Morinaga, *J. Am. Soc.*, vol. 78 (5), 1179-1184 (1995).
- [14] A. P. Caricato, M. Fernández, M. Ferrari, G. Leggieri, M. Martino, M. Mattarelli, M. Montagna, V. Resta, L. Zampedri, R. M. Almeida, M. C. Conçalves, L. Fortes, L. F. Santos, *Mat. Sc. And Eng.*, B105 (2003), 65-69.
- [15] Gorachand Ghosh, *App. Opt.*, vol. 37 (7), 1205 (1998).
- [16] S. H. Wemple, *J. Chem. Phy.*, vol. 67 (5), 2151-2168 (1977).
- [17] S. H. Wemple, *Phy. Rev. B*, vol. 7 (8), 3767-3777 (1973)
- [18] H. Nasu, J. D. Mackenzie, *Opt. Eng.*, vol. 26 (2), 102-106 (1987).
- [19] Patent No.: US 6,413,891 B1.
- [20] Raouf E-Mallawany, *J. Appl. Phys.*, 72 (5), 1992.
- [21] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, vol. 42, 3797 (1965).
- [22] M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157, 262 (1967).
- [23] Y. C. Ratnakaram, R. P. Sreekanth C. K. P. Ramesh, J. L. Rao and J. Ramakrishna, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 6715-6730 (2003).
- [24] H. Ebendorff-Heipriedem, D. Ehrt, M. Bettinelli and Speghini, *J. Non-Crys. Solids* 240, 66-78 (1998).
- [25] G. Nunzi Conti, V. K. Tikhomirov, S. Bernes Chi, M. Brenici, S. Pelli, A. B. Seddon, M. Bettinelli, A. Speghini, *Proceeding of SPIE*, vol. 4990, 97-102 (2003).
- [26] Haiping Xia, Qiuhua Nie, Jianli Zhang, Jinhao Wang, *Mat. Lett.* 57, 3985-3898 (2003).
- [27] R. G. Smart, J. N. Carter, D. C. Hanna, and A.C. Tropper, *Electron Lett.*, vol. 26, (10), 649 (1990)
- [28] K.S. Chiang, *J. Lightwave Technol.*, LT-3, 385 (1985).
- [29] Zhengda Pan, Steven H. Morgan, Keith Dyer and Akira Ueda, *J. Appl. Phys.*, vol. 79 (12), (1996).

- [30] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussement, A. Monteil, V. K. Tikhomirov and M. Ferrari, *Opt. Mat.*, vol. 21, 743-748 (2003).
- [31] D.C. Yeh, W.A. Sibley, M. Suscavage and M.G. Drexhage, *J. Appl. Phys.*, vol. 62 (1), 266-275 (1987)
- [32] W. J. Minisalco, R. S. Quimby, *Opt. Lett.*, vol. 16, 258 (1991).
- [33] Shen S. Naftaly M. and Jha A., *Proc. SPIE* 3849, 103 (1999).
- [34] Li Jia- Cheng, Li Shun-Guang, Hu He-Fang, Gan Fu-Xi, *Chim. Phys. Lett.* vol 21, (1), 176 (2004).
- [35] Z. Pan, S.H. Morgan. A. Loper, V. King, B.H. Long, and W. E. Collins, *J. Appl. Phys.*, vol. 77, 4688 (1995).
- [36] Z. Pan, D. O. Henderson, and S.H. Morgan, *J. Chem. Phys.*, vol. 101, 1767 (1994).
- [37] R. S. Quimby, M. G. Drexhage, and M. J. Suscavage, *Electron. Lett.*, vol. 23, 32 (1987).
- [38] Z. Pan, D. O. Henderson, and S.H. Morgan, *J. Chem. Phys.*, vol. 101, 1767 (1994).
- [39] Z. Pan, D. O. Henderson, and S.H. Morgan, *J. Non – Cryst. Solids*, vol. 171, 134 (1994).
- [40] H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, and W. Vogel, *J. Non- Cryst. Solids*, vol. 151, 134 (1992).
- [41] A. Jha, S. Shen and M. Naftaly, *Phys. Rev.*, vol. 62 (10), 6215 (2000).
- [42] K. Muruganandam and M. Seshasaye, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 222, 131-136 (1997).
- [43] Cir Lavers, K. Itoh, S. C. Wu, M. Murabayashi, I Mauchine, G. Stewart, T. Stout, *Sensor end Actuators*, B69, 85-95 (2000).
- [44] Y. Ding, S. Jiang, T. Luo, Y. Hu and N. Peyghambarian, *Proc. SPIE*, vol. 4282, 23 (2001).
- [45] A. Belkhir, *IEEE J. Quantum Electr.*, 35 (1999), 306.
- [46] P. Poyhonen, S. Honkanen and A. Tervonen, *Opt. Lett.*, vol. 15, 1206 (1990).
- [47] P. Ayras, G.N. Conti, S. Honkanen and N. Peyghambaraim, *Appl. Opt. Lett.*, vol. 37, 8400 (1998).
- [48] A. Tervonen, P. Poyhonen, S. Honkanen, M. Tahkokorpi, and S. Tammela, *Appl. Opt.*, col. 30, 338 (1991).
- [49] *Teoría Electromagnética Campo y Ondas*, Limusa Noriega (1996) ed. I, Prof. T.A. Jhonk, Uni. De Colorado, Boulder, p. 525.

- [50] V. K. Tikhomirov, A. B. Seddon, D. Furniss, M. Ferrari, J. Non-Cryst. Solids, vol. 326-327, 296 (2003).
- [51] G. Stewart and P. J. R. Laybourn, IEEE J. Quantum Electron, vol. QE-14, 930 (1978).
- [52] H. J. Lilienhof, E. Voges, D. Ritter and B. Patschew, IEEE J. Quantum Electron, vol. QE-18, 1923 (1982).
- [53] R. G. Eguchi, E. A. Maunders and I. K. Naik, Proc. SPIE, vol. 408, 21 (1983).
- [54] L.C. Barbosa, N. Aranha, O. L. Alves and R. Srivastava, Electronics Letters, vol. 32 (20), 1919-1920 (1996).
- [55] G. Nunzi Conti, V. K. Tikhomirov, M. Bettinelli, S. Berneschi, M. Brenci, B. Chen, S. Pelli and A. Spenghini, Opt. Eng. 42(10), 2805-2811 (2003).
- [56] Y.C. Yan, A.J. Faber, H. De Waal, P.G. Kik and A. Polman, Appl. Phys. Lett., vol. 71 (20), 2922-2924 (1997).
- [57] M. del Giudice, F. Bruno, T. Cicinelli and M. Valli, Appl. Opt., vol. 29 (24), 3489-3496 (1990).
- [58] T. M. Benson, A. Vukovic, P. Sewell, D. Zhang, M. D. O'Donnell, J. Lousteau, D. Furniss, and A. B. Seddon, "Fiber on glass (FOG): a novel concept for planar photonics," presented at 6th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Wroclaw, Poland, 2004.
- [59] Carmen R. E. Gorvenia, tese de Doutorado apresentada no Instituto de Física de Gleb Wataghin (IFGW), (2004).

Capítulo IV

Conclusões e Perspectivas

4.1 Introdução

Esta tese teve como objetivo apresentar o estudo, fabricação e caracterização de vidros germano-teluritos, assim como guias de onda planares e canais em vidros cuja matriz tinha como componentes: $75\text{TeO}_2 - 2\text{GeO}_2 - (10+X)\text{Na}_2\text{O} - (12-X)\text{ZnO} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ (%mol), ($X= 0, 2$ e 5), dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} , empregando o processo de troca iônica de $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ e fibra em vidro, com grande largura de banda na janela das telecomunicações ópticas e ótima eficiência quântica.

As conclusões dos resultados obtidos durante o desenvolvimento da minha pesquisa são apresentadas neste último capítulo, assim como também as perspectivas desta linha de pesquisa.

4.2 Conclusões

4.2.1 Fabricação dos Vidros TEGNAZO

Na secção 3.2, foi discutido o fenômeno de oxidação e redução que acontece nos vidros quando na câmara do forno se faz circular o gás oxigênio. Isto é devido à presença do óxido de telurito TeO na matriz vítrea. Não tive problemas com a presença de bolhas e estrias em meus vidros, pois no processo de fusão dos materiais precursores estes sempre eram misturados continuamente.

A presença do Na_2O e ZnO nos vidros TEGNAZO serviu para poder manipular as mudanças no índice de refração, além de que estes vidros apresentam boa estabilidade térmica, facilitando o processo de troca iônica e puxamento de fibra óptica no caso do vidro TEGNAZO10.

4.2.2 Propriedades Térmicas

Pela análise térmica diferencial (DTA), mostra-se a estabilidade térmica, dada pela diferença $T_x - T_g$ e pelo número de Hruby, onde podemos notar que o vidro que possui maior estabilidade térmica é o TEGNAZO10. Nos termogramas mostrados na figuras 3.2 a 3.4, realizei alguns estudos da diferença com amostras em forma de pó e em forma de blocos, como também do tamanho de grão nos mesmos. Vemos que o tamanho do grão tem grande influência, mostrando a presença de eventos endotérmicos e exotérmicos. O tamanho 6,2 μm que apresento em meus termogramas permite claramente a visualização dos principais fenômenos no DTA.

Em relação à forma, as amostras em forma de pó são as mais sensíveis para realizar o processo de cristalização e na forma de bloco, estes não são sensíveis, conforme foi mostrado nas figuras mencionadas.

Na tabela 3.1, podemos observar a diminuição do T_g . Isto é de grande importância, pois é desta temperatura que o processo vai depender muito da troca iônica. O vidro TEGNAZO10 tem maior T_g , boa estabilidade térmica em comparação aos demais sistemas vítreos.

Mediante a análise termo-mecânica (TMA), podemos ver que o coeficiente de expansão térmica diminui com o incremento de Na_2O , sendo que para o vidro TEGNAZO10, o coeficiente de expansão térmica é maior que dos demais vidros, tal como se pode ver na tabela 3.2. Isto pode ser um indício de que estão ocorrendo quebras das estruturas TeO_4 transformando-se em estruturas TeO_3 .

4.2.3 Caracterização Estrutural

No capítulo I, expus as diferentes estruturas que apresentam os vidros teluritos. Da literatura mostrada temos que a presença de Na₂O e ZnO são agentes modificadores na estrutura destes vidros, os quais produzem a quebra das estruturas TeO₄ produzindo estruturas TeO₃₊₁ e posteriormente TeO₃. Na espectroscopia Raman realizada, consegue-se observar a presença de TeO₄, TeO₃₊₁ e TeO₃.

Do espectro Raman, identifica-se a posição da máxima energia de fônon para cada um dos vidros TEGNAZO, o que é importante, já que a relaxação devido a processos de multi-fônon dos íons terras raras num vidro depende da máxima energia de fônon do vidro hospedeiro.

4.2.4 Densidade, Índice de Refração Linear, Propriedades Ópticas Lineares e Polarizabilidade

Na tabela 3.4 observamos uma ligeira diminuição da densidade com a diminuição da concentração do Er³⁺ ao incrementar as concentrações do Na₂O. Uma possível explicação para este fenômeno deve-se ao enlace do Na₂O na rede ser intersticial, pelo que ao incrementar este composto, o volume da rede vítrea aumenta, resultando uma rede vítrea de maior tamanho e menor massa.

O incremento do Na₂O produz uma diminuição significativa nos valores dos índices de refração, ver tabela 3.5. Este aumento de Na₂O incrementa aparentemente o tamanho da rede vítrea, portanto, os valores dos índices de refração diminuem.

Fazendo o uso do modelo de S.H. Wemple e Sellmeier, analisei a dispersão do índice de refração dos vidros TEGNAZO. Esta análise é de grande importância no campo dos dispositivos ópticos empregados nas telecomunicações e na óptica integrada, pelo que podemos ver que estes sistemas vítreos servem para aplicação na região do infravermelho.

Na tabela 3.5, podemos ver que os vidros TEGNAZO, baseados em telúrio têm altos valores de índice de refração linear, fazendo com que estes vidros possuam altas propriedades ópticas não lineares, fato importante neste trabalho.

O estudo realizado da polarizabilidade mostrou que a mesma aumenta com o incremento da concentração do Na_2O , sendo que o seu comportamento está diretamente ligado ao fator de empacotamento.

4.2.5 Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt

Com a espectroscopia de absorção, consegui encontrar os três parâmetros de Judd-Ofelt, os coeficientes de probabilidade e calcular os tempos. Foram encontrados valores condizentes com a literatura para os sistemas teluritos.

Realizei estudos da eficiência quântica em função da concentração dos íons de Er^{3+} nos vidros TEGNAZO, encontrando que o TEGNAZO10 é o mais apropriado para a dopagem, pois apresenta maior eficiência quântica.

4.2.6 Espectroscopia de Emissão

Com bombeio com laser de Argônio em 515 nm e potência de 140 mW, realizei as medidas do espectro de emissão na região de interesse para meus sistemas vítreos.

Podemos observar que em cada um dos espectros obtidos, a largura de banda aumenta com o aumento do Na_2O , que resulta em um importante modificador da rede vítrea nas características ópticas e físicas.

4.2.7 Estudos do Tempo de Vida e Eficiência Quântica

Utilizando um laser de bombeio em 980 nm com potência de 120 mW, realizei a medidas dos tempos de vida para os vidros TEGNAZO. Constatei que o TEGNAZO15 apresenta maior tempo de vida de luminescência, embora este apresente menor concentração de Er^{3+} . Este fato está relacionado com o processo de relaxação cruzada. Os valores encontrados foram condizentes segundo a literatura estudada.

Os vidros teluritos dopados com Er^{3+} quando são excitados em 980 nm, convertem a energia desta fonte em radiação eletromagnética (infravermelho próximo). A absorção de

energia se dá tanto pela matriz como pelo Er^{3+} , mas neste caso, os íons de Er^{3+} são os emissores e os responsáveis da amplificação óptica na matriz vítrea.

4.2.8 Guias de Onda Planares, Canais e Fibra sobre Vidro

Os vidros TEGNAZO foram quimicamente estáveis durante o processo de troca iônica $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$. Para o meu interesse, escolhi o vidro TEGNAZO10 para a fabricação de guias de onda planares e canais, já que tem maior estabilidade térmica, alta eficiência quântica e menor absorção. Permitindo caracterizar-se os guias monomodos e multimodos com estes sistemas pela troca iônica.

Determinou-se o perfil do índice de refração para os guias, determinou-se também os parâmetros para a fabricação de guias de onda, energia de ativação e o coeficiente de difusão.

Além de determinar a energia de ativação, realizou-se a medida do espectro ASE no guia de onda canal, mostrando-se assim que este guia pode levar feixes de onda eletromagnéticos e ser utilizado com um amplificador óptico na janela das telecomunicações ópticas.

Outra medida de muita importância foi a de perda por atenuação ao longo do guia de onda. Esta medida resulta em uma informação útil para a caracterização do guia de onda e para a sua aplicação como dispositivo na óptica integrada.

Por ultimo, realizei o cálculo e a medida do tempo de vida de luminescência, com os resultados obtidos, podemos ver que a assimetria do vidro após a troca iônica incrementa.

Foram fabricadas guias de ondas pela técnica de FV. Para esta finalidade, fabriquei fibras ópticas com o sistema vítreo TEGNAZO10, o qual foi soldado com o sistema vítreo TEGNAZO12 como substrato. Valores próximos de $T_x - T_g$, evitam problemas por cristalização no substrato ou na fibra óptica. Valores muito próximos do coeficiente de expansão térmica produzem uma dilatação uniforme do substrato e da fibra óptica.

Consegui fabricar guias de onda por troca iônica e por fibra em vidro. Estas técnicas devem ser pesquisadas para imediatas aplicações nos guias de onda canais e na fabricação de dispositivos para a óptica integrada.

Mediante os dois processos, troca iônica e fibra em vidro, os guias fabricados são do tipo assimétrico.

4.3 Perspectivas Futuras

Estudar e desenvolver novas matrizes vítreas diminuindo o conteúdo de TeO_2 , Na_2O e GeO_2 em pequenas concentrações com altas concentrações de Er_2O_3 . Após realizar estudos de fabricação de guias de onda canais pelo método de troca iônica, para amplificadores ópticos desenvolver também a fabricação de dispositivos ópticos de pequenas dimensões de fácil integração óptica.

Fabricar guias de onda canais enterradas aplicando campo elétrico, para evitar altas perdas por atenuação. Para amplificadores ópticos dopados com Er^{3+} , com grande largura de banda e ótima eficiência quântica.

Mediante o processo de fibra em vidro podem obter-se grandes vantagens na fabricação de dispositivos para a óptica integrada como por exemplo guias de onda dopados com Er^{3+} para amplificadores ópticos com grande largura de banda em comparação com os comerciais.