Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda

Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin Universidade Estadual de Campinas

Membros da Banca examinadora

Prof.Dr. Luiz Carlos Barbosa Prof.Dr.Walter Maigon Pontuschka Prof.Dr. Oswaldo Luiz Alves Prof.Dr.Antonio Manoel Mansanares Prof.Dr. Carlos Lenz Cesar

Julho de 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Eyzaguirre Gorvenia, Carmen Rosa

Ey99f

Fibras ópticas de vidros teluritos dopados com érbio e túlio para amplificadores ópticos de grande largura de banda / Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia. -- Campinas, SP : [s.n.], 2004.

Orientador: Luiz Carlos Barbosa. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

 Vidro. 2. Telurio. 3. Fibras óticas. 4. Terras raras. 5. Materiais óticos. I. Barbosa, Luiz Carlos.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CARMEN ROSA EYZAGUIRRE GORVENIA – RA 001072** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26 / 07 / 2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Carly Dalos Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Orientador da Candidata) -DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka - IF/USP

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves - IQ/UNICAMP

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

Carlos line lasan.

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

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CNPq, FAPESP, PADCT, PRONEX e CEPOF Dedicatoria

A mis padres: Félix Eyzaguirre Ochoa y Carmen Gorvenia Barcena Y mis hermanos: Félix, Luz, Jesús y Nelly.

Agradecimentos

A Dios, por permitirme existir y realizar mis metas.

Mi profundo agradecimiento al Dr. Luiz Carlos Barbosa, por la orientación certera en el desarrollo de la tesis. Por su amistad, confianza, compañerismo y comprensión a lo largo de mi doctorado. Su gran ayuda en la elaboración de este trabajo, es reflejado en el contenido de mi tesis, la cual trata de contribuir con el verdadero conocimiento científico. A los responsables por el funcionamiento del Instituto de Física Gleb Wataghin; que me dieron la oportunidad de poder trabajar aquí en el Brasil para mi desenvolvimiento profesional, continuando lo que fue iniciado en la Universidad Nacional de Ingeniería.

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

A mis compañeros e amigos de laboratorio: Eugenio Rodríguez, Gilberto Júnior Jacob, Roddy Ramos, Enver Fernández, Víctor Anthony García e Paulo Sergio por las sugerencias y apoyo durante todo el desarrollo de mi trabajo.

A los técnicos Julio Cesar, Virginelli, Raymundo, y a todos aquellos que de algún modo recibí apoyo técnico.

Al Dr. Aníbal Valera y al Dr. Ernesto López Carranza de la Universidad Nacional de Ingeniería, por las recomendaciones y confianza depositada en mi persona.

A todos mis amigos que en los momentos difíciles siempre estuvieron dándome fuerzas para seguir adelante. Gracias Mónica, Marcio, Marcia, Patty, Henderson, Tim y Joyce, por sus oraciones y amistad.

Al CNPq por el apoyo financiero, para o desarrollo de este proyecto.

También agradecer mis padres y hermanos, por comprenderme y apoyarme a lo largo de mi carrera.

Soy creyente de que solo la fe del hombre en Dios, podrá cambiar su existencia. Y que cada uno de nosotros contamos con una capacidad creadora, la cual debemos poner al servicio de los demás.

Resumo

Neste trabalho de tese de doutorado são apresentados resultados da fabricação e caracterização de vidros e fibras ópticas monomodo e multímodo dos sistemas vítreos TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O3-CsCl e TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O3-CsCl dopados com altas concentrações de íons de Er³⁺ e íons de Tm³⁺ codopados com íons de Ho³⁺, objetivando aplicação em amplificadores ópticos de grande largura de banda nas janelas de 1470 e 1550 nm.

Os vidros dos sistemas mencionados acima, foram preparados em cadinhos de ouro e atmosfera especial.

Foram utilizadas para a caracterização dos vidros as propriedades térmicas, onde se realizaram estudos dos efeitos das altas concentrações destas terras raras nas temperaturas características como temperatura do inicio da transição vítrea T_g , temperatura de cristalização T_x além da caracterização termo mecânica como o coeficiente de expansão térmica. Foram utilizadas a espectroscopia de emissão e estudados os espectros de luminescência e medidas dos tempos de vida em função da concentração destas terras raras.

Foi observado que a presença na matriz vítrea do composto Bi_2O_3 teve como efeito o aumento do índice de refração linear servindo para controlar esta propriedade notadamente entre o núcleo e a casca das fibras ópticas. A presença do composto CsCl teve dois objetivos extremamente importantes, como aumentar a estabilidade térmica dos vidros teluritos e mais importante serviram para depopular o nível ${}^{3}F_4$ do íon Tm $^{3+}$ quando codopado com íons de Ho $^{3+}$ devido a processos de transferência de energia.

Foram desenvolvidos dois métodos de fabricação de fibras ópticas: por extrusão e pelo método "rod in tube". Não se obteve muito sucesso de fabricação das fibras ópticas pelo método de extrusão, mas pelo método "rod in tube" foram puxadas com sucesso fibras ópticas monomodo e multímodo dopados com altas concentrações de íons de Er^{3+} e também fibras ópticas monomodo dopadas com íons de Tm^{3+} . Foi observada a grande largura de banda em 1550 nm quando as concentrações destas terras raras eram altas. Foram realizadas as caracterizações da transmissão de luz pelas fibras ópticas pelas medidas das atenuações ópticas.

Abstract

This work describes the results on fabrication and characterization of glasses and monomode/multimode optical fibers using the glass systems TeO_2 -ZnO-Li₂O-Bi₂O3-CsCl and TeO_2 -ZnO-Na₂O-Bi₂O3-CsCl, doped with high concentration of Er^{3+} ions , and Tm^{3+} ions co-doped with Ho³⁺ ions, aiming their application on optical amplifiers of large bandwidth into de 1470 e 1550 nm windows.

The glasses of the systems above mentioned where prepared on gold crucible and under special atmosphere.

Thermal properties were used to characterize the glasses. Were made effect studies of the high concentration of these rare earth under temperatures like glass transition temperature T_g , crystallization temperature T_x as well the thermo-mechanical characterization like the thermal expansion coefficient. Were used emission spectroscopy, studied the luminescence spectra, and measured the life-time as function of the concentration.

It was observed that the presence of the Bi_2O_3 in the glass matrix increased its linear refraction index, controlling this effect between the core and cladding of the optical fibers. The presence of CsCl had two important goals: increasing the thermal stability of the telluride glasses and to depopulate the ${}^{3}F_{4}$ level of the Tm³⁺ ion when it is co-doped with Ho³⁺ ions, due to energy transfer processes.

It was developed two fabrication methods of fiber optics: extrusion and "rod in tube". The first method was not so successful, but by the "rod in tube" one it were pulled monomode and multimode optical fibers doped with high concentrations of Er^{3+} ions, as well monomode fibers doped with de Tm^{3+} ions. It was observed the large bandwidth in 1550 nm when the concentrations of these rare earth elements were high. It was characterized the transmission of light on the optical fibers through the optical attenuation measurements.

Índice

		Pág.
	Lista De Símbolos.	vi
	Índice De Figuras.	xvi
	Índice De Tabelas.	XXV
1	Conitulo I	1
I 1 1		1
1.1	Introdução Gerai	1
1.2	Ions de Terras Raras em Matrizes Vitreas e Transições para a	-
	Amplificação Optica.	7
1.2.1	Introdução.	7
1.2.2	A Configuração dos Estados 4f em Materiais Condensados.	8
1.2.3	A Teoria de Judd-Ofelt para Determinar Transições Eletrônicas.	13
1.2.4	A Teoria de Judd-Ofelt.	13
1.2.5	Regras de Seleção Para a Teoria De Judd-Ofelt.	22
1.2.6	Outras Transições Múltiplas.	23
1.2.7	Procedimento Expermentais para Obtenção dos Parâmetros Ω .	26
1.2.8	Fenômenos de Transferência de Energia entre Terras Raras.	28
1.2.8.1	Formalismo da Transferência de Energia Ressonante entre Terras	
	Raras.	28
1.2.8.2	Interação Magnética Dipolo-Dipolo.	29
1.2.8.3	Interação Eletrostática.	29
1.2.8.4	"Quenching" da Concentração.	31
1.2.8.5	Relaxação Cruzada.	31
1.2.8.6	Conversão Ascendente Cooperativa.	32
1.2.9	Alargamento Homogêneo e Inomogêneo.	33
1.3	Vidros Teluritos.	37
1.3.1	Estrutura dos Vidros Teluritos.	37
1.3.2	Histórico Sobre Dopagens em Vidros Teluritos com Íons de Terras	
	Raras.	44
1.3.3	Vidros Teluritos Dopados com Íons de Tm ³⁺ .	72

1.4	Referências Bibliográficas.	83
2	Capitulo II: Experimental.	91
2.1	Introdução.	91
2.2	Sistemas Vítreos Estudados.	92
2.3	Considerações na Fabricação dos Vidros.	94
2.3.1	Matérias Primas.	94
2.3.2	Nomenclatura dos Sistemas Vítreos Utilizados em Nosso	
	Trabalho.	97
2.3.3	Tipos de Cadinho Usados.	100
2.3.4	Preparação das Amostras Vítreas.	104
2.4	Fabricação de Fibras Ópticas Utilizadas.	105
2.4.1	Torre de Puxamento por Extrusão.	105
2.4.2	Torre de Puxamento HEATHWAY.	106
2.5	Técnicas de Caracterização Utilizadas.	107
2.5.1	Caracterização Estrutural.	108
2.5.1.1	Espectroscopia de Absorção Raio-X.	108
2.5.1.2	Espectroscopia Infravermelha de Pó.	110
2.5.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman.	110
2.5.2	Caracterizações Térmicas	110
2.5.2.1	Análise Térmica Diferencial (DTA).	110
2.5.2.2	Análise Termo-Mecânica (TMA).	111
2.5.3	Caracterização Óptica.	111
2.5.3.1	Índice de Refração Linear.	111
2.5.3.2	Espectroscopia Infravermelha de Lâmina.	111
2.5.3.3	Espectroscopia de Transmissão e Absorção UV-Vis-IV.	112
2.5.3.4	Fotoluminescência.	112
2.5.3.5	Medidas dos Tempos de Vida em Amostras Dopadas com Íons de	
	Érbio e Túlio.	112
2.5.4	Outras Caracterizações.	114
2.5.4.1	Difração de Raios-X.	114

2.5.4.2	Densidade.	114
2.5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.	114
2.5.4.4	Caracterização da Atenuação.	115
2.6	Referências Bibliográficas.	116
3	Capitulo III : Resultados e Discussões	119
3.1	Introdução.	119
3.2	Difratometria de Raio-X.	119
3.3	Caracterização Térmica.	120
3.3.1	Analise Térmica Diferencial (DTA).	120
3.3.2	Analise Termo-Mecânica (TMA).	126
3.4	Caracterização Estrutural.	130
3.4.1	Espectroscopia de Espalhamento Raman.	130
3.4.2	Espectroscopia no Infravermelho.	136
3.4.3	Estrutura Local em Torno dos Íons Er ⁺³ Do Sistema Te ₂ O – ZnO –	
	Na ₂ O.	138
3.5	Densidade.	142
3.6	Caracterização Óptica.	145
3.6.1	Índice de Refração Linear.	145
3.6.1.1	Efeito da Mudança da Concentração de Cscl e Bi ₂ O ₃ no Sistema	
	Vítreo TeZnLiBiCsCl.	145
3.6.1.2	Efeito da Mudança da Concentração dos Íons Er ³⁺ , na Matriz	
	Vítrea TeZnLiBiCsCld.	153
3.6.1.3	Efeito da Mudança da Concentração dos Íons Er ³⁺ , na Matriz	
	Vítrea TeZnNaBiCsCld.	155
3.6.1.4	Sistema Vítreo TeZnLiBiCsClTm.	156
3.6.2	Espectroscopia de Emissão.	157
3.6.2.1	Espectro de Emissão a Baixas Temperaturas.	160
3.6.2.2	Estudos do Tempo de Vida	162
3.6.2.3	Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm ³⁺ em Amostras	
	TeZnLiBiCsCl. e TeZnLiBiCsCl.	168

Espectroscopia de Absorção.	173
Absorção Óptica e Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt.	173
Transições por Dipolo Elétrico.	182
Transições por Dipolo Magnético.	182
Vidros TeZnLiBiCsCl. Dopados com Íons de Tm ³⁺ .	188
Eliminação de Íons OH e Durabilidade Química.	191
Método de Fabricação de Fibras Ópticas.	195
Projeto de Fabricação de Fibras Ópticas Multímodo e Monomodo.	195
Métodos de Fabricação Utilizados.	197
Método de Extrusão.	197
Estudos Iniciais.	200
Método "Rod In Tube".	207
Fabricação da Fibra na Torre De Puxamento HEATHWAY.	220
Conclusões.	224
Referências Bibliográficas.	225
	-
	_
Capitulo IV: Conclusões	231
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros.	231 231
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas.	231 231 231
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural.	231 231 231 232
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear.	 231 231 231 231 232 233
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão.	 231 231 231 232 233 234
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida.	 231 231 231 232 233 234 235
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida. Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm ³⁺ .	 231 231 231 232 233 234 235 235
Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida. Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm ³⁺ . Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt.	 231 231 231 232 233 234 235 236
 Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida. Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm³⁺. Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt. Eliminação dos Íons de OH⁻ e Durabilidade Química. 	 231 231 231 232 233 234 235 236 236
 Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida. Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm³⁺. Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt. Eliminação dos Íons de OH⁻ e Durabilidade Química. Puxamento de Fibras Ópticas. 	 231 231 231 232 233 234 235 236 236 236
 Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida. Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm³⁺. Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt. Eliminação dos Íons de OH⁻ e Durabilidade Química. Puxamento de Fibras Ópticas. 	 231 231 231 232 233 234 235 236 236 236
 Capitulo IV: Conclusões Fabricação dos Vidros. Propriedades Térmicas. Caracterização Estrutural. Densidade e Índice de Refração Linear. Espectroscopia de Emissão. Estudos do Tempo de Vida. Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm³⁺. Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt. Eliminação dos Íons de OH⁻ e Durabilidade Química. Puxamento de Fibras Ópticas. 	 231 231 231 232 233 234 235 236 236 236 236 236 236 236
	Espectroscopia de Absorção. Absorção Óptica e Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt. Transições por Dipolo Elétrico. Transições por Dipolo Magnético. Vidros TeZnLiBiCsCl. Dopados com Íons de Tm ³⁺ . Eliminação de Íons OH e Durabilidade Química. Método de Fabricação de Fibras Ópticas. Projeto de Fabricação de Fibras Ópticas Multímodo e Monomodo. Métodos de Fabricação Utilizados. Método de Extrusão. Estudos Iniciais. Método "Rod In Tube". Fabricação da Fibra na Torre De Puxamento HEATHWAY. Conclusões. Referências Bibliográficas

5.2	Apêndice B:	Calculo dos	Parâmetros	de Judd-Ofelt	242

5.2.1	Método dos Mínimos Quadrados para Encontrar os Parâmetros de	
	Judd-Ofelt.	242
5.2.2	"Worksheet" Excel para os Cálculos dos Parâmetros De Judd-	
	Ofelt.	247

Lista de Símbolos

EDFAS - Amplificadores de fibra dopadas com Érbio

- WDM Multiplexação por Divisão de Comprimento de Onda.
- DWDM Sistemas WDM, com espaçamentos inferiores a 100 GHz. TDFAs -

Amplificadores de fibra dopado com Túlio.

FWHM - Medida da largura da banda na metade da função.

ZBLAN - Vidros fluoretos.

- He Interação eletrostática.
- H_{MDD} Interação magnética dipolo-dipolo
- P Intensidade do oscilador por transição por dipolo elétrico
- m Massa do elétron.
- h Constante de Planck.
- c Velocidade da luz
- V_{crist} Potencial do campo cristalino.
- Y_{kq} Harmônico esférico de ordem k.
- r Vetor posição, tensor de ordem 1.
- H Hamiltoniana.
- H_o Hamiltoniana dos elétrons 4f.
- H_{SO} Hamiltoniana da interação spin-órbita.
- J Momento angular total.
- S Numero quântico de spin.
- L Número quântico orbital.
- α Numero quântico
- Ω^{λ} Parâmetros de Judd-Ofelt.
- U^{λ} Elemento de matriz reduzido.
- $S_{md}(\alpha J; \alpha' J')$ Intensidade de linha para transição por dipolo magnético.
- A(J,J') Probabilidade de transição radiativa.
- $\beta_J(J,J')$ Razão de ramificação.
- M_d Operador de dipolo magnético.
- EDD Interação por dipolo-dipolo elétrico.

- EQD Interação por quadrupolo elétrico.
- EQQ Interação por quadrupolo elétrico.
- P_{SA} Taxa de transferência de energia entre terras raras.
- R Distância de separação entre terras raras.
- Te_{ax} Átomo de Telúrio na posição axial.
- Te_{eq} Átomo de Telúrio na posição equatorial.
- TeO₄ Estrutura de bipirâmide trigonal.
- TeO₃ Estrutura de pirâmide trigonal.
- $O_{3/2}TeO^{-}$ Estrutura TeO_4 .
- $O_{1/2}Te(=O)-O^{-}$ Estrutura TeO₃.
- n Índice de refração.
- n_o Índice de refração na linha d do sódio.
- n_2 Índice de refração não linear.
- v_a Número de Abbe.
- T_g Temperatura de transição vítrea.
- T_x Temperatura de cristalização.
- $T_{\rm f}$ Temperatura de fusão.
- T_d Temperatura de amolecimento ou "softening point".
- α_T Coeficiente de expansão térmica.
- α_a Coeficiente de absorção.
- ε Constante dielétrica.
- η Viscosidade dada em Poise.
- E_d Energia de ativação.
- H_r Razão de Hruby.
- α_1 Perda por absorção.
- A_o Coeficiente de espalhamento Rayleigh.
- β Compressibilidade isotérmica.
- p Constante fotoelástica.
- K Constante de Boltzmann.
- W_{mrt} Probabilidade de transição de relaxação via multifonons.
- ΔE Gap de energia entre dois níveis mais próximos.

- n_p Número de ocupação dos fônons.
- p_f Número de fônons emitidos.
- Δv_{ab} Largura espectral do desdobramento homogêneo.
- A(a,b) Taxa de decaimento dos níveis a e b.
- T_{2(ab)} Taxa efetiva de relaxação.

 τ - Tempo de vida.

- EXAFS Estrutura fina de absorção de raio-X estendido.
- XANES Estrutura próxima da borda de absorção de raio-X.
- DTA Análise térmica diferencial.
- TMA Análise termo mecânica.
- $v_{\rm I}$ Freqüência.
- K Constante de força entre ligações químicas.
- μ Massa efetiva.
- χ_{Cl} Eletronegatividade dos íons de Cloro.
- χ_{Te} Eletronegatividade dos íons de Telúrio.
- d Distância entre dois átomos nas ligações.
- N Número de coordenação dos átomos vizinhos.
- R(A) Distância entre átomos de Érbio e Oxigênio.
- k Vetor de onda.
- M Dispersão Material.
- λ Comprimento de onda.
- E_o Gap de Sellmeier.
- E_d Intensidade do oscilador macroscópica.
- E_l Parâmetro de rede.
- E Energia dos fótons.
- n_e Número de elétrons de valência por ânions.
- Z Valência formal dos ânions.
- B Fator de empacotamento.
- N_p População total.
- τ_b Tempo de vida no nível de bombeio.
- AN Abertura numérica.

 n_{nuc} – Índice de refração do núcleo da fibra óptica.

 n_{casc} – Índice de refração da casca da fibra óptica.

- a Raio do núcleo da fibra óptica.
- V Parâmetro de corte da fibra óptica.
- λ_o Comprimento de onda de corte da fibra óptica.
- Δ Diferença de índice de refração entre a casca e o núcleo da fibra óptica.

LPE – "lone pair" de elétrons nos átomos de Telúrio.

"crosstalk"- Cruzamento de informação.

"Manifold " – Diagrama de níveis de energia de uma terra rara

"Lone pair" - Pares isolados.

"Die" – Molde.

RE – Terra rara.

XAS – Espectroscopia de absorção de raios X.

Índice de Figuras

Figura 1.1 Curva de atenuação típica de fibras ópticas de sílica	2
Figura 1.2 Dois pulsos separados por 10 fseg para comunicações ópticas a	
taxas de Tbits/seg, para atingir a demanda mundial.	3
Figura 1.3 Espectro típico de perdas para dois diferentes tipos de fibras	
ópticas. SMF – Fibra óptica comercial com banda de OH. "All wave fiber" –	
Fibra óptica especial livre de banda de OH ⁻ . S - banda S (1470 nm), C -	
banda C (1520 nm) e L - banda L (1630 nm). ¹	5
Figura 1.4 Descrição pictórica de um sistema de amplificação com bandas	
triplas ² .	6
Figura 1.5 Diagrama dos níveis de energia de terras raras em matrizes	
ilustrando a hierarquia do desdobramento dos níveis resultantes de várias	
interações ³ .	10
Figura 1.6 Blindagem dos estados ⁴ f pelos orbitais 5s, 5p e 6s ⁶ .	11
Figure 1.7 Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada (a)	
processo de excitação e (b) Processo de transferência de energia ³ .	32
Figura 1.8 Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente	
cooperativa (a) processo de excitação por dois íons. (b) Processo de	
transferência de energia ³ .	33
Figura 1.9. Diagrama esquemático mostrando detalhes da estrutura dos níveis	
de energia dos íons de Er ³⁺ que envolvem desdobramento Stark, alargamento	
inomogeneo e alargamento homogêneo ^{22,23} .	34
Figura 1.10. Comprimentos de onda assinalados para a fluorescência dos íons	
de ${\rm Er}^{3+}$ (transições da radiação da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para uma matriz	
vítrea Al_2O_3 -SiO ₂ (a) Níveis Stark e as relacionadas transições da	
fluorescência. (b) composição espectral da fluorescência à temperatura	
ambiente para esta mesma matriz vítrea ^{24,25,26} .	36
Figura 1.11 Tipos de estrutura aberta em vidros teluritos com números de	
coordenação (a) 4, (b) $3 + 1 e$ (c) 3, respectivamente ³¹ .	38

	Figura 1.12 Ilustração do modelo estrutural de Neov et al ³¹ ; (a) deformação e	
	quebra da estrutura da cadeia do α -TeO ₂ pela incorporação do tetraedro do	
	LiO ₄ ; (b) formação do tetraedro TeO ₄ , ligações Te-O-Li estáveis e	
	deformação das distâncias Te-Te acima de 3,5 A em relação ao paratelurito.°	
	átomos de Te, • átomos de Lítio, átomos de O, oxigênios não interligado	
	(NBO) ³¹ .	39
	Figura 1.13 Modelo proposto por Sakida et al ² ilustrando a modificação da	
	estrutura TeO ₄ pelos modificadores de rede M_2O^{32} .	40
	Figura 1.14 Mecanismos para a variação estrutural induzida pela adição de	
	modificadores de rede $MO_{1/2}$ na rede vítrea composta por bipirâmides TeO_4^{32} .	43
	Figura 1.15(a) Curvas da viscosidade versus o inverso da temperatura para	
	vidros teluritos dos sistemas TeO ₂ -WO ₃ e Na ₂ O-ZnO-TeO ₂ ³³ .	47
	Figura 1.15(b) Curvas da viscosidade versus o inverso da temperatura para	
	vidros teluritos dos sistemas ZBLAL, Na ₂ O-SiO ₂ e Na ₂ O-ZnO-TeO ₂ . ³³	47
	Figura 1.16 Espectro das perdas projetadas e medidas em fibras ópticas de	
	vidros Na ₂ O-ZnO-TeO ₂ a equação 1.3 foi empregada para ajustar os dados	
	experimentais no espectro UV e infravermelho das fibras. Curva 1: borda	
	eletrônica; curva 2: borda infravermelho com a presença de íons OH; curva	
	3: borda infravermelho sem a presença de OH ⁻ e curva 4: Espalhamento	
	Rayleigh ³³ .	53
	Figura 1.17 Tempos de vida para a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em 1,45 μ m em	
	função da concentração dos íons de Er^{3+} para os sistemas vítreos Na ₂ -SiO ₂ e	
	$75 \text{TeO}_2 - 5 \text{Na}_2 \text{O} - 20 \text{ZnO}^{33}$.	56
	Figura 1.18 Dependência dos tempos de vida experimentais do nível ${}^{4}I_{13/2}$	
	com a concentração dos íons de Er^{3+} para duas concentrações de íons $\mathrm{OH}^{\text{-}(48)}$.	63
	Figura 1.19 Níveis de energia dos íons de Tm ³⁺ e Ho ³⁺ e métodos de inversão	
	de população do nível ${}^{3}F_{4}{}^{70}$.	73
ł	Figura 2.1 (a) Diagrama ternário de formação vítrea do sistema vítreo TeO ₂ –	
2	$ZnO-Na_2O$ (TeZnNa).	92
ł	Figura 2.1 (b) Aumento da região de formação vítrea com a adição de 5	
r	nol% de Bi ₂ O ₃ no sistema vítreo TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-Bi ₂ O ₃ (TeZnNaBi).	93

Figura 2.1(c) Aumento da região de formação vítrea com a adição de 5 mol%	
de Bi ₂ O ₃ no sistema vítreo TeO ₂ -ZnO-Li ₂ O-Bi ₂ O ₃ (TeZnLiBi).	93
Figura 2.2(a) Esquema do forno utilizado na fusão dos vidros.	102
Figura 2.2(b) Perfil de Temperatura do forno horizontal.	103
Figura 2.3(a) Vista em perspectiva do forno de fusão Lindberg.	103
Figura 2.3(b) Vista de frente do forno de preparação das amostras vítreas	
mostrando as flanges especiais e as tubulações para introdução de gases de	
alta pureza.	104
Figura 2.4 Torre de puxamento por extrusão, adquirida após instalação no	
laboratório.	105
Figura 2.5 Torre de puxamento HEATHWAY: (a) Sistema de controle, (b)	
Forno, (c) Controle do diâmetro, (d) Sistema de Recobrimento, (e) Lâmpada	
UV, e (f) Carretel.	107
Figura 2.6 Vista esquemática do set up experimental.	109
Figura 2.7 Montagem para medida de tempo de vida de amostra "bulk"	
dopadas com Érbio, ou com Túlio e Hôlmio.	113
Figura 2.8 Set up expermentaispara a caracterização da atenuação de nossas	
fibras ópticas	115
Figura 3.1 A Figura ilustra os difratogramas de raios-X para os vidros	
TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopados com Er ₂ O ₃ (10 Kppm), onde é notória a	
presença da fase vítrea identificada pelo halo particular em torno de $2\theta = 28^{\circ}$.	120
Figura 3.2 (a) Efeitos do tamanho de grão durante análise térmica diferencial	
do vidro TeZnLiBiCsCl-(d) dopada com 10Kppm Er ₂ O ₃ .	121
Figura 3.2 (b): Efeitos do tamanho de grão durante análise térmica diferencial	
do vidro TeZnNaBiCsCl-(d) dopada com Er ₂ O ₃ (10K ppm).	122
Figura 3.3 Efeitos nas propriedades térmicas dos vidros TeZnLiBiCsCl-	
(a,b,c,d,e,f) dopado com 10k ppm de Er ₂ O ₃ quando se adiciona CsCl	
(amostras em pó). ^{2, 4, 5}	123
Figura 3.4 Temperaturas características dos vidros TeZnLiBiCsCl-	
(a,b,c,d,e,f) dopados com 10 kppm de Er ₂ O ₃ em função da concentração de	
CsCl.	125

Figura 3.5 Efeitos nas propriedades térmicas dos vidros TeZnNaBiCsCl-	
(a,b,c,d,e,f) dopado com 10kppm de Er ₂ O ₃ quando se adiciona CsCl	
(amostras "bulk").	126
Figura 3.6 Curva TMA do vidro TeZnLiBiCsCl-d mostrando a temperatura	
de "softening point" T_d e parâmetros para o cálculo do coeficiente de	
expansão térmica.	127
Figura 3.7 Coeficiente de Expansão Térmica (α_T) e Temperatura de	
Transição Vítrea (Tg) em função da concentração de CsCl no sistema vítreo	
TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com 10kppm de Er ₂ O ₃ .	128
Figura 3.8 Coeficiente de Expansão Térmico (α_T) e Temperatura de	
Transição Vítrea (Tg) em função da concentração de CsCl para o sistema	
vítreo TeZnNaBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com 10k ppm de Er ₂ O ₃ .	130
Figura 3.9(a) Espectros Raman dos vidros TeZnLiCsCl -(a,b,c,d,e,f) dopados	
com Er ₂ O ₃ (10K ppm). Onde a=0, b=5,5, c=7,5, d=9,5, e=12,5, f=15,5.	132
Figura 3.9(b) Espectros Raman do sistema TeZnLiBiCsCl (A,B,C,D.E.F,G)	
(aumentando a concentração de Bi_2O_3) dopado com Er_2O_3 (10Kppm). Onde	
A=0, B=1, C=1,5, D=2, C=2,5, D=3,5, E=4.	132
Figura 3.10 Deconvolução do vidro TeZnLiBiCsCl-c dopado com Er ³⁺	
(10Kppm) dando oito bandas designadas como A,B,C, D, E, F,G, e H.	133
Figura 3.11(a) Dependência da intensidade da deconvolução das bandas	
observadas no espectro Raman dos vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado	
com Er_2O_3 (10Kppm): B, D, E, F, e G, em 442, 596, 657, 724, 779 cm ⁻¹	
respectivamente.	135
Figura 3.11(b) Dependência da intensidade da deconvolução das bandas	
observadas no espectro Raman dos vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) com	
Er ₂ O ₃ (10Kppm): A,C, H.	135
Figura 3.12 Espectros infravermelhos das amostras dos vidros	
TeO ₂ -ZnO-Li ₂ O-Bi ₂ O ₃ CsCl e TeO ₂ -ZnO-Li ₂ O-Bi ₂ O ₃ dopadas com 10 Kppm	
de Er_2O_3 .	136
Figura 3.13 Peso k2 do sinal EXAFS. ²⁰	139
Figura 3.14 Módulo FT e parte imaginária para estes sinais. ²⁰	140

Figura 3.15 Sinal da amostra com 50000 ppm de Er^{3+} sobre curta (Ajuste 1) e	
faixa estendida (Ajuste 2) para o vetor de onda k, juntamente com o sinal	
teórico correspondente ao melhor ajuste na faixa de curto vetor de onda k^{20} .	141
Figura 3.16 Densidade em função da concentração de Er ₂ O ₃ para o sistema	
vítreo TeZnNaBiCsCl-d.	143
Figura 3.17 Densidade em função da concentração de Er ₂ O ₃ para o sistema	
vítreo TeZnLiBiCsCl-d.	143
Figura 3.18 Densidade em função da concentração de CsCl	144
Figura 3.19 Densidade em função da concentração de Bi_2O_3 .	144
Figura 3.20 Índice de refração em função da concentração de CsCl dos vidro	
TeZnLiBiCsCl-(d) dopado com 10 Kppm de Er ₂ O ₃ para três comprimentos	
de onda 633,2, 1305, e 1536 nm.	145
Figura 3.21 Dispersão de índice de refração para o sistema vítreo	
TeZnBiLiCsCl-(a,b,c,d,e,f) variando a concentração de CsCl.	147
Figura 3.22 Dispersão material em função do comprimento de onda para o	
vidro TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f).	148
Figura 3.23 Comprimento de onda de corte λ_o em função da concentração de	
CsCl para os vidros TeZnBiLiCsCl-(b,d,e,f)	149
Figura 3.24 Índice de refração em função da concentração de Bi ₂ O ₃ para o	
sistema vítreo TeZnBiLiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G).	150
Figura 3.25 Curva de dispersão de índice de refração para o sistema vítreo	
TeZnLiBiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G) variando a concentração de Bi ₂ O ₃ . dopado	
$com 10Kppm de Er_2O_3.$	152
Figura 3.26 Curva da dispersão material para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-	
(A,B,C,D,E,F,G) dopado com 10 K ppm de Er ₂ O ₃ .	152
Figura 3.27 Comprimento de onda de corte λ_o em função da concentração de	
Bi ₂ O ₃ para o vidro TeZnLiBiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G).	153
Figura 3.28 Curva de dispersão de índice de refração para variação da	
concentração de Er ₂ O ₃ para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.	154
Figura 3.29 Índices de refração em função da concentração de Er ₂ O ₃ para o	
sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d.	155

Figura 3.30 Espectro de emissão das amostras do vidro TeZnLiBiCsCl	
dopadas com as concentrações de Er ₂ O ₃ Bombeio com laser de Ar em 515	
nm com potência de 140 mW.	158
Figura 3.31 Espectro de emissão das amostras do vidro TeZnNaBiCsCl-d	
dopadas com as concentrações de íons de Er ³⁺ . Bombeio com laser de Ar em	
515 nm com potência de 140 mW.	159
Figura 3.32 Influência da temperatura na emissão no vidro TZBLCsCl	
dopado com 40 kppm.	161
Figura 3.33 Ilustração das subcomponentes Stark de vidros teluritos segundo	
Jha et al ²⁸ .	161
Figura 3.34 Projeto ilustrativo de um sistema de quatro níveis. ²⁹	162
Figura 3.35 Sistema de quatro níveis de energia. ²⁹	163
Figura 3.36 Gráfico N ₁ vs τ _{vida.} ²⁹	164
Figura 3.37 Sinal obtido no osciloscópio e a curva expermentaisda	
luminescência, onde pelo ajuste de uma exponencial simples encontramos o	
tempo de vida.	165
Figura 3.38 Tempos de vida para os íons de Er ³⁺ para o sistema vítreo	
TeZnNaBiCsCl-d estudados com bombeio em 980 nm e potência de 50 mW.	167
Figura 3.39 Tempos de vida para os íons de Er ³⁺ para o sistema vítreo	
TeZnLiBiCsCl-d estudados com bombeio em 980 nm e potência de 50 mW.	167
Figura 3.40 Níveis de energia dos íons de Tm ³⁺ mostrando o bombeio em	
800 nm e a transição de amplificação em 1470 nm.	169
Figura 3.41 Luminescência dos íons $Tm^{3+} e Tm^{3+} + Ho^{3+}$ nos vidros da	
família TeZnLiBiCsCl. ^{32,33}	170
Figura 3.42 Curva de Absorção das amostras dos vidro TeZnLiBiCsCl-d	
dopadas com íons de Er ³⁺ e as respectivas transições.	174
Figura 3.43 Curva de Absorção das amostras dos vidro TeZnNaBiCsCl-d	
dopadas com íons de Er ³⁺ e as respectivas transições.	175
Figura 3.44 Comparações entre os tempos de vida experimentais (b) e	
teóricos (a), na transição ${}^{4}I_{13/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em 1530 nm.	187

Figura 3.45 Curvas de Absorção das amostras dos vidro TeZnLiBiCsCl-d	
dopadas com íons de Tm ³⁺ e as respectivas transições.	189
Figura 3.46 Espectroscopia infravermelho de lâmina na região do espectro da	
presença das bandas dos íons OH, para os vidros do sistema TeZnLiBiCsCl.	192
Figura 3.47 Perda de peso em função do tempo de ataque em meios ácido	
(pH=1), neutro (pH=5) e básico (pH=13), à temperatura de 60 °C.	193
Figura 3.48 (a) Extrusão direta de barras, (b) extrusão direta de tubos e (c)	
extrusão indireta. (1) bloco de vidro a ser extrudado, (2) pistão, (3) "die", (4)	
produto extrudado, (5) termopar, (6) espira indução de alta freqüência e (7)	
mandril para tubos. ⁴⁹	198
Figura 3.49 Curva da viscosidade em função da temperatura para um vidro	
soda-lime onde se ilustram as faixas: de assopramento (b), extrusão (p) e	
puxamento (d). Também observa-se a faixa em que ocorre o processo de	
cristalização (D). ⁴⁹	199
Figura 3.50 Velocidade de extrusão v em função da diferença de pressão	
entre as extremidades do "die" Ap. Parâmetros de extrusão: temperatura =	
680 °C; viscosidade = $10^{7.67}$ Poise, diâmetro do "die" = 4 mm; o	
comprimento do die = 10 mm. Linhas tracejadas e pontilhadas são teóricas,	
correspondentes a teoria desenvolvida por Poiseuille-Hagen. As curvas 1, 2 e	
3 são curvas experimentais obtidas para "dies" de diferentes materiais, isto é,	
ligas à base de níquel, nitreto de boro e grafite, respectivamente. ⁴⁹	200
Figura 3.51 Torre de puxamento adquirida após instalação no laboratório.	201
Figura 3.52(a) Secção reta da fibra óptica ilustrando a circularidade perfeita	
sem a ocorrência de formas alongadas muito comuns com outros métodos de	
puxamento.	202
Figura 3.52(b) Secção longitudinal das fibras ópticas após processo de	
extrusão.	203
Figura 3.53 Modificações realizadas na extrusora para aplicação de	
recobrimento na fibra óptica. Em (1) câmara de extrusão, (2) sistema de	
eliminação de O_2 com He, (3) Lâmpada ultravioleta e (4) sistema funil de	
aplicação de recobrimento.	204

Figura 3.54 Superior fibra extrudada em vista longitudinal com recobrimento	
e inferior fibra óptica com recobrimento primário, ilustrando o efeito do não	
alinhamento perfeito da fibra com a cobertura.	205
Figura 3.55 Método de fabricação de fibras ópticas por extrusão. Fibra óptica	
casca/núcleo.	206
Figura 3.56(a) Câmara e pistão de extrusão de inconel com recobrimento de	
carbeto de tungstênio.	206
Figura 3.56(b) Detalhe do "die" de diamante na parte inferior da câmara de	
extrusão.	206
Figura 3.57 Método de fabricação do vidro do núcleo pelo método "glass on	
glass". Um bastão de vidro é usado como semente para puxar o core glass do	
vidro fundido do interior do cadinho ³⁹ .	208
Figura 3.58(a) Equipamentos para puxamento do vidro do núcleo pelo	
método glass-on-glas. (1) puxador; (2) medidor de diâmetro laser mike.	209
Figura 3.58(b) Equipamentos para puxamento do vidro do núcleo pelo	
método glass-on-glas. (1) puxador; (2) medidor de diâmetro laser mike.	209
Figura 3.59 Método de produção. Em (1) tubo de sílica a ser preenchido com	
vidro na forma liquida, em (2) cadinho côn vidro da casaca fibra, em (3)	
salivador odontológico que funciona como sucção a vácuo.	210
Figura 3.60 (a) Preformas, núcleo e casca. Em (b) preforma pronta para	
puxamento de fibra pelo método "Rod in Tube".	211
Figura 3.61 Tipos de aquecimento e formas da gota líquida durante o	
puxamento de fibras ópticas ³⁹ .	212
Figura 3.62(a) Perfil de temperatura do forno. $Z = comprimento da zona de$	
aquecimento.	213
Figura 3.62(b) Diagrama esquemático do forno de grafite para puxamento.	213
Figura 3.63(a) Detalhe do forno de com as tubulações de gases e refrigeração.	214
Figura 3.63(b) Torre de puxamento final com forno de grafite (1), eliminação	
de O_2 com He (4), funil de alimentação do acrilato (2), espelho elíptico com	
lâmpada UV em um foco e fibra passando pelo outro foco (3) e alimentador	
de preforma (5).	215

Figura 3.64(a) Forma do menisco na transição preforma fibra óptica do vidro	
TeZnNaBiCsCl.	216
Figura 3.64(b) Idem para três outras preformas do vidro TeZnLiBiCsCl.	216
Figura 3.65(a) Secção reta da fibra TeZnLiBiCsCl com núcleo dopado com 8	
mol $\%$ de Bi ₂ O ₃ e 4000 ppm de Er ₂ O ₃ e casca de vidro TeZnLiBiCsCl.	
Diâmetro do núcleo 10 μm, diâmetro da fibra 126 μm.	217
Figura 3.65(b) Carretel com a fibra mostrada na parte (a) com recobrimento	
primário de acrilato. A parte superior do carretel apresenta corrugação na	
superfície do acrilato, indicativo de má curagem devido a velocidade de	
puxamento inadequada.	217
Figura 3.66(a) Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra casca/núcleo da	
figura 30 (a), mostrando a ótima circularidade.	218
Figura 3.66(b) Mesma fibra da figura anterior com o recobrimento de acrilato	
duro na superfície.	218
Figura 3.67 Perfil de concentração em %peso de Er ₂ O ₃ e Bi ₂ O ₃ concentrados	
somente no núcleo da fibra, a presença de Bi_2O_3 é para aumentar o índice de	
refração do núcleo em relação ao da casca e o Er_2O_3 é para amplificação por	
ser um íon ativo na região de 1500 nm.	219
Figura 3.68(a) Seção reta da fibra multimodo dopada com Érbio, radio do	
núcleo 35μm, radio da casca 125 μm.	221
Figura 3.68(b) Seção reta da fibra mono-modo dopada com Érbio, raio do	
núcleo 12 μm, raio da casca 125 μm.	221
Figura 3.69 Fluxo da potência relativa para a casca e o núcleo em função do	
parâmetro V. ²	222
Figura 3.70(a) Curva de atenuação para a fibra TeZnLiBiCsCl dopada com	
10000 ppm de íons de Tm ³⁺	223
Figura 3.70(b) Curva de atenuação para a fibra TeZnLiBiCsCl dopada com	
4000 ppm de íons de Er^{3+} .	224

Índice de Tabelas

Tabela 1.1(a) Quadrado dos elementos da matriz reduzida para transições do	
estado fundamental dos íons de Érbio pesquisados neste trabalho de tese.	20
Tabela 1.1(b) Quadrado dos elementos da matriz reduzida para transições do	
estado fundamental dos íons de Túlio pesquisados neste trabalho de tese.	21
Tabela 1.1(c) Quadrado dos elementos da matriz reduzida para transições do	
estado fundamental dos íons Hólmio pesquisados neste trabalho de tese.	22
Tabela 1.2 Elementos de matriz reduzida de $U^{(\lambda)}$ entre estados intermediários	
acoplados do íon Er^{3+} em LaF ₃ .	25
Tabela 1.3. Comparações entre as propriedades selecionadas para vidros	
teluritos, sílica, fluoretos e calcogenetos ³³ .	45
Tabela 1.4 Parâmetros de ajuste para a equação 1.65 em vários vidros ³³ .	48
Tabela 1.5 Valores de T_g , $T_x e T_x - T_g$ para os vidros teluritos ³³ .	50
Tabela 1.6 Valores de T_g , T_x , e $T_x - T_g$ para vidros teluritos dopados com	
íons de terras raras ³³ .	50
Tabela 1.7 Parâmetros de ajuste par a equação 1.69 para vários vidros ³³ .	54
Tabela 1.8 Parâmetros não radiativos típicos para diferentes matrizes	
vítreas ³³ .	56
Tabela 1.9 Dependência do tempo de vida da transição ${}^{3}I_{13/2} \rightarrow {}^{3}I_{15/2}$ dos três	
e-fold com a composição vítrea ⁴⁸	58
Tabela 1.10. Composição, cauda de Urbach e bandas do espalhamento	
Raman dos vidros estudados por Jha ⁴⁸ .	59
Tabela 1.11. Tempos de vida dos níveis superior e inferior dos íons de Tm ³⁺	
na presença de co-dopantes $Ho^{3+} e Tb^{3+60}$.	77
Tabela 1.12 Composição vítrea de Taylor et al ⁵⁷ .	79
Tabela 1.13 Tempos de vida calculados versus experimentais ⁵⁷ .	80
Tabela 1.14 Valores das temperaturas de transição vítrea T_g , cristalização T_x	
e fusão T_m do sistema vítreo (1-x)TeO ₂ -xLiCl com x = 30, 40, 50, 60 e 70	
mol%. ⁷⁷	82

Tabela 2.1 Análise espectrográfica do Er ₂ O ₃ , pureza de 99,999 %.Grão de	
325 mesh.	95
Tabela 2.2 Análise espectrográfica do Tm ₂ O ₃ , pureza de 99,999 %.Grão de	
325 mesh.	95
Tabela 2.3 Análise espectrográfica do Ho ₂ O ₃ , pureza de 99,999 %.Grão de	
325 mesh.	95
Tabela 2.4 Análise espectrográf. do CsCl. Pureza 99,999%.Grão de 4 mesh.	96
Tabela 2.5 Análise espectrográfica do carbonato de sódio. Pureza 99,999 %.	
Grão de 20 mesh.	96
Tabela 2.6 Análise espectrográfica do óxido de bismuto Bi2O3. Pureza	
99,9999%. Grão 30 mesh.	96
Tabela 2.7 Análise espectrográfica do ZnO. Pureza 99,999 %. Grão de 200	
mesh.	96
Tabela 2.8 Análise espectrográfica do óxido de Telúrio Te ₂ O. Pureza 99,999	
%. Grão de 100 mesh.	97
Tabela 2.9 Composições dos vidros do sistema TeZnNaBiCsCl, dopados com	
10000 ppm de Er_2O_3 .	97
Tabela 2.10 Composições dos vidros do sistema TeZnNaBiCsCl com	
diferentes concentrações de Bi_2O_3 dopados com 10000 ppm de Er_2O_3 .	98
Tabela 2.11 Composições dos vidros do sistema TeZnLiBiCsCl, dopados	
$com 10000 ppm de Er_2O_3.$	98
Tabela 2.12 Composições dos vidros do sistema TeZnLiBiCsCl com	
diferentes concentrações de Bi_2O_3 dopados com 10000 ppm de Er_2O_3 .	99
Tabela 2.13 Composição do vidro TeZnNa, dopados com 10 Kppm de Er_2O_3 .	99
Tabela 2.14 Equivalências entre Kppm e íons/cm ³ para os íons E^{3+} , Tm ³⁺ e	
Ho ³⁺ .	100
Tabela 3.1 Eventos térmicos, estabilidade térmica e número de Hruby (Hr)	
para o sistema TeZnLiBiCsCl ^{2,4} .	124
Tabela 3.2 "Softening Ponit" (Td), coeficiente de expansão térmica (α) e T _g	
para os sistemas vítreos TeZnLiBiCsCl- (a, b, c, d, e, f).	128

Tabela 3.3 Valores do "Softening point" (Td), coeficiente de expansão	
térmica (α) e T _g para os sistemas vítreos TeZnNaBiCsCl- (a, b, c, d, e, f).	129
Tabela 3.4 Parâmetros obtidos para as amostras dopadas com as	
concentrações mencionadas á temperatura ambiente com modo de aquisição	
fluorescente com faixa do vetor k de $1,09 - 10,52A^{-1}$.	140
Tabela 3.5 Índices de refração em função da concentração para os vidros	
TeZnLiBiCsCl - (a, b, c, d, e, f).	146
Tabela 3.6 Valores de E_0 , E_d e E_I , λ_c e n_c para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl	
– (a, b, c, d, e, f).	147
Tabela 3.7 Parâmetros de dispersão medidos para vidros do sistema	
(TeZnLiBiCsCl-Er) SiO ₂ e ZrF ₄ .	150
Tabela 3.8 Índices de refração linear para três comprimentos de onda para	
diversas concentrações de Bi ₂ O ₃ o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – (A, B, C,	
D, E, F, G) dopado com 10 kppm de Er_2O_3 .	151
Tabela 3.9 índices de refração versus concentração dos íons de Er ⁺³ , para o	
sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – d.	154
Tabela 3.10 Índice de refração em função da concentração dos íons de Er^{3+}	
para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl – d.	156
Tabela 3.11 Índices de refração em função da concentração de Tm_2O_3 e	
Ho ₂ O ₃ para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl(d) – Tm-Ho.	156
Tabela 3.12 Efeitos da concentração dos íons de Er ³⁺ no pico máximo da	
banda e na largura de banda, no sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – d.	158
Tabela 3.13 efeitos da concentração dos íons de Er ³⁺ no pico máximo da	
banda, no sistema vítreo TeZnNaBiCsCl – d.	159
Tabela 3.14 Tempos de vida em função da concentração dos de íons Er ³⁺ com	
bombeio em 980nm com 50mW. Para sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – d.	165
Tabela 3.15 Tempos de vida para os íons Er ³⁺ para o sistema vítreo	
TeZnNaBiCsCl – d, com bombeio em 980nm com 50mW.	166
Tabela 3.16 Tempos de vida obtidos em amostras vítreas do sistema	
TeZnNaBi sem a presença do composto CsCl nesta matriz vítrea. Tempos de	
vida em mseg e erros estimados em $\pm 10\%$.	170

Tabela 3.17 Medidas dos tempos de vida de amostras de vidro TeZnLiBiCsCl	
dopados com Tm ₂ O ₃ e com Tm ₂ O ₃ codopados com Ho ₂ O. Os resultados são	
dados em mseg e erros estimados em $\pm 10\%$.	171
Tabela 3.18 Efeito da concentração dos íons de Tm ³⁺ e Ho ³⁺ no pico máximo	
de emissão na largura de banda.	172
Tabela 3.19 Localização das bandas para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – d	
e 10Kppm de Er_2O_3 .	175
Tabela 3.20 Valores utilizados nos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt	
para o vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 10Kppm de Er_2O_3 .	176
Tabela 3.21 Forças de oscilador experimentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d como 10Kppm de Er ₂ O ₃ .	178
Tabela 3.22 Parâmetros de Judd-Ofelt calculados das transições da amostra	
do vidro TeZnLiBiCsCl – de dopado com íons de Er ³⁺ .	180
Tabela 3.23 Forças de oscilador experimentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 20Kppm de Er ₂ O ₃ .	180
Tabela 3.24 Forças de oscilador experimentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 30Kppm de Er ₂ O ₃ .	180
Tabela 3.25 Forças de oscilador expermentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopada com 40Kppm de Er ₂ O ₃ .	181
Tabela 3.26 Valores δ(RMS) para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – d dopado	
com íons de Er^{3+} .	181
Tabela 3.27 Probabilidades preditas para a emissão espontânea da radiação	
por dipolo elétrico A_{de} e dipolo magnético A_{dm} , além dos tempos de vida τ de	
ramificação, para o vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 10Kppm de Er ₂ O ₃ .	183
Tabela 3.28 Probabilidades preditas para a emissão espontânea da radiação	
por dipolo elétrico e dipolo magnético, além dos tempos de vida e da razão de	
ramificação, para o vidro TeZnLiBiCsCl – d dopadp com 20Kppm de Er_2O_3 .	184
Tabela 3.29 Probabilidades da emissão espontânea da radiação por dipolo	
elétrico e dipolo magnético, tempos de vida e da razão de ramificação, para o	
vidro TeZnLiBiCsCl–d dopado com 30Kppm de Er ₂ O ₃ .	185

Tabela 3.30 Probabilidades preditas para a emissão espontânea da radiação	
por dipolo elétrico e dipolo magnético, além dos tempos de vida e da razão de	
ramificação, para o vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 40Kppm de Er_2O_3 .	186
Tabela 3.31 Valores das eficiências quânticas calculadas dos valores dos	
tempos de vida teóricos dados pela teoria de Judd-Ofelt e valores	
experimentais medidos, para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl – d.	188
Tabela 3.32 Parâmetros de Judd-Ofelt encontrados para os íons de Tm ³⁺	
dopados em vidros TeZnLiBiCsCl – d.	189
Tabela 3.33 Forças de oscilador expermentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 2Kppm de Tm ₂ O ₃ .	190
Tabela 3.34 Forças de oscilador expermentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 5Kppm de íons de Tm ³⁺ .	190
Tabela 3.35 Forças de oscilador expermentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 10Kppm de íons de Tm ₂ O ₃ .	190
Tabela 3.36 Forças de oscilador expermentais e calculadas das transições da	
amostra do vidro TeZnLiBiCsCl – d dopado com 20Kppm de íons de Tm_2O_3 .	191
Tabela 3.37 Perdas de peso por unidade de área em (g/cm ²) para ataques	
químicos nos vidros TeO ₂ -ZnO-Li ₂ O-CsCl-Er ₂ O ₃ em diversos meios.	194
Tabela 3.38 Durabilidade química de alguns vidros comerciais expressa em	
g/cm^2 á temperatura de 90 ^{0}C ³⁸ .	194
Tabela 3.39 Parâmetros para fibras ópticas multimodo de vidros teluritos ⁴⁰ . λ	
= 1,5 μm	196
Tabela 3.40 Parâmetros para fibras ópticas multimodo de sílica ⁴⁰ . $\lambda = 1,3$	
μm.	196
Tabela 3.41 Parâmetros recomendados para fibras ópticas monomodo de	
vidros teluritos. ^{41,40}	197
Tabela 3.42 Valores do coeficiente de expansão térmica (α), transição vitrea	
(Tg), e o índice de refração (n) para o comprimento de onda de 1536mn da	
casca assim como do núcleo.	222

1 Capitulo I

1.1 Introdução Geral

As necessidades para sobrepujar as perdas introduzidas pelos sistemas de comunicações ópticas a grandes distâncias de maneira transparente por não haver envolvimento de processos elétricos, levou ao desenvolvimento de amplificadores ópticos. Dispositivos práticos foram desenvolvidos somente após ocorrer a fabricação de amplificadores ópticos, a fibra dopada com Érbio (EDFAs) na metade dos anos 80¹. Os EDFAs cobrem a largura de banda em torno das perdas mínimas das fibras ópticas de sílica em 1530 nm. Para explorar as muitas possibilidades da largura de banda disponível que pode ser transmitida sobre as fibras ópticas na região de baixas perdas de 1400 a 1630 nm, novos amplificadores ópticos, além do EDFAs, são necessários para cobrir toda a região

espectral. Amplificadores Raman, amplificadores paramétricos, amplificadores ópticos a semicondutor e amplificadores ópticos a fibra dopada com outras terras raras além do Érbio, são possíveis escolhas².

Entretanto, com o advento no campo das comunicações ópticas das técnicas de WDM e com a necessidade cada vez maior de grandes taxas internacionais das comunicações ópticas, houve necessidade de novas tecnologias para tal fim. Podemos evidenciar isto com um cálculo extremamente simples.

Considerando a largura de banda segundo a perspectiva dos fornecedores de equipamentos de comunicações ópticas, temos que observar a janela das comunicações ópticas, conforme ilustra a figura 1.1. Considerando uma atenuação de 1 dB/Km em fibras ópticas de sílica, vemos que temos uma janela de 750 nm, nesta região do espectro. Esta janela é limitada para menores comprimentos de onda do que 1550 nm, pelo espalhamento Rayleigh e à direita pelo espalhamento multifonons devido à ressonância da absorção em 9 µm da ligação Si-O.



Figura 1.1 Curva de atenuação típica de fibras ópticas de sílica.

Tendo isto em vista, supondo um canal utilizando toda esta janela $\Delta\lambda$ = 750 nm e λ =1550 nm e considerando v_o = 2 x 10¹⁴ Hz para pulsos ópticos gaussianos, conforme ilustra a figura 1.2, levando em conta a conhecida relação ou produto $\Delta v \Delta \tau = 0,44$, para $\Delta v = 10^{14}$ Hz implica que $\Delta \tau = 4,4$ fseg ou pulsos separados por 10 fseg.

Isto implica que por uma única fibra óptica teríamos a capacidade total de $10^{14} = 100$ Tbits/seg, ou um sistema WDM com a mesma capacidade total.

Na realidade os amplificadores ópticos de sílica apresentam hoje em dia $\Delta \lambda = 30$ nm, o que significa que estamos utilizando somente 39/750 = 4% da capacidade total de um sistema de fibra óptica de sílica.



Figura 1.2 Dois pulsos separados por 10 fseg para comunicações ópticas a taxas de Tbits/seg, para atingir a demanda mundial.

Tomando por base este valor, o mundo necessita urgentemente cada vez mais de maiores larguras de banda devido à implantação de sistemas DWDM.

Para melhorar este problema, vamos considerar a utilização de somente amplificadores ópticos com largura de banda de 150 nm ou 20% da capacidade total de 750 nm, significando que a capacidade total do sistema, fazendo os cálculos acima será de 20 Tbits/seg.

Para sermos mais modestos, consideraríamos utilizar somente 10 Tbits/seg, sendo que no horizonte próximo temos no mundo 50 Mbits por assinante.

Sabe-se que hoje em dia existem em torno de 200 milhões de computadores no mundo (nos USA existem em torno de 60 milhões) e como um assinante trabalhando 1 hora/dia na internet equivale a 1/20 como taxa de ocupação, vemos que as necessidades totais de todo o mundo giraria em torno de 500 Tbits/seg. Temos que levar em conta outros limites, como exemplo, USA hoje dia existem por nos em 60/250 computadores/população, o que equivale na realidade a 1400 de assinantes da internet, equivalendo um aumento da ordem de 7 vezes, tendo então uma demanda de 3500 Tbs/seg. Isto significa que 175 fibras ópticas com a capacidade de 20 Tbits/seg resolveriam a demanda mundial. Lembrando que a demanda aumenta com os seguintes fatores:

TV acopladas a internet

Telefones celulares acoplados à internet

Então parece que a uma taxa de Tbits/seg não existe limitação para os fornecedores, isto significando que 175 cabos de fibras ópticas agüentam a demanda do mundo com uma taxa de crescimento de 10 vezes 3500 Tbits/seg.

Em vista de todos estes fatos e levando em consideração que os atuais amplificadores ópticos à base de sílica não alcança estes números, temos que tomar em conta a tarefa relacionada com a pesquisa de encontrar materiais vítreos que substituam as atuais fibras à base de vidro de sílica, que tenham a possibilidade de puxamento de fibras ópticas além do fato de apresentar altas solubilidades a íons de terras raras.

Uma tarefa secundária seria relacionada à capcidade de fabricação de guias de onda de curtos comprimentos que apresentem a possibilidade de sofrerem altas concentrações de íons de terras raras sem apresentar problemas inerentes a esta alta concentração.

Diversos sistemas vítreos vêm competindo nesta área, como vidros fluoretos, vidros calcogenetos e vidros fosfatos. Todos apresentam vantagens e também grandes desvantagens. Por exemplo, o mais sério competidor nesta área é o sistema de vidros fluoretos, mas que sofrem o sério problema de serem vidros higroscópicos. Vidros calcogenetos são difíceis de serem preparados e vidros fosfatos não agüentam altas concentrações de terras raras sem apresentarem problemas. Então, somente restam como os materiais com maior potencialidade, os vidros teluritos.

Relacionado com os amplificadores de fibra óptica dopadas com terras raras, uma fibra óptica de vidro telurito, dopada com Érbio poderia cobrir muito bem a banda (C + L) que vai de 1520 a 1630 nm, enquanto que amplificadores ópticos fibra dopada com Túlio (TDFAs) cobrem a região S que vai de 1420 a 1530 nm.

Outros tipos de amplificadores ópticos, mencionados acima podem operar em qualquer banda, dependendo dos parâmetros dos mesmos, tais como comprimento de onda de bombeio (para Raman) e comprimento de onda da dispersão mínima (para amplificador paramétrico óptico). A figura 1.3 mostra as perdas em função do comprimento de onda para dois diferentes tipos de fibras ópticas disponíveis no mercado. Podemos notar que perdas menores que 0,3 dB/Km podem ser atingidas sobre uma ampla faixa de comprimentos de onda, varrendo de 1400 nm a 1630 nm, permitindo assim sua exploração em sistemas de transmissão ultra-densos com multi Tbits/seg em sistemas WDM.



Figura 1.3 Espectro típico de perdas para dois diferentes tipos de fibras ópticas. SMF – Fibra óptica comercial com banda de OH⁻. "All wave fiber" – Fibra óptica especial livre de banda de OH⁻. S – banda S (1470 nm), C – banda C (1520 nm) e L - banda L (1630 nm).¹

A figura 1.4 mostra um sistema de amplificação óptico cobrindo as bandas S-C-L. Podese utilizar um sistema semelhante, em que cada fibra óptica de vidros diferentes do da sílica dopados com íons de Nb³⁺, Tm^{3+} e Er^{3+} , respectivamente, poderia levar a um recorde de 10 Tb/seg na transmissão².


Figura 1.4 Descrição pictórica de um sistema de amplificação com bandas triplas².

Tendo em mente estes fatos, a motivação deste trabalho foi o de estudar os efeitos dos íons de Er³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺ em vidros teluritos das famílias TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃-CsCl e TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃-CsCl, caracterizar todas as suas propriedades fundamentais no campo da ciência dos vidros e estudar alguns métodos de fabricação de fibras ópticas com estes dois sistemas vítreos dopados com as terras raras mencionadas acima.

Fundamentalmente, isto está vinculado com o fato de que estes dois sistemas vítreos apresentam potencialidades muito altas para aplicações em amplificadores com grande largura de banda na região de 1550 nm.

Além disso, conhecendo-se as transições e os respectivos comprimentos de onda obtidos a partir das medidas de absorção óptica, para amostras dos dois tipos de vidros estudados, utilizando-se os elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ para íons de Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho³⁺, extraídos da literatura, montou-se os sistemas de equações para a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt.

Com estes parâmetros, foram calculadas as forças de osciladores e comparadas com as forças de osciladores experimentais. Foram a seguir determinadas as probabilidades de transições e conseqüentemente avaliar os tempos de vida, os quais foram comparados com os respectivos valores experimentais.

Realizou-se além disso um estudo da transferência de energia entre os íons $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, comparando estes resultados com os ilustrados na literatura.

Este trabalho de tese está em capítulos, onde no capítulo 1, procuramos ilustrar a parte teórica relacionada com as transições mais importantes destas terras raras, notadamente a

teoria de Judd-Ofelt, a historia da dopagem de íons de terras raras em vidros teluritos, além da parte relacionada com a estrutura dos mesmos vidros.

No capítulo 2, descrevemos as partes relacionadas com a experiência de fabricação dos vidros desenvolvidos neste trabalho de tese e os métodos de puxamento de fibras ópticas. Também damos informações sobres os métodos de caracterização utilizados na mesma.

No capítulo 3, descrevemos os resultados e as discussões pertinentes tanto a fabricação dos vidros, a caracterização de suas propriedades físico-quimicas e a fabricação de fibras ópticas.

No capítulo 4, descrevemos as conclusões extraídas deste trabalho de tese, e finalmente no capítulo 5 descrevemos em alguns apêndices algumas teorias utilizadas para o trabalho de tese.

1.2 Íons de Terras Raras em Matrizes Vítreas e Transições para a Amplificação Óptica.

1.2.1 Introdução.

O presente capítulo apresenta de forma sucinta as principais propriedades das terras raras estudadas neste trabalho de tese, especialmente o Érbio, a teoria de Judd-Ofelt, assim como uma recapitulação básica sobre a estrutura dos vidros teluritos.

Para se conhecer as propriedades espectroscópicas das terras raras dopadas em matrizes vítreas, em um primeiro estágio é necessário predizer as características dos amplificadores e fibras ópticas dopadas com íons de terras raras.

As características dos dispositivos ópticos baseados em materiais dopados com íons de terras raras são determinadas pelas propriedades ópticas das combinações material-íon terra rara. Se pudermos obter informação relevante das propriedades ópticas destas combinações, será possível predizer com precisão a performance de tal dispositivo como lasers e amplificadores.

O objetivo deste capítulo é fornecer uma introdução básica para vidros dopados com íons de terras raras. A teoria de Judd-Ofelt é introduzida, iniciando com uma explicação muito simples da estrutura eletrônica de íons de terras raras isolados em materiais³.

Esta teoria é poderosa e importante de tal modo que possa ser utilizada para obter secções retas estimulada para a transição laser, dar uma perspectiva para novas transições laser e acessar transições parasíticas. Isto nos permite assegurar a possibilidade de se obter nova matriz laser e entender as limitações nas performances impostas em meios ativos. Além disso, descreveremos os processos que influenciam a eficiência quântica do dispositivo dopado com terra rara e as concentrações de dopagem dos íons de terras raras em vidros.

A absorção e a emissão devido às transições 4f – 4f homogeneamente ou inomogeneamente são alargadas em vidros. O efeito da largura de banda espectral alargada, não somente determina a largura de banda do amplificador, mas também afeta outras características do ganho, tais como saturação do ganho e "crosstalk" do sinal para sinais com multicanais. As bases do alargamento espectral serão descritas aqui, principalmente em termos da espectroscopia.

1.2.2 A Configuração dos Estados 4f em Materiais Condensados.

As terras raras consistem de 14 elementos do Cério (número atômico Z = 58) ao Lu (Z = 71) da tabela periódica³. Na matéria condensada o estado trivalente (3+) é o mais estável dos íons de terras raras e muitos dispositivos ópticos utilizam os íons trivalentes. A configuração eletrônica de uma terra rara trivalente é dada por⁴:

$$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}3d^{10}4s^{2}4p^{6}4d^{10}4f^{N}5s^{2}5p^{6} \qquad N = 1,...,14.$$

Uma Hamiltoniana pode ser escrita para um íon de terra rara individual e decomposta como:

$$H = H_o + H_{SO} + V_{crist}$$
 1.1

onde H_o é a Hamiltoniana dos elétrons 4f na terra rara considerando a interação eletrostática a qual é dada pela equação:

$$H_{o} = -\sum_{i} \frac{\hbar^{2} \Delta^{2}_{i}}{2m} - \sum_{i=1} \frac{ze^{2}}{r_{i}} + \sum_{i=1} \frac{e^{2}}{r_{ij}}$$
(1.2)

H_{SO} é a interação spin-órbita dada por:

$$H_{SO} = \lambda(S, L)L.S \tag{1.3}$$

e V_{crist} é a energia potencial devido ao campo cristalino em torno da terra rara. O número de elétrons em um íon é assumido ser N. A aproximação padrão para H_o é empregar uma aproximação de campo central na qual cada elétron é assumido mover-se independentemente em um potencial de simetria esférica formado pelo núcleo e o potencial médio de todos os outros elétrons.

As soluções para este problema podem então ser fatoradas no produto de uma função radial e angular. Enquanto a função radial depende dos detalhes do potencial, a simetria esférica assegura que a componente angular é idêntica ao do átomo de Hidrogênio e pode ser expressa como harmônicos esféricos. As soluções do problema do campo central são produtos de estados de um elétron que são anti-simétricos sob a troca de um par de elétrons, como requerido pelo princípio de exclusão de Pauli.

Como estas soluções são construídas dos estados hidrogênicos, o momento angular orbital total L e o spin total S são " bons" números quânticos (isto é, autovalores exatos da Hamiltoniana). L e S são as somas vetoriais dos números quânticos orbital e de spin para todos os elétrons 4f no íon. Cada elétron 4f conta com um número quântico orbital de 3 e um número quântico de spin de ½. O momento angular orbital total é especificado pelas letras S, P, D, F, G, H, I, J, K,... para representar L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,..., respectivamente. Cada estado 4f^N desdobra em vários estados ^{2S+1}L devido à interação colombiana entre os elétrons 4f. O acoplamento Russell-Saunders é utilizado para os estados das terras raras. Neste esquema L e S são vetorialmente adicionados para formar o momentum angular total J e os estados são nomeados como ^{2S+1}L_j.

Os números quânticos (L, S, J e M que é o número quântico zenital de J):

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, |L - S| + 2, ..., L + S, \qquad M = -J, -J + 1, -J + 2, ..., J)$$

definem os termos da configuração, como está ilustrado na figura 1.5⁵. Por outro lado, cada estado ^{2S+1}L é desdobrado em vários estados J pela interação spin-órbita, como é mostrado na mesma figura.

Quando é considerada a interação spin-órbita, L e S não são bons números quânticos, mas J e M são bons números quânticos. Neste caso, o estado eletrônico é expressado por uma combinação linear de estados Russell-Saunders com os mesmos valores de J e M como segue:

$$\left|4f^{N}[\alpha SL]J\right\rangle = \sum_{\alpha \cdot S \cdot L} \alpha_{\cdot J}\left(\alpha SL; \alpha \cdot S \cdot L\right) \left|4f^{N}\alpha \cdot S \cdot LJ\right\rangle$$
(1.4)



Figura 1.5 Diagrama dos níveis de energia de terras raras em matrizes ilustrando a hierarquia do desdobramento dos níveis resultantes de várias interações³.

Onde α é o número quântico que distingue os estados ${}^{2S+1}L_J$ com os mesmos números S, L e J. Os números quânticos com parênteses não são bons números quânticos. Os números reais α , S e L no lado esquerdo indicam os números quânticos α , S e L dos estados Russell-Saunders que mais contribuem para formar o estado eletrônico.

Quando a interação spin-órbita H_{SO} é considerada, J é um bom número quântico e o estado eletrônico é identificado pelo J. Os estados de energia 4f dos íons de terras raras trivalentes são indicados pela figura. Quando a energia potencial $V_{crist.}$ apresenta simetria esférica, o estado ^{2S+1}L_J degenera na multiplicidade 2J + 1. Entretanto, esta degenerescência é desdobrada pelo campo externo com baixa simetria.

Assumimos aqui que a concentração da terra rara é suficientemente baixa e a interação entre as terras raras pode ser ignorada.Embora o elétron 4f da terra rara é influenciado pelo campo elétrico formado pelos íons vizinhos, denominado de campo cristalino (V_{cris}), tão bem quanto pelas interações Colombianas no íon, quase mantém seus próprios estados eletrônicos no estado do íon livre. Isto é devido que o espalhamento do orbital 4f é quase metade daquele dos orbitais 5s e 5p e os elétrons 4f são eletrostaticamente blindados pelos elétrons 5s e 5p do campo elétrico externo, conforme indica a figura 1.6.



Figura 1.6 Blindagem dos estados 4f pelos orbitais 5s, 5p e 6s⁶.

Consideraremos agora cargas pontuais com carga elétrica Q_i como o núcleo dos íons na posição R_i (i = 1, 2, ...). Então a energia potencial para o elétron devido ao campo cristalino formado pelas cargas pontuais é dada por:

$$V_{crist} = \sum_{i} \sum_{j} \frac{-eQ}{\left|r_{i} - R_{j}\right|}$$
(1.5)

Por outro lado, quando R_j é expressado pelas coordenadas (R_j, θ_j, ϕ_j) o ângulo formado por r_i e R_j é Θ_{ij} , o campo cristalino é expresso por:

$$\frac{1}{\left|r_{i}-R_{j}\right|} = \sum_{i} \sum_{t,p} r^{t}{}_{i}A_{tp}C^{t}{}_{p}\left(\theta_{i},\varphi_{i}\right) = \sum_{t,p} A_{tp}D^{(t)}{}_{p}$$
(1.6)

onde 1/ $|r_i-R_j|$ é expandida usando os polinômios de Legendre $P_k(\cos\Theta_{ij})$ como:

$$\frac{1}{\left|r_{i}-R_{j}\right|} = \sum_{k=0}^{k} \frac{1}{R_{j}} \left(\frac{r_{i}}{R_{j}}\right)^{k} P_{k}\left(\cos\Theta_{ij}\right)$$
(1.7)

$$P_{k}\left(\cos\Theta_{ij}\right) = \frac{4\pi}{\left(2k+1\right)} \sum_{m=-h} Y_{km}\left(\theta_{i},\varphi_{j}\right) Y^{*}_{km}\left(\theta_{j},\varphi_{i}\right)$$
(1.8)

onde:

$$C^{(t)}{}_{p}\left(\theta_{i},\varphi_{i}\right) = \left(\frac{4\pi}{\left(2k+1\right)}\right)^{1/2} Y_{tp}\left(\theta_{i},\varphi_{i}\right)$$

$$(1.9)$$

$$A_{tp} = \left(\frac{4\pi}{(2k+1)}\right)^{1/2} \sum_{j} \frac{-eQ}{R_{j}^{(t+1)}} Y^{*}{}_{tp}(\theta_{i},\varphi_{i})$$
(1.10)

$$D^{(t)}{}_{p} = \sum_{i} r_{i}^{t} C_{p}^{(t)} (\theta_{i}, \varphi_{i})$$

onde $Y_{km}(\theta_i, \phi_i)$ é uma função esférica.

Quando a intensidade de V_{crist} é muito menor do que H_o e H_{SO} , V_{crist} pode ser repartido via a teoria da perturbação. Entretanto, se o campo cristalino for levado em conta, J não é mais um bom número quântico e o estado eletrônico é identificado pela expressão irredutível do grupo pontual. O estado eletrônico que degenera em (2J+1) múltiplos no íon em estado livre é desdobrado como mostra a figura 1.5 e o nível desdobrado é chamado nível Stark. Em cristais ou vidros, o estado eletrônico 4f das terras raras é desdobrado nos níveis Stark devido ao campo cristalino dos ânions da matriz.

1.2.3 A Teoria de Judd-Ofelt para Determinar Transições Eletrônicas.

O conhecimento das intensidades das transições 4f-4f e as secções retas de absorção e emissão é o primeiro passo na investigação das performances de fibras lasers dopadas com íons de terras raras e amplificadores.

As intensidades espectrais das transições 4f-4f dos íons de terras raras podem ser obtidas usando a teoria de Judd-Ofelt^{6,7}. Como em todos os artigos analisados por nós este tema não é mostrado em detalhes, mas à guisa de informação, iremos explicá-lo em mais detalhes aqui, fazendo uso da Ref.⁸.

1.2.4 A Teoria de Judd-Ofelt.

A intensidade do oscilador P de uma componente da transição do dipolo elétrico do estado fundamental | A> ao estado excitado | B> é dado por:

$$P = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \left\langle A \left| D^{(1)}_{q} \right| \mathbf{B} \right\rangle \right|^2$$
(1.11)

onde m é a massa do elétron, h a constante de Planck, c a velocidade da luz, σ a energia da transição em cm⁻¹ e χ é a correção do campo de Lorentz para o índice de refração do

meio. Os elementos de matriz do operador de dipolo elétrico desaparecem entre estados de mesma paridade e, assim, de estados surgindo da mesma configuração.

Na aproximação do íon livre, os estados da configuração $4f^N$ são tomados como combinações lineares dos estados acoplados de Russel-Saunders $|f^N\alpha SLJ\rangle$:

$$\left| f^{N} \alpha [SL] J \right\rangle = \sum_{\alpha, S, L} C_{\alpha SL} \left| f^{N} \alpha SL J \right\rangle$$
(1.12)

onde $C_{\alpha SL}$ são coeficientes de acoplamento transformando os estados de Russel-Saunders em estados intermediários acoplados. O símbolo J é o momento angular total que é um bom número quântico, enquanto S e L são os números quânticos de spin e orbital, respectivamente.

O símbolo α inclui todos os outros números quânticos necessários para especificar os dados. Neste estado intermediário acoplado, os números quânticos S e L, embora convenientes para os objetivos de classificação, não são bons e são colocados entre parênteses. Para salvar espaço, a função de onda definida em (1.12) freqüentemente será escrita como: $|f^N \Psi J\rangle$.

A matriz do operador dipolo elétrico, então desaparece entre estes estados. Para forçar a transição do dipolo elétrico, é necessário misturar outra configuração com paridade oposta na configuração 4f^N. Tal mistura deve ser acompanhada pelos termos da paridade ímpar da expansão do potencial do campo cristalino:

$$V_{crist} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \quad com \ p \ impar \tag{1.13}$$

Considerando o campo cristalino como uma perturbação de primeira ordem e mistura nos estados de maiores energias com configuração de paridade oposta $|n|\alpha"[S"L"]J"M" >$ (que deverá ser escrito como $|\Psi">$, escreveremos |A> e |B> como:

$$|A\rangle = |f^{N}\psi JM\rangle + \sum_{k} \frac{\langle \psi^{"} | \langle f^{N}\psi JM | V_{crist} | \psi^{"} \rangle}{E(4f^{N}J) - E(\psi^{"})}$$
(1.14)
$$|B\rangle = |f^{N}\psi^{"}J^{"}M^{"}\rangle + \sum_{k} \frac{\langle \psi^{"} | \langle f^{N}\psi^{"}J^{"}M^{"} | V_{crist} | \psi^{"} \rangle}{E(4f^{N}J^{"}) - E(\psi^{"})}$$
(1.15)

onde k tolera todos os números quânticos da configuração excitada. Então a intensidade do dipolo D = $e^2 < A |D^{(1)}_{q}|B^2$ da transição de $|A^2|$ para $|B^2|$ é:

$$D = \left[e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left\{ \frac{\left\langle f^{N} \psi JM \left| D^{(1)}_{q} \right| \psi^{"} \right\rangle \left\langle \psi^{"} \left| D^{(t)}_{q} \right| f^{N} \psi^{"} J^{\cdot} M^{\cdot} \right\rangle}{E(4f^{N}J^{\cdot}) - E(\psi^{"})} + \frac{\left\langle f^{N} \psi JM \left| D^{(1)}_{q} \right| \psi^{"} \right\rangle \left\langle \psi^{"} \left| D^{(1)}_{q} \right| f^{N} \psi^{"} J^{\cdot} M^{\cdot} \right\rangle}{E(4f^{N}J) - E(\psi^{"})} \right\} \right]^{2}$$
(1.16)

O problema agora é reduzir esta expressão de perturbação a uma forma utilizável. Consideraremos inicialmente somente a primeira metade da equação (1.16). O tratamento da segunda metade é análogo.

Podemos expressar os operadores $D_q^{(1)}$ e $D_q^{(t)}$ como $\Sigma_i r_i (C_q^{(1)})_i$ e $\Sigma_i r_i^t (C_p^{(t)})_i$, respectivamente e tomar sua integral radial. A expressão torna-se então:

$$e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left\langle f^{N} \psi JM \left| \sum_{i} (C^{(1)}{}_{q})_{i} \right| \psi^{"} \right\rangle \left\langle \psi^{"} \left| \sum_{i} (C^{(t)}{}_{q})_{i} \right| f^{N} \psi^{\cdot} J^{\cdot} M^{\cdot} \right\rangle \times \left\langle 4f \left| r \right| nl \right\rangle \left\langle nl \left| r^{t} \right| 4f \right\rangle \left[E \left(4f^{N} J^{\cdot} \right) - E \left(\psi^{"} \right) \right]^{-1}$$
(1.17)

onde <nl $| r^k |$ n'l'> é uma abreviação para:

$$\int_{0}^{\infty} R(nl)r^{k}R(n^{l}l)dr \qquad (1.18)$$

onde R/r é a parte radial da função de onda apropriada.

Nestas equações $C^{(k)}$ são tensores irredutíveis, definidos por Racah, os quais transformam-se como harmônicos esféricos tendo componentes:

$$C^{(k)}_{q} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{kq}$$
(1.19)

onde Y_{kq} é um harmônico esférico de ordem k.

 $C^{(o)}$ então tem somente um componente: $C^{(o)}_{0} = (4\pi)^{1/2} Y_{00} = 1$ que é um escalar.

O vetor posição r é um tensor de ordem 1 e deve então estar relacionado a $C^{(1)}$ como:

$$r = rC^{(1)}$$
(1.20)

tendo componentes:

$$r_{+1} = rC^{(1)}_{1} = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{11} = -(2)^{-1/2} (x + iy)$$
(1.21*a*)

$$r_o = rC^{(1)}_{\ o} = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10} = z \tag{1.21b}$$

$$r_{-1} = rC^{(1)}_{-1} = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1-1} = (2)^{1/2} (x - iy)$$
(1.21c)

O momento do operador de dipolo elétrico P é a soma sobre todos os elétrons dos vetores posições destes elétrons:

$$P = -e\sum_{i} r_{i} = -e\sum_{i} r_{i} \left(C^{(1)}\right)_{i}$$
(1.22)

e é escrito $-eD^{(1)}$ com componentes $-eD^{(1)}_{q}$ onde $q = 0, \pm 1$.

Outro operador que encontraremos mais tarde é o operador do campo cristalino V_{crist} que em geral é de ordem t:

$$V_{crist} = \sum_{t,p} A_{tp} \sum_{i} r_i (C^{(t)}{}_p)_i$$
(1.23)

e é escrito $\Sigma_{t,p}A_{tp}D_{p}^{(t)}$, onde A_{tp} são os parâmetros do campo cristalino.

Um modo de simplificar esta expressão é utilizar um conhecido procedimento denominado encerramento⁶. Se a energia da configuração perturbada é invariante com respeito a α ", S", L" e M", a seguinte equação deveria ser exata:

$$\sum_{\alpha \in S \subseteq L^{\circ}J \subseteq M^{\circ}} \left\langle f^{N} \psi JM \left| \sum_{i} \left(C^{(1)}_{q} \right)_{i} \right| \psi^{*} \right\rangle \left\langle \psi^{*} \left| \sum_{i} \left(C^{(t)}_{q} \right)_{i} \right| f^{N} \psi^{*} J^{*} M^{*} \right\rangle$$

$$= (-1)^{p+q+1} \left[\lambda \left(\frac{1}{q} - \frac{\lambda}{p-q} \right)_{p} \right) \left\langle f^{N} \psi JM \left| \sum_{i} \left(\left(C^{(1)}_{q} C^{t} p \right)^{(\lambda)}_{-p-q} \right)_{i} \right| f^{N} \psi^{*} J^{*} M^{*} \right\rangle$$

$$(1.24)$$

Foi introduzida a abreviação [k] = (2k+1). O operador combinado:

deve então ser simplificado posteriormente e a equação (1.24) torna-se:

$$(-1)^{p+q}(-1)^{f+l}[\lambda][f][l \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ f & f & l \end{pmatrix} \times \\ \times \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \langle l \| C^{(t)} \| f \rangle \langle f^N \psi JM \| U^{(\lambda)}{}_{-p-q} \| f^N \psi JM \rangle$$
(1.26)

 $U^{(\lambda)} = \Sigma u^{(\lambda)}_{i}$, onde $u^{(\lambda)}_{i}$ é definida por:

$$\langle nl \| u(l) \| n^{\prime}l^{\prime} \rangle = \delta(nn^{\prime})\delta(ll^{\prime})$$

e coopera no interior da configuração. Judd fez a hipótese que as energias das configurações excitadas são independentes de todos os números quânticos exceto n e l; isto é, as configurações excitadas são completamente degeneradas. Isto significa admitir um fraco link na teoria. Entretanto, a simplificação final provavelmente será menos justificada. Isto envolve equações $E(4f^N) - E(\Psi^n) e E(4f^NJ^n) - E(\Psi^n) e trocá-las por um denominador de energia médio <math>\Delta E(\Psi^n)$.

Isto claramente é uma má aproximação para certas terras raras onde a energia, digamos, da configuração $4f^{N-1}5d$ não é muito maior do que a das transições que estão sendo consideradas, isto é J – J[.] Entretanto, isso não resulta em uma simplificação significante. No procedimento prévio (equações (1.16) e (1.18)) são aplicadas para ambas as metades da equação (1.15), o resultado para cada metade diferirá somente no símbolo 3 – j. Devido à relação de simetria ⁶:

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -q-p & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix}$$
(1.27)

as duas metades são iguais se λ for par e cancelam-se se λ for ímpar. Assim, pela introdução de um denominador de energia média podemos remover todos os termos ímpares. O símbolo 6 – j restringe l a valores menores ou iguais a 6. Finalmente, obtemos:

$$D = \left[e \sum_{p,t,\lambda par} (-1)^{p+q} A_{tp} \left[\lambda \right] \Xi(t,\lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^{N} \psi J M \| U^{(\lambda)}{}_{-p-q} \| f^{N} \psi J M^{N} \rangle \right]^{2} (1.28)$$

onde

$$\Xi(t,\lambda) = 2\sum_{l} (-1)^{f+l} [f] [l] \begin{cases} 1 & t & \lambda \\ f & l & f \end{cases} \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \\ \langle l \| C^{(t)} \| f \rangle \langle {}^{4} f \| r \| n l \rangle \langle n l \| r^{t} \| {}^{4} f \rangle \Delta E(\psi^{n})^{-1}$$
(1.29)

e há uma somatória implícita sobre n e l para toda configuração desejada para a mistura. O elemento de matriz na equação (1.28) pode agora ser reduzido e a expressão resultante para D inserida na equação (1.11) dá:

$$P_{E.D.} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \left[\sum_{p,t,\lambda par} (-1)^{p+q} [\lambda] A_{p} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & J^{\cdot} \\ -M & -p-q & M^{\cdot} \end{pmatrix} \times \Xi(t,\lambda) \langle f^N \Psi J \| U^{\lambda} \| f^N \psi^{\cdot} J^{\cdot} \rangle \right]^2$$

$$(1.30)$$

Esta expressão representa a intensidade do oscilador de uma componente da transição do dipolo elétrico.

Na forma da equação (1.30) acima a teoria está agora equipada a tratar com transições entre os níveis Stark individuais, cujas funções de onda geralmente são combinações lineares dos estados [$f^N\alpha$ [SL] | JM>.

Entretanto, na solução, tais transições não podem ser distinguidas e é conveniente utilizar a soma de todos os níveis Stark do estado estacionário (assumindo que todos são igualmente populados). Ao mesmo tempo, podemos determinar a soma das componentes $D_q^{(1)}$ e das componentes $D_p^{(1)}$, que são mais apropriadas para meios isotrópicos leves. Os símbolos 3-j na equação (1.30) acima, desaparecem e assim são trocados pelo fator: 3-1(2J+1)-1(2t+1)-1. Finalmente, a intensidade do oscilador da transição de um dipolo elétrico é dada por:

$$P_{E.D.} = \sum_{\lambda=2,4,6} \alpha \zeta_{\lambda} \left\langle f^{N} \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^{N} \alpha^{\cdot} [S \cdot L^{\cdot}] J^{\cdot} \right\rangle^{2} (2J+1)^{-1}$$
(1.31)

onde:

$$\zeta_{\lambda} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc\sigma}{h} \right] [\lambda] \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 \Xi^2 (t,\lambda) (2J+1)^{-1}$$
(1.32)

Muitos pesquisadores utilizam uma notação alternativa para trabalhos envolvendo espectros de íons em cristais isotrópicos. Devido ao fato de que a correção do índice de refração χ varia com o comprimento de onda, não é incorporado nos parâmetros de Judd-Ofelt, mas deixados explicitamente fora do sinal da somatória. Neste caso,

$$P_{E.D.} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc\sigma}{h} \right] \sigma \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha^{\cdot} [S^{\cdot}L^{\cdot}] J^{\cdot} \right\rangle^2 (2J+1)^{-1} \quad (1.33)$$

onde

$$\Omega_{\lambda} = \left[\lambda\right] \sum_{p,t} \left| A_{tp} \right|^2 \Xi^2(t,\lambda) (2J+1)^{-1}$$
(1.34)

Esta é a bem conhecida expressão da intensidade do oscilador da transição de um dipolo elétrico.

A quantidade análoga à intensidade do oscilador normalmente utilizada no espectro de emissão é o coeficiente de emissão espontâneo, $A_{E.D.}$ dado por:

$$A_{E.D.} = \chi \left[\frac{64\pi^4 e^2}{3h} \right] \sigma^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha^2 [S^2 L] J^2 \right\rangle^2 (2J+1)^{-1} \quad (1.35)$$

onde Ω_{λ} é definida na equação (1.34). Não deve ser feita distinção entre os valores de Ω_{λ} medidos por meio do espectro de absorção e os medidos pelo espectro de emissão. Deve ser usada a convenção espectroscópica normal quando discutimos transições individuais: as setas conectando estados vão da direita para a esquerda para a absorção e da esquerda para a direita para a emissão.

O elemento de matriz reduzido $\langle f^{N}\alpha[SL]J | | U^{(\lambda)} | | f^{N}\alpha[SL]J | 2$, freqüentemente escrito como $\Gamma^{(\lambda)}$ para as transições dos íons de terras raras são dadas em⁷.

As tabelas 1.1(a), (b) e (c), ilustram os elementos de matriz reduzida para as terras raras utilizadas neste trabalho de tese⁸⁻¹⁴.

$\mathrm{Er}^{3+4}\mathrm{I}_{15/2}$	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
⁴ I _{13/2}	0,020	0,117	1,432
⁴ I _{11/2}	0,028	0	0,395
⁴ I _{9/2}	0	0,173	0,010
⁴ F _{9/2}	0	0,535	0,462
${}^{4}S_{3/2}$	0	0	0,221
$^{2}H_{11/2}$	0,713	0,413	0,093
${}^{4}F_{7/2}$	0	0,147	0,627
${}^{4}F_{5/2}$	0	0	0,223
${}^{4}F_{3/2}$	0	0	0,127
$^{2}G_{9/2}$	0	0,019	0,226

Tabela 1.1(a) Quadrado dos elementos da matriz reduzida para transições do estado fundamental dos íons de Érbio pesquisados neste trabalho de tese.

${}^{4}G_{11/2}$	0,918	0,526	0,117
${}^{4}G_{9/2}$	0	0,242	0,124
${}^{2}K_{15/2}$	0,022	0,004	0,076
$^{2}G_{7/2}$	0	0,017	0,116
² P _{3/2}	0	0	0,017
${}^{2}K_{13/2}$	0,003	0,003	0,015
${}^{4}G_{5/2}$	0	0	0,003
${}^{4}G_{7/2}$	0	0,033	0,003
⁴ D _{7/2}	0	0,892	0,029
$^{2}L_{17/2}$	0,005	0,066	0,033

Tabela 1.1(b) Quadrado dos elementos da matriz reduzida para transições do estado fundamental dos íons de Túlio pesquisados neste trabalho de tese.

$Tm^{3+}(^{3}H_{6})$	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
${}^{3}F_{4}$	0,537	0,726	0,238
³ H ₅	0,107	0,231	0,638
³ H ₄	0,237	0,109	0,595
$^{3}F_{3}$	0	0,316	0,841
$^{3}F_{2}$	0	0	0,258
$^{1}G_{4}$	0,048	0,075	0,013
$^{1}D_{2}$	0	0,316	0,093
${}^{1}I_{6}$	0,011	0,039	0,013
$^{3}P_{0}$	0	0	0,076
${}^{3}P_{1}$	0	0	0,124
${}^{3}P_{2}$	0	0,265	0,022

$Ho^{3+}({}^{5}I_{8})$	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
⁵ I ₇	0,025	0,134	1,522
⁵ I ₆	0,008	0,039	0,692
⁵ I ₅	0	0,010	0,094
⁵ I ₄	0	0	0,008
⁵ F ₅	0	0,425	0,569
${}^{5}S_{2}$	0	0	0,227
⁵ F ₄	0	0,239	0,707
⁵ F ₃	0	0	0,346
${}^{5}F_{2}$	0	0	0,192
⁵ K ₈	0,021	0,033	0,158
${}^{5}G_{6}$	1,520	0,841	0,141
⁵ G ₅	0	0,534	0
${}^{5}G_{4}$	0	0,031	0,036
³ K ₇	0,006	0,005	0,034
³ H ₅	0	0,079	0,161
³ H ₆	0,215	0,118	0,003
³ L ₉	0,019	0,005	0,154
³ F ₄	0	0,126	0,005
${}^{3}M_{10}$	0	0,070	0,081
⁵ D ₄	0	0,304	0,049
$^{3}H_{4}$	0	0,263	0,004

Tabela 1.1(c) Quadrado dos elementos da matriz reduzida para transições do estado fundamental dos íons Hólmio pesquisados neste trabalho de tese.

1.2.5 Regras de Seleção para a Teoria de Judd-Ofelt.

Várias regras de seleção podem ser obtidas da teoria de Judd-Ofelt. O símbolo 6-j na equação (1.29) dá $\lambda \le 6$ (e como λ é par, $\lambda = 2,4,6$); t ≤ 7 (e como t é ímpar, t = 1,3,5,7);

e $\Delta l = \pm 1$ (o que significa que somente as configurações l = d; g devem ser misturadas em 4f^N).

O símbolo 3-j na equação (1.28) dá as regras de seleção em t com respeito a λ : $\lambda = 2$, t = 1, 3; $\lambda = 4$, t = 3, 5; $\lambda = 6$; t = 5, 7. O delta de Kronecker dá $\Delta S = 0$ e o símbolo 6-j $|\Delta J| \le \lambda$, $|\Delta L| \le \lambda$, e se J ou J' = 0, $|\Delta J|$ deve ser par, e J = 0 – J = 0' é proibido.

Finalmente o símbolo 3 – j envolvido em M e M[,] na equação (1.30) dá as regras de seleção para M e M[,] (que por sua vez, dá as regras de seleção para o número quântico do campo cristalino μ): $|\Delta M| = p + q$; assim para o espectro polarizado σ (q = 0) $|\Delta M| = 3p$ e para os espectros polarizados π (q = ± 1) $|\Delta M| = p + 1$.

O valor de p é naturalmente determinado pelo grupo pontual particular considerado: por exemplo, na simetria D_{3h} os parâmetros do campo cristalino ímpar são A_{33} , A_{53} e A_{73} ; assim $|\Delta M| = \sigma e |\Delta M| = 2, 4(\pi)^9$. Resumindo¹²,

$$\Delta l = \pm 1; \ \Delta s = 0; \ |\Delta L| \le 6$$
$$|\Delta J| \le 6 \ ao \ menos \ J \ ou \ J^{-} = 0 \ quando \ |\Delta J| = 2,4,6$$
$$|\Delta M| = p + q$$

1.2.6 Outras Transições Múltiplas.

Semelhante à radiação de um dipolo elétrico as transições 4f-4f podem absorver dipolos magnéticos e mesmo radiações múltiplas de dipolos magnéticos (tais como quadrupolo e hexadecápolo). As transições de dipolos magnéticos são permitidas pela paridade entre estados f^N e sujeita às regras de seleção: $\Delta \alpha = \Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0$, ± 1 no limite Russel-Saunders. A intensidade de linha para transições por dipolo magnético (md) no multipleto J é:

$$S_{md}\left(\alpha J;\alpha^{\gamma}J^{\gamma}\right) = \frac{eh^{2}}{16n^{2}m^{2}c^{2}} \left|\left\langle f^{N}\alpha[SL]J\right|\left|L+2S\right|\left|f^{N}\alpha^{\gamma}[S^{\gamma}L]J^{\gamma}\right\rangle\right|^{2}$$
(1.36)

onde e é a carga de um elétron , os termos quadráticos incluindo $U^{(t)}$ são os elementos de matriz do tensor unitário duplamente reduzido $U^{(t)}$ para o íon de terra rara, m é a massa do elétron, c a velocidade da luz, L é o momento angular, S é o momento de spin angular e f^N é a configuração eletrônica da terra rara.

O efeito do campo Stark da matriz reduz os (2f+1) vezes degenerado estados dos íons do estado livre. Os auto-estados resultantes são combinações lineares dos estados da base $| f^N \alpha SLJ \rangle$ dado pela equação (1.12). Os elementos de matriz L + 2S são dados por: Ref.^{13,14}:

$$J^{\cdot} = J$$

$$\left\langle f^{N} \alpha SLJ \| L + 2S \| f^{N} \alpha^{\cdot} S^{\cdot} LJ \right\rangle = \delta(\alpha, \alpha^{\cdot}) \delta(S, S^{\cdot}) \delta(L, L) \beta$$

$$\times \left[\frac{(2J+1)}{4J(J+1)} \right]^{1/2} \left[S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1) \right]$$
(1.37)

$$j^{\cdot} = J - 1$$

$$\left\langle f^{N} \alpha SLJ \| L + 2S \| f^{N} \alpha^{\cdot} S \cdot L J - 1 \right\rangle$$

$$= \delta(\alpha, \alpha^{\cdot}) \delta(S, S^{\cdot}) \delta(L, L) \beta \left\{ \frac{\left[(S + L + 1)^{2} - J^{2} \right] \left[J^{2} - (L - S)^{2} \right]}{4J} \right\}^{1/2}$$

$$j^{\cdot} = J + 1$$

$$\left\langle f^{N} \alpha SLJ \| L + 2S \| f^{N} \alpha^{\cdot} S \cdot L J - 1 \right\rangle$$

$$= \delta(\alpha, \alpha^{\cdot}) \delta(S, S^{\cdot}) \delta(L, L) \beta \left\{ \frac{\left[(S + L + 1)^{2} - (J + 1)^{2} \right] \left[J^{2} - (SL - S)^{2} \right]}{4(J + 1)} \right\}^{1/2}$$

onde β =eh/2mc

Entre estados intermediários acoplados, Weber^{13,14} foi capaz de calcular os elementos de matriz reduzido para transições por absorção e por emissão, os resultados estão ilustrados na tabela 1.2.

[SL]J	[S',L']J'	[U ⁽²⁾]	$[U^{(4)}]$	U ⁽⁶⁾]
${}^{4}I_{13/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,0188	0,1176	1,4617
${}^{4}I_{11/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,0259	0,0001	0,3994
	⁴ I _{13/2}	0,021	0,11	1,04
⁴ I _{9/2}	⁴ I _{15/2}	0,0	0,1452	0,0064
	⁴ I _{13/2}	0,0003	0,0081	0,64
${}^{4}F_{9/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,0	0,5655	0,4651
	${}^{4}I_{13/2}$	0,0096	0,1576	0,0870
	${}^{4}I_{11/2}$	0,0671	0,0088	1,2611
	⁴ I _{9/2}	0,096	0,0061	0,012
${}^{4}S_{3/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,0	0,0	0,2285
	${}^{4}I_{13/2}$	0,0	0,0	0,3481
	${}^{4}I_{11/2}$	0,0	0,0037	0,0789
	⁴ I _{9/2}	0,0	0,0729	0,2560
$^{2}H_{11/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,7056	0,4109	0,0870
⁴ F _{7/2}	${}^{4}I_{15/2}$	0,0	0,1467	0,6273
${}^{4}F_{5/2}$	${}^{4}\mathbf{I}_{15/2}$	0,0	0,0	0,2237
${}^{4}F_{3/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,0	0,0	0,1204
	${}^{4}\mathbf{I}_{13/2}$	0,073	0,12	0,41
	${}^{4}I_{11/2}$	0,077	0,11	0,096
	⁴ I _{9/2}	0,0076	0,0050	0,0028
	${}^{4}F_{9/2}$	0,010	0,030	0,059
${}^{4}G_{11/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,9178	0,5271	0,1197
	⁴ I _{13/2}	0,1011	0,2642	0,2550
	${}^{4}I_{11/2}$	0,0002	0,493	0,0144
	⁴ I _{9/2}	0,0645	0,0117	0,0467
	⁴ F _{9/2}	0,4436	0,0388	0,0104
	$^{2}H_{11/2}$	0,0006	0,16	0,11
${}^{2}\mathrm{P}_{3/2}$	${}^{4}I_{15/2}$	0,0	0,0	0,026

Tabela 1.2 Elementos de matriz reduzida de $U^{(\lambda)}$ entre estados intermediários acoplados do íon Er^{3+} em LaF_3 .

⁴ I _{13/2}	0,0	0,0	0,16
${}^{4}I_{11/2}$	0,0	0,13	0,025
⁴ I _{9/2}	0,0	0,044	0,0092
${}^{4}F_{9/2}$	0,0	0,056	0,0045
${}^{4}S_{3/2}$	0,0847	0,0	0,0

1.2.7 Procedimento Experimental para Obtenção dos Parâmetros Ω.

A intensidade total do oscilador P para uma transição de absorção na freqüência v é dada por:

$$P(aJ;bJ^{+}) = \frac{8\pi^{2}m\nu}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^{2}+2)^{2}}{9n} S_{ed} + nS_{md} \right]$$
(1.40)

quando usar a intensidade de transição de linha do dipolo elétrico e do dipolo magnético, $(S_{ed} e S_{md})$, respectivamente, onde:

$$S_{ed}(\alpha J; \alpha^{,} J^{,}) = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^{N} \alpha [SL] J | U^{(\lambda)} | f^{N^{,}} \alpha^{,} [S^{,} L^{,}] J^{,} \rangle^{2}$$
(1.41)
$$S_{md}(\alpha J; \alpha^{,} J^{,}) = \beta^{2} | \langle f^{N} \alpha [SL] J | L + 2S | f^{N} \alpha^{,} [S^{,} L^{,}] J^{,} \rangle |^{2}$$
(1.42)

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

Experimentalmente, a intensidade do oscilador P pode ser obtida de^{13,14}:

$$P = \frac{9mcn}{\pi e^2 \left(n^2 + 2\right)^2} \int \sigma(v) dv \qquad (1.43)$$

O método padrão de se obter os parâmetros Ω (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) é escolher os valores que minimizam o desvio quadrático médio entre as intensidades observadas dos osciladores dadas pela equação (1.43) e aquelas calculadas pela equação (1.40). A intensidade do

oscilador para qualquer transição de emissão pode ser calculada utilizando os parâmetros Ω obtidos pela equação (1.40). A taxa de emissão espontânea é dada por:

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{J};\boldsymbol{\alpha}^{\mathsf{T}}\boldsymbol{J}) = \frac{64\pi^{4}\boldsymbol{\nu}^{3}}{3hc^{3}(2\boldsymbol{J}+1)} \left[\frac{\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}^{2}+2)^{2}}{9}\boldsymbol{S}_{ed} + \boldsymbol{n}^{3}\boldsymbol{S}_{md}\right]$$
(1.44)

A secção reta de emissão induzida de pico é relacionada com a probabilidade radiativa pela transição:

$$\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta \lambda_{ef}} A(\alpha J; \alpha J) \qquad (1.45)$$

onde a largura de linha efetiva $\Delta \lambda_{ef}$ é usada para vidros devido a que as bandas de emissão tão bem quanto as bandas de absorção apresentam características assimétricas.

O tempo de vida radiativo do nível J pode ser expressado em termos das probabilidades de emissão espontânea como:

$$\boldsymbol{\tau}^{-1}{}_{J} = \sum_{J^{+}} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{J}, \boldsymbol{J}^{+})$$
(1.46)

onde a somatória é sobre todo os níveis terminais J'. a razão de ramificação entre os níveis J e J['] é dada por:

$$\beta_{JJ^{+}} = \frac{A(J, J^{+})}{\sum_{J^{+}} A(J, J^{+})}$$
(1.47)

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-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.

1.2.8 Fenômenos de Transferência de Energia entre Terras Raras.

1.2.8.1 Formalismo da Transferência de Energia Ressonante Entre Terras Raras.

A transferência ressonante da energia entre um íon (S) doador (sensibilizador) e um íon (A) aceitador (ativador) ocorre quando a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado dos sistemas S e A forem idênticas. Se houver uma desejável interação (tais como, uma interação de troca, interação de super-troca ou uma interação multipolar) entre os dois sistemas eletrônicos, a energia absorvida por S pode ser transferida para A.

O acoplamento dos íons adjacentes em tal caso pode surgir via uma interação de troca se suas funções de onda se sobrepõem diretamente, via uma interação de super-troca quando estão envolvidos íons que se interferem, ou via várias interações multipolares elétricos ou magnéticas.

Dexter¹⁸ derivou a seguinte expressão geral para a probabilidade de transferência ressonante por unidade de tempo cuja energia será transferida entre dois íons:

$$P(R) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left\langle \psi_s^* \psi_A \left\| H_{SA} \right\| \psi_s \psi_A^* \right\rangle^2 \int g_S(E) g_A(E) dE$$
(1.53)

onde $\Psi_s^* e \Psi_s$, $\Psi_A^* e \Psi_A$ são as funções de onda do estado excitado e fundamental dos íons sensibilizadores S e ativadores A, respectivamente, H_{SA} é a hamiltoniana de interação. A integral de superposição aperfeiçoada $\vec{S} = \int g_s(E)g_A(E)dE$ é sobre a forma da banda de emissão normalizada do sensibilizador e da banda de absorção do aceitador no qual as transições S – S* e A – A* são representadas pelas funções da forma da $g_s(E)$ e $g_A(E)$ cada uma normalizada no sentido:

$$\int g(E)dE = 1 \tag{1.54}$$

A interação íon-íon depende da distância doador-aceitador por diversos mecanismos. A dependência radial da taxa de transferência é derivada do quadrado do elemento de matriz H_{SA} na equação (1.53).

A transferência de energia entre terras raras foi objeto de estudos e foram publicadas por Reisfeld¹⁵, Riseberg e Weber¹⁶, Watts¹⁷ e Auzel¹⁸, onde realizaram revisões na teoria de transferência de energia com especial ênfase nos íons de terras raras. Por sua vez Reisfeld¹¹ apresentou as expressões gerais para o elemento de matriz e as probabilidades dos mecanismos magnéticos e eletrostáticos que dominam o fenômeno de transferência de energia para meios amplificadores dopados com íons de terras raras. Estes mecanismos podem ser sumarizados como:

1.2.8.2 Interação Magnética Dipolo-Dipolo.

Outro mecanismo de acoplamento de íon paramagnético é a interação magnética dipolodipolo (MDD). A Hamiltoniana desta interação é da forma:

$$\boldsymbol{H}_{MDD} = \sum_{i,j} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{\boldsymbol{R}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{R})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{R})}{\boldsymbol{R}^5} \right]$$
(1.55)

onde $\mu_i = l_i = 2s_i$, e l_i e s_i são os operadores orbital e de spin para o i-ésimo elétron dos íons S e A, respectivamente. As regras de seleção ΔS , ΔL , $\Delta J = 0 \pm 1$ para as transições entre os estados 4f^N são relaxadas pela mistura dos estados SLJ. A interação MDD apresenta a mesma dependência radial de longo alcance R⁻³ como a interação de dipolo elétrico.

1.2.8.3 Interação Eletrostática.

A interação eletrostática é representada por:

$$\boldsymbol{H}_{es} = \sum_{i,j} \frac{\boldsymbol{e}^{2}}{\boldsymbol{K} | (\boldsymbol{r}_{si} - \boldsymbol{R} - \boldsymbol{r}_{Aj}) |}$$
(1.56)

Aqui, r_{si} e r_{Aj} são os vetores das coordenadas dos elétrons i e j pertencentes aos íons E e A, respectivamente, R é a separação nuclear e K é a constante dielétrica. Vários termos multipolares resultam da expansão da série de potência do denominador. Esta expansão foi expressada por Kushida²³ em termos de operadores. Os termos principais das interações são dipolo-dipolo elétrico (EDD), quadrupolo-dipolo (EQD) e quadrupolo-quadrupolo (EQQ). Estes apresentam uma dependência radial com R⁻³, R⁻⁴ e R⁻⁵, respectivamente.

Nos cálculos dos processos de transferência de energia dipolo-dipolo e quadrupolodipolo, Kushida²³ fez uso da expressão de Judd-Ofelt para a probabilidade de transição dipolo elétrico forçada em terras raras incorporadas em sólidos. As taxas dos processos de transferência dipolo-dipolo, quadrupolo-dipolo e quadrupolo-quadrupolo em terras raras são da forma:

$$P^{(dd)}_{SA} = \frac{1}{(2J_{s}+1)(2J_{A}+1)} \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left(\frac{e^{2}}{R^{3}}\right)$$

$$\times \left[\sum_{t} \Omega_{tS} \langle J_{s} \| U^{(t)} \| J_{\cdot s} \rangle^{2} \right] \left[\sum_{t} \Omega_{tA} \langle J_{A} \| U^{(t)} \| J_{\cdot A} \rangle^{2} \right] \vec{S} \qquad (1.57)$$

$$P^{(dq)}_{SA} = \frac{1}{(2J_{s}+1)(2J_{A}+1)} \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left(\frac{e^{2}}{R^{4}}\right)^{2} \left[\sum_{t} \Omega_{tS} \langle J_{s} \| U^{(t)} \| J_{\cdot s} \rangle^{2} \right] \langle 4f | r^{2}_{A} | 4f \rangle^{2}$$

$$\times \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^{2} \langle J_{A} \| U^{(2)} \| J_{\cdot A} \rangle^{2} \vec{S} \qquad (1.58)$$

$$P^{(dq)}_{SA} = \frac{1}{(2J_{s}+1)(2J_{A}+1)} \left(\frac{14}{5}\right) \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left(\frac{e^{2}}{R^{5}}\right)^{2} \langle 4f | r^{2}_{s} | 4f \rangle^{2} \langle ^{4}_{s} f | r^{2}_{A} | ^{4}_{s} f \rangle^{2}$$

$$\times \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^{4} \langle J_{s} \| U^{(2)} \| J_{\cdot s} \rangle^{2} \langle J_{A} \| U^{(2)} \| J_{\cdot A} \rangle^{2} \vec{S} \qquad (1.59)$$

onde os valores de Ω são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt; $\langle J \| U^{(t)} \| J' \rangle$ é o elemento de matriz da transição entre o estado fundamental e o estado excitado do sensibilizador e do ativador, respectivamente; S é a integral de superposição; R é a distância inter-iônica; C⁽²⁾ é um fator numérico que depende da orientação dos eixos de

coordenadas e $\langle 4f | | r_A^2 | 4f \rangle^2$ é o valor esperado da integral radial do orbital 4f. A dependência da taxa de transferência com a separação S-A pode ser escrita como:

$$P_{SA} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots$$
(1.60)

onde $\alpha^{(6)}$, $\alpha^{(8)}$ e $\alpha^{(10)}$ são constantes para as transições dipolo-dipolo, quadrupolo-dipolo e quadrupolo-quadrupol7o que devem ser avaliadas da equação (1.57) através da equação (1.59). Os processos dipolo-dipolo dão razão a interações íon-íon mais distantes.

1.2.8.4 "Quenching" da Concentração.

O "quenching" da concentração é um fenômeno da emissão da eficiência quântica de uma transição de emissão de um íon com o aumento da concentração do mesmo devido à interação íon-íon. Pode ocorrer como resultado do processo de transferência de energia da relaxação cruzada e conversão ascendente cooperativa e tem importantes implicações nas performances dos amplificadores ópticos a fibra levando a redução da eficiência de bombeio. Os dois mecanismos, relaxação cruzada e conversão ascendente cooperativa são explicados abaixo.

1.2.8.5 Relaxação Cruzada.

Um íon de terra rara em um estado de transferência excitado participa de sua excitação a um íon vizinho em um processo de relaxação cruzada como está ilustrado na figura 1.7. Este processo ocorre via interações multipolares descritas anteriormente. A taxa de relaxação cruzada torna-se grande a altas concentrações. Se um íon excitado ao nível metaestável **c** interage com um íon vizinho no estado fundamental, o primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo. Ambos os íons ocupam o estado intermediário **b**. Quando o gap de energia aos estados menores são pequenos, ambos os íons decaem não radiativamente ao estado fundamental do estado intermediário. Como resultado disto, parte da energia de excitação é convertida em calor.

O tempo de vida da emissão de uma transição do estado metaestável \mathbf{c} é mais curto quando há um processo de relaxação cruzada entre os íons. Este processo de "quenching"

se manifesta como um decaimento não exponencial que é independente da potência de bombeio, pois



(a) (b) Figure 1.7 Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada (a) processo de excitação e (b) Processo de transferência de energia³.

Somente um íon excitado é necessário para a relaxação cruzada. Medidas da dependência do tempo de vida com a faixa de concentração nos diz a faixa da mesma onde este fenômeno não ocorre.

1.2.8.6 Conversão Ascendente Cooperativa.

O processo de conversão ascendente cooperativa é mostrado na figura 1.8 e é inverso do processo de relaxação cruzada. Quando dois íons estão em um estado excitado (figura 1.8(a)), um transfere sua energia para o outro, caindo ao estado fundamental e o outro a um maior estado excitado (figura 1.8(b)).

Isto é efetivamente um processo Auger. 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 **b**. Este comportamento foi observado^{19,20} e evidências posteriores foram encontradas no registro da conversão ascendente da emissão ⁴I_{11/2} do Érbio em 980 nm com bombeio em 1480 nm²¹.

A dependência da potência de bombeio dos mecanismos de conversão ascendente tem conseqüências importantes para amplificadores de três níveis pois os processos de "quenching" são mais deletérios a altos estados de população excitada a necessário para atingir alto ganho e boa razão sinal/ruído.



Figura 1.8 Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente cooperativa (a) processo de excitação por dois íons. (b) Processo de transferência de energia³.

1.2.9 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 1.9. Em geral, quando é aplicado um campo magnético aos íons, os níveis de energia se desdobram em níveis cujo número depende do valor do número quântico do momento angular total J. Este desdobramento é denominado de efeito Zeeman. Por outro lado, quando um campo elétrico é aplicado aos íons, o desdobramento é denominado de 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 a 2J + 1. Além disso, a magnitude do desdobramento de energia depende da magnitude do campo elétrico local, que varia dependendo de sua localização na matéria



Figura 1.9. Diagrama esquemático mostrando detalhes da estrutura dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} que envolvem desdobramento Stark, alargamento inomogêneo e alargamento homogêneo $\frac{22,23}{2}$.

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 $\text{Er}^{3+(22,24,25,26,4)}$.

Entretanto, a magnitude do desdobramento Stark é levemente diferente em cada íon devido às diferenças sítio-sítio do campo cristalino nas vizinhanças dos íons de terra rara. Portanto, os níveis Stark apresentam um aparente alargamento originado dos diferentes sítio-sítio no nível Stark dos íons individuais. Este alargamento é comumente denominado de alargamento inomogêneo e origina-se na estrutura da matriz vítrea²⁹.

Por sua vez, os níveis Stark individuais flutuam e se alargam como resultado de flutuações do campo cristalino provocadas pelo movimento térmico dos átomos. Este alargamento devido a flutuações térmicas é comumente denominado de alargamento homogêneo³⁰.

A magnitude dos alargamentos homogêneo e inomogêneo situam-se na faixa de 27 a 60 cm⁻¹ (48,52,61,73)</sup> e de 8 a 49 cm^{-1(23,27,28,4)}, respectivamente. A variação de energia ΔE entre os sub-níveis Stark adjacentes variam de 20 a 80 cm⁻¹ e seu valor médio é 50 cm⁻¹.

No estado de equilíbrio térmico, a população energética de íons de Er^{3+} apresentam uma distribuição de Boltzmann. Como a razão entre a população de dois sub-níveis Stark adjacentes é dada por exp(- $\Delta \text{E/kT}$) = 0,78.

A figura 1.10 mostra os comprimentos de onda da fluorescência assinaladas dos íons de Er^{3+} (transições de radiação) do nível ${}^{4}I_{13/2}$ ao nível ${}^{4}I_{15/2}$ para uma matriz vítrea de $\text{Al}_{2}\text{O}_{3}$ -SiO₂, em (a) é mostrado os níveis Stark e a relacionada transição fluorescente e em (b) a composição espectral da fluorescência à temperatura ambiente para a matriz vítrea $\text{Al}_{2}\text{O}_{3}$ -SiO₂ (^{24,25,26)}.

Como mostrado em (b) como as linhas de fluorescência F1 a F12 são proximamente espaçadas e portanto, as linhas individuais exibem o alargamento homogêneo e o alargamento inomogêneo, estas linhas apresentam uma forte sobreposição espectral formando um complexo espectro de fluorescência dos íons de Er^{3+} nesta matriz vítrea.



Figura 1.10. Comprimentos de onda assinalados para a fluorescência dos íons de Er^{3+} (transições da radiação da transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para uma matriz vítrea Al_2O_3 -SiO₂ (a) Níveis Stark e as relacionadas transições da fluorescência. (b) composição espectral da fluorescência à temperatura ambiente para esta mesma matriz vítrea^{24,25,26}.

1.3 Vidros Teluritos.

1.3.1 Estrutura dos Vidros Teluritos.

A estrutura dos vidros teluritos sofreu durante vários anos controvérsias sobre sua constituição, pois a mesma é completamente diferente dos vidros óxidos à base de sílica. O primeiro pesquisador a encontrar por intermédio de difração de nêutrons em vidros teluritos TeO_2 -Li₂O foi Neov et al³¹ em 1979.

Através de suas análises Neov encontrou três estruturas básicas na rede vítrea de seu vidro, conforme ilustra a figura 1.11, isto é, átomos de Te circunvizinhado por quatro átomos de oxigênio com a distância entre os Te-O entre 1,9 e 2,0 Å.

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 TeO₄ com aproximadamente as mesmas distâncias como no caso de TeO₂ cristalino, mas com uma distância média menor entre os átomos Te-O do que 2,0 Å.

Segundo ele isto pode ser devido a três causas:

i) Preservação das bipirâmides TeO₄ análoga ao caso cristalino do α -TeO₂ mas com a presença considerável de unidades TeO₃, conforme ilustra a figura 1.22(c) para a qual R(TeO₂) < 2,0 Å;

ii) Grande parte das ligações axiais do TeO₄ são alongados acima de 2,4 Å na qual realiza-se uma coordenação 3 + 1 dos átomos de Te. As três ligações restantes terão R < 2,0 A devido à deformação do poliedro, conforme ilustra a figura 1.11(b)

iii) Uma transformação estrutural consistindo de um reagrupamento 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 Å.

A primeira causa é quase que excluída devido à formação de grande quantidade de unidades TeO₃. O valor experimental da coordenação do Te que Neov observou também exclui a formação de quantidades noticiáveis de unidades TeO₃. A segunda causa não é

improvável, mas devido à ausência da contribuição das ligações com ordem de longo alcance axiais, deveria ser rejeitada.



Figura 1.11 Tipos de estrutura aberta em vidros teluritos com números de coordenação (a) 4, (b) 3 + 1 e (c) 3, respectivamente³¹.

Em vistas destes fatos, Neov et al³¹ propôs o mecanismo de recombinação estrutural em vidro telurito. Em seu modelo, alguns dos íons Li₂O presentes nas regiões de estrutura mais ativa das unidades TeO₄ satisfazem a coordenação do poliedro para formar uma bipiramide trigonal na terceira posição equatorial.

A formação de uma nova ligação conduz a uma variação local na posição dos átomos que dão sua contribuição na função de distribuição radial de seus experimentos com difração de nêutrons. Isto, por outro lado, também leva a uma mudança no ângulo $Te_{ax}O_{eq}$ -Te.

Então algumas ligações axiais quebram como mostra a figura 1.12(a) Quando esta quebra ocorre, toda a cadeia dos átomos de Te é novamente coordenado com coordenação quatro e tem três átomos de oxigênio na posição equatorial e um na posição axial. Neste caso, segundo Neov et al³¹ o TeO₄ poderia ser tratado como um tetraedro com quatro íons de oxigênio nos vértices. Entretanto, trabalhos posteriores mostraram que este foi o maior erro de Neov et al³¹.



Figura 1.12 Ilustração do modelo estrutural de Neov et al³¹; (a) deformação e quebra da estrutura da cadeia do α -TeO₂ pela incorporação do tetraedro do LiO₄; (b) formação do tetraedro TeO₄, ligações Te-O-Li estáveis e deformação das distâncias Te-Te acima de 3,5 A em relação ao paratelurito.° átomos de Te, • átomos de Lítio, °átomos de O, °oxigênios não ligados (NBO)³¹.

Tendo isto em vista, Sakida et al³² investigou com grandes detalhes, através de medidas de NMR a estrutura de vidros teluritos simples e binários das famílias TeO₂-M₂O (M = Li, Na, K, Rb e Cs), a estrutura local em torno dos átomos de Te, com isso conseguiram apresentar um modelo estrutural.

Quando se introduz em vidros teluritos modificadores de rede, ocorre a transformação das bipirâmides TeO_4 a pirâmides triangulares TeO_3 pela seguintes reações de equilíbrio:

$$TeO_{4/2} \Leftrightarrow O_{2/2}TeO = O \tag{1.61}$$

$$\boldsymbol{O}_{_{3/2}}\boldsymbol{T}\boldsymbol{e} - \boldsymbol{O}^{-} \Leftrightarrow \boldsymbol{O}_{_{1/2}}\boldsymbol{T}\boldsymbol{e} (= \boldsymbol{O}) - \boldsymbol{O}^{-}$$
(1.62)

onde TeO_{4/2} e O_{2/2}Te=O são unidades representadas como TeO₂ e O_{2/2}Te-O⁻. A unidade segundo Sakida et al² O_{1/2}Te(=O)-O⁻ são as unidades estruturais básicas presentes em cristais típicos teluritos, representados como $\frac{1}{2}$ [Te₂O₅]²⁻. Quando ocorre o processo de formação do vidro esta reação pode ser descrita como:

$$yO^{2} + TeO_{4/2} \rightarrow 2y \{a[O_{3/2}Te - O^{-}] + b[O_{1/2}Te(=O) - O^{-}]\} + cy[O_{2/2}Te = O] + (1 + 2y - cy)TeO_{4/2}$$
(1.63)

onde a, b e c são frações e a + b = 1. A equação (1.63) vale somente quando $0 \le y \le 0,5$. Quando y > 0,5, a equação (1.63) não pode ser usada desde que (1-2y-cy) < 0. A estrutura $[O_{2/2}Te(-O)_2]^{2^-}$ (bipi-pirâmides TeO₄ com dois oxigênios não ligados (NBO) são consideradas difíceis de serem formadas quando $0 \le y \le 0,5$. A razão molar TeO₃/TeO₄ é assim representada pela equação (1.64) como uma função de b, c e y:

$$\frac{[TeO_3]}{[TeO_4]} = \frac{(2b+c)y}{1-(2b+c)y}$$
(1.64)

As unidades $O_{3/2}$ Te-O⁻ apresentam duas variações com um NBO na posição axial e na equatorial, desde que as mesmas são formadas com igual probabilidade quando se adiciona M₂O ao TeO₂, como ilustra a figura 1.13.



Figura 1.13 Modelo proposto por Sakida et al² ilustrando a modificação da estrutura TeO₄ pelos modificadores de rede M_2O^{32} .

A proposta de Sakida et al³² é nova em relação a outras com relação aos mecanismos das mudanças estruturais que por sua vez, inclui a unidade estrutural do $O_{1/2}Te(=O)-O^{-}$, como está mostrado em mais detalhes na figura 1.14, quando dois $MO_{1/2}$ são adicionados a vidros à base de TeO_2 contendo espirais deformadas formadas pelo compartilhamento dos vértices das bipirâmides TeO_4 como no α -TeO₂ (estágio I), quebram as ligações Te_{eq} - O_{ax} -Te para formar duas unidades $O_{3/2}Te-O^{-}$ tendo ligações $Te_{eq}-O^{-}$ e $Te_{ax}-O^{-}$ Isto é, são formadas as unidades $O_{3/2}Te_{eq}-O^{-}$ e $O_{3/2}Te_{ax}-O^{-}$ no estágio (estagio II).

O mecanismo de formação das unidades $O_{1/2}Te(=O)-O^{-}$ das unidades do $O_{3/2}Te_{ax}-O^{-}$ é descrito como:

- Como o aumento da habilidade de doação de elétrons na ligação Te(1)_{eq}-O⁻(1) no O_{3/2}Te(1)_{eq}-O⁻ e a formação da ligação TeO(3)_{ax}-O⁻(2) no O_{3/2}Te(3)_{eq}-O⁻ tornam as cargas em torno dos átomos de Te excessivamente negativas, uma ligação Te(1)_{ax}-O_{1/2}(6) no O_{3/2}Te(1)_{eq}-O⁻ e uma ligação Te(3)_{ax}-O_{1/2}(4) no O_{3/2}Te(3)_{ax}-O⁻ são enfraquecidas , resultando na elongação das ligações Te_{ax}-O_{1/2}, (ligações Te(1)---_{ax}O_{1/2}(6) e Te(2)---_{ax}O_{1/2}(4)).
- Simultaneamente com (1) a ligação Te(4)_{ax}-O_{1/2}(5) no Te(4))_{1/2} e Te(2)_{ax}-O_{1/2}(3) no Te(2)O_{4/2} são distendidas, formando ligações TeO(4)---_{ax}O_{1/2}(5) e Te(2)---_{ax}O_{1/2}(3), respectivamente (estágio III).
- 3. As ligações Te(1)---axO_{1/2}(6) e Te(4)---axO_{1/2}(5) formadas no estágio III são divididas pela transferência de elétrons formando O_{1/2}Te(1)(=O)=O⁻ (estágio IV). Analogamente as ligações Te(3)---axO_{1/2}(4) e Te(2)O_{1/2}(3) são divididas pela transferência de elétrons formando a ligação O_{1/2}Te(3)(=O)-O⁻ (estágio IV).

Então, embora são formadas as espirais deformadas, a deformação pode ser relaxada pelo aumento do grau de liberdade da rede vítrea. Assim, as ligações $Te_{eq}O_{ax}$ -Te são quebradas pela adição de um óxido modificador de rede e os vínculos da rede são reduzidos em vidros teluritos.
Portanto, segundo Sakida et al³², os vidros teluritos são facilmente vitrificados pela adição de um óxido modificador de rede. Entretanto, a adição excessiva de um modificador de rede óxido reverte e torna difícil o processo de vitrificação a altas concentrações do modificador de rede óxido M_2O .

Portanto, segundo Sakida et al³², vidros á base de TeO₂ apresentam uma estrutura na qual as bipirâmides TeO₄ são conectadas pelos vértices como no caso do α -TeO₂. A fração das pirâmides TeO₃ (N3) aumenta enquanto que as bipirâmides TeO₄ (N4) diminui com o aumento da concentração de óxidos modificadores de rede do tipo M₂O.

A estrutura de vidros M_2O -Te O_2 com a mesma composição é muito similar. A fração das bipirâmides Te O_4 sem oxigênios não ligados (NBO) [Te $O_{4/2}$ (N_4^0] decresce e as frações das bipirâmides Te O_4 com um átomo NBO [$O_{3/2}$ Te- O^- (N_4^-)] e as pirâmides Te O_3 com dois átomos NBO [$O_{1/2}$ Te(=O)- O^-] aumenta com o aumento da concentração dos óxidos modificadores de rede do tipo M_2O .

A razão dos $O_{3/2}$ Te-O⁻ (bipirâmides TeO₄) pelos $O_{1/2}$ Te(=O)-O⁻ (pirâmides TeO₃) aumenta com o aumento da concentração dos modificadores de rede M₂O.

Isto segundo Sekida et al³² é atribuído à repulsão entre o par de elétrons "lone pair" dos elétrons excessivos dos grupos $O_{1/2}Te(=O)-O^{-}$. Quando os óxidos modificadores de rede do tipo M₂O são adicionados à rede do vidro telurito, as bipirâmides TeO₄ variam primeiramente para $O_{3/2}Te-O^{-}$ e então mudam para $O_{3/2}Te(=O)-O^{-}$ (pirâmides TeO₃) dependendo da composição.



Figura 1.14 Mecanismos para a variação estrutural induzida pela adição de modificadores de rede $MO_{1/2}$ na rede vítrea composta por bipirâmides TeO_4^{32} .

1.3.2 Histórico Sobre Dopagens em Vidros Teluritos com Íons de Terras Raras.

O trabalho mais específico relacionado com a dopagem de íons de terras raras em vidros teluritos foi o de Wang et al.³³.Neste trabalho as propriedades físicas mais importantes no campo da ciência dos vidros foram realizadas no sistema vítreo TeO₂-ZnO-R₂O onde R = íons alcalinos além de estudos sistemáticos sobre a possibilidade de puxamento de fibras ópticas conjuntamente com a dopagem de diversos íons de terras raras aplicáveis no campo das comunicações ópticas.

Conseguiu-se fabricar e caracterizar fibras ópticas com este sistema vítreo com perdas ópticas em torno de 100 dB/Km, pelo método denominado de "rod-in-tube". Neste trabalho Wang et al.³³ discutiram as propriedades espectroscópicas dos íons de terras raras do tipo Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺, fazendo comparações com outros sistemas vítreos como fluoretos e calcogenetos.

Wang et al³³ realizou comparações das propriedades ópticas selecionadas entre vidros teluritos, sílica, fluoreto e calcogeneto. Os altos índices de refração não lineares e a baixa energia de fônon tornam as fibras ópticas de vidros teluritos quase que únicas para aplicações em dispositivos ópticos não lineares e amplificadores ópticos, conforme é mostrado na tabela 1.3.

Por exemplo, a baixa freqüência de fônons resulta em menores taxas de transições não radiativas entre os níveis dos íons de Er^{3+} adjacentes, levando a fluorescência e a emissão laser dos níveis de energia adicionais, que por sua vez não são possíveis de ocorrer no caso da sílica.

Propriedades	Telurito	Sílica	Fluoreto	Calcogeneto
Ópticas (típicas)				
Ínidice de refração n ₀	1,8-2,3	1,46	1,5	2,83
Número de Abbe v _a	10-20	80	60-110	-
Índice de refração não linear	2,5 x 10 ⁻¹⁹	10 ⁻²⁰	10 ⁻²¹	Maior
$(n_2, m^2/W^2)$				
Faixa de transmissão (µm)	0,4-5,0	0,2-2,5	0,2-7,0	0,8-16
Maior energia de fônon (cm ⁻¹)	800	1000	500	300
Maior comprimento de onda	2,8	2,2	4,4	7,4
fluorescente (µm)				
Band gap (eV)	~ 3	~ 10	-	-
Figura de mérito acusto-	24	1-19	-	-
óptica $p^2n^6/rv^3 (10^{-18} \text{ seg}^3/\text{gr})$				
Físicas (típicas)				
Transição vítrea (Tg °C)	300	1000	300	300
Expansão térmica α	120-170	5	150	140
$(10^{-7} {}^{\circ}\mathrm{C})$				
Densidade (gr/cm ³)	5,5	2,2	5,0	4,51
Constante dielétrica (ɛ)	13-35	4,0	-	-
Perdas em fibras (dB/Km)	-	0,2	15-25	0,4 (6,5 µm)
		(1,5 µm)	(1,5-2,7	
			μm)	
Ligação	Covalente-	Iônica	iônica	covalente
	iônica)	covalente		
Solubilidade na água	< 10 ⁻²	< 10 ⁻³	solúvel	< 10 ⁻⁴

Tabela 1.3. Comparações entre as propriedades selecionadas para vidros teluritos, sílica, fluoretos e calcogenetos³³.

De grande importância encontrada por estes autores foi o aspecto relacionado com a viscosidade deste sistema vítreo, pois o puxamento de fibras ópticas é um processo que envolve uma deformação dinâmica à alta temperatura necessitando determinar as relações entre a viscosidade do vidro telurito e a temperatura.

A figura 1.15(a) ilustra os dados da viscosidade obtidos por estes autores, fazendo uso do método de placas paralelas, que é o melhor método para medir viscosidades na faixa de $10^5 - 10^9$ Poise.

Um vidro estável é caracterizado por rápidas mas suaves mudanças na viscosidade em toda a faixa de 10^2 a 10^{14} Poise. A curva do fluxo viscoso exibe uma descontinuidade ou variação suave da curva a qual é atribuída a mudanças na estrutura do vidro, talvez devitrificação da rede vítrea.

A dependência da viscosidade com a temperatura é mostrada na figura 1.15(b) segundo Wang et al.³³ para vidros Na₂O-ZnO-TeO₂, Na₂O-SiO₂ e ZBLAN. Pode-se observar dois parâmetros importante (i) a temperatura relacionada com a viscosidade correspondente para o puxamento de fibras ópticas, (ii) a inclinação da curva viscosidade vs temperatura na região de baixa temperatura.

Hu et al³⁷ propuseram que vidros que apresentam uma curva de viscosidade versus temperatura plana são mais resistentes à cristalização do que vidros com esta curva mais inclinada (a noção de vidro longo e vidro curto). Embora a viscosidade requerida para o puxamento de fibras ópticas de vidros silicatos situam-se em torno de 10^5 Poise, poderia ser um pouco maior, na faixa de 10^5 a $10^{6,5}$ Poise, para vidros fluoretos e teluritos.

A dependência da viscosidade com a temperatura é grosseiramente representada pela equação exponencial³⁷:

$$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}_o \exp \frac{\boldsymbol{E}_n}{\boldsymbol{R}\boldsymbol{T}} \tag{1.65}$$



Figura 1.15(a) Curvas da viscosidade versus o inverso da temperatura para vidros teluritos dos sistemas TeO_2 -WO₃ e Na₂O-ZnO-TeO₂³³.



Figura 1.15(b) Curvas da viscosidade versus o inverso da temperatura para vidros teluritos dos sistemas ZBLAL, Na₂O-SiO₂ e Na₂O-ZnO-TeO₂.³³

onde η é a viscosidade e E_n a energia de ativação para o fluxo viscoso. Esta relação do tipo Arrhenius raramente vale para fundidos poliméricos sob uma ampla faixa de temperatura, devido à despolimerização com o aumento da temperatura.

Entretanto, a linearidade dos dados na figura 1.15(b) com 1/T indica que a viscosidade obedece a equação (1.65) tanto para altas como para baixas regiões de temperatura.

Os resultados do ajuste das curvas para vidros Na_2O -ZnO-TeO₂, ZBLAN e Na_2O -SiO₂ são mostrados na tabela 1.4. A alta energia de ativação para o fluxo viscoso é indicativo de um perfil de temperatura-viscosidade muito inclinado (vidro curto), a qual encurta a faixa de temperatura para trabalho com estes vidros. Além disso, a diferença de energia de ativação entre as regiões de alta e baixa temperatura indica diferenças na estrutura de deformação dos vidros.

Ele encontrou³³ que vidros silicatos exibem somente uma pequena diferença, vidros teluritos alguma diferença e vidros ZBLAN uma grande diferença (Tabela 1.4).

Isto impõe uma grande dificuldade nos processos de puxamento de fibras ópticas em vidros ZBLAN³⁴. O grande desafio do puxamento de fibras ópticas de vidros fluoretos relaciona-se com as tentativas de redução desta energia de ativação para o fluxo viscoso³⁵.

Os resultados do ajuste para vidros TeO_2 -WO₃ também estão ilustrados na tabela 1.4. Todos mostram um certo grau de variação da estrutura do vidro com as mudanças de temperatura.

Vidros	Região de alta ter	mperatura	Região de baixa temperatura	
$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}_o \exp\left(\frac{\boldsymbol{E}_q}{\boldsymbol{R}\boldsymbol{T}}\right)$				
	ηο	E_{η} (kcal/mol)	ηο	E_{η} (kcal/mol)
Na ₂ -ZnO-TeO ₂	1,6 x 10 ⁻⁹	33,6	1,4 x 10 ⁻²¹	7,9
WO ₃ -TeO ₂	1,6 x 10 ⁻¹¹	41,4	1,3 x 10 ⁻²¹	1,9
ZBLAN	4,4 x 10-12	37,6	8,9 x 10 ⁻³⁹	103,6
Na ₂ O-SiO ₂	6,5 x 10 ⁻⁵	31,8	6,2 x 10 ⁻⁶	49

Tabela 1.4 Parâmetros de ajuste para a equação 1.65 em vários vidros³³.

Para investigar a estabilidade térmica, Wang et al³³ utilizaram o método da Análise Térmica Diferencial (DTA). O objetivo é medir os eventos exotérmicos e endotérmicos dos vidros estudados, A temperatura de transição vítrea T_g , a temperatura de cristalização (início da cristalização) T_x e a temperatura de fusão T_f dão informações muito importantes relacionadas com a análise térmica.

A temperatura de transição vítrea T_g que corresponde a uma viscosidade de $10^{12} - 10^{13}$ Poise, foi definida como a região de temperatura na qual o comportamento do material muda de um material semelhante a um sólido a um material semelhante a um líquido³³. A temperatura de cristalização T_x indica a região na qual a viscosidade do vidro é suficientemente baixa para permitir o crescimento cristalino. É definida como a extrapolação do "onset" do primeiro pico exotérmico de cristalização.

A quantidade $T_x - T_g$ é freqüentemente utilizada como uma medida da estabilidade térmica. Para se obter uma grande faixa para trabalhar o vidro é necessário ter $T_x - T_g$ o mais largo possível.

A tabela 1.5 ilustra os dados térmicos dos vidros estudados por Wang et al³³. onde observamos os valores de T_g , $T_x e T_x - T_g$. Como a dopagem com íons de terras raras é um dos objetivos de seu trabalho, foi natural estudar os efeitos do óxidos de terras raras na composição vítrea.

Embora vidros do sistema P_2O_5 – TeO₂ apresentem um grande valor de $T_x - T_g$ a adição de Er_2O_3 decresce a estabilidade térmica de 147 °C a 101 °C. Observou-se efeito semelhante para o sistema vítreo 28ZnO-72TeO₂.

Para o sistema vítreo $5Na_2O-20ZnO-75TeO_2$, o valor de $T_x - T_g$ aumenta com a adição de Er_2O_3 na matiz vítrea.

A tabela 1.5 mostra os efeitos observados por este autor³³ com a dopagem com íons de terras raras como Pr_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3 com relação à estabilidade térmica. É claro que todas as quatro terras raras melhoram a estabilidade térmica do sistema $5N_2O_2O_2O_2NO_75TeO_2$.

Como podemos observar o aumento de $T_x - T_g$ resulta principalmente do aumento de T_x . Isto sugere que a dopagem com íons de terras raras inibe a cristalização.

Fez-se um estudo da dependência de $T_x - T_g$ com concentração de Er_2O_3 , conforme ilustra a tabela 1.6 Os resultados experimentais indicam que a estabilidade térmica

aumenta (2,9wt% Er_2O_3) e então decresce com o aumento da concentração de Er_2O_3 . Entretanto, mesmo com 7,5 wt% Er_2O_3 de dopagem, a estabilidade térmica não decresce em comparação com o vidro base. Seus estudos relacionados com os efeitos da concentração de Na₂O mostraram que a temperatura de cristalização aumenta com um pequeno aumento de Na₂O. A temperatura de transição vítrea decresce.

	e maree terain	.00 1	
Vidro (mol%)	$T_{g}(^{o}C)$	$T_{x}(^{o}C)$	T _x - T _g
10P ₂ O ₅ -90TeO ₂	347	494	147
10P ₂ O ₅ -90TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	330	431	101
28ZnO-72TeO ₂	324	420	96
28ZnO-72TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	330	425	95
5Na ₂ O-20ZnO-75TeO ₂	299	417	118
5Na ₂ O-20ZnO-75TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	304	432	128
15WO ₃ -85TeO ₂	343	467	124
15WO ₃ -85TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	357	505	148
11BaO-89TeO ₂	325	468	143
10BaO-20ZnO-70TeO ₂	339	495	156
6Na ₂ O-94TeO ₂	294	338	44

Tabela 1.5 Valores de T_g , $T_x e T_x - T_g$ para os vidros teluritos³³

Tabela 1.6 Valores de T_g , T_x , e $T_x - T_g$ para vidros teluritos dopados com íons de terras raras³³.

Vidros (mol%)	$T_{g}(^{o}C)$	$T_{x}(^{o}C)$	$T_x - T_g$
5Na ₂ O-20ZnO-75TeO ₂	299	417	118
+ 1 wt% Pr ₂ O ₃	302	452	150
$+ 1 \text{ wt\% } \text{Er}_2\text{O}_3$	304	432	128
+ 1 wt% Tm ₂ O ₃	298	424	126
+ 1 wt% Yb ₂ O ₃	303	430	127
$5Na_2O-20ZnO-75TeO_2$	299	417	118
$5Na_2O-20ZnO-75TeO_2-1Er_2O_3$	304	432	128
5Na ₂ O-20ZnO-75TeO ₂ ,-2,9Er ₂ O ₃	311	447	136
5Na ₂ O-20ZnO-75TeO ₂ -7,5Er ₂ O ₃	324	443	119

Por outro lado, sem variar T_x e decrescendo T_g o valor $T_x - T_g$ aumenta definitivamente de tal modo que a estabilidade térmica aumenta, a temperatura de fusão decresce e $T_x - T_g$ torna-se maior.

Além disso, observaram os efeitos com relação à presença de íons de Nd^{3+} nesta matriz vítrea. Com aumento de Nd_2O_3 a temperatura de cristalização aumenta, a intensidade do evento exotérmico de cristalização é reduzida, a temperatura de transição vítrea aumenta um pouco e a temperatura de fusão decresce.

De acordo com Hruby seu critério é dado pela equação⁴¹:

$$Hr = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$
(1.66)

onde Hr = razão de Hruby é uma medida da estabilidade térmica. Quanto mais próximo T_f estiver de T_x ("onset") melhor é a estabilidade térmica. A adição de Nd₂O₃ não somente aumenta $T_x - T_g$ como também decresce $T_f - T_x$ para o sistema vítreo 5Na₂O-20ZnO-75TeO₂, favorecendo a estabilidade térmica.

Pode-se notar as diferentes influências jogadas por Nd_2O_3 e Na_2O no aumento da estabilidade térmica. O primeiro deve participar proibindo a formação cristalina enquanto o último atua principalmente como agente de quebra da rede vítrea decrescendo a temperatura líquidus e a temperatura de transição vítrea.

Neste trabalho Wang et al³³ fizeram uso da curva denominada de curva V dada pela seguinte equação :

$$\boldsymbol{\alpha}_{1} = \boldsymbol{A}_{o}\left(\frac{1}{\boldsymbol{\lambda}^{4}}\right) + \boldsymbol{B}_{o} \exp\left(\frac{\boldsymbol{B}_{1}}{\boldsymbol{\lambda}}\right) + \boldsymbol{C}_{o} \exp\left(\frac{-\boldsymbol{C}_{1}}{\boldsymbol{\lambda}}\right)$$
(1.67)

para estimar as perdas mínimas intrínsecas das fibras ópticas de vidros teluritos, onde A_o , B_o , B_1 , C_o e C_1 sendo constantes. O primeiro termo indica perdas devido ao espalhamento da luz devido a densidades microscópicas e flutuações de composição na matriz vítrea. Estes efeitos decrescem rapidamente com o aumento do comprimento de onda.

O segundo e o terceiro termo descritos, respectivamente, são perdas devido à absorção ultravioleta da borda de banda eletrônica (cauda de Urbach) e perdas da borda infravermelho surgindo da absorção de multi-fonons.

Com vidros teluritos com somente um constituinte, o primeiro termo pode ser calculado pela seguinte equação da referencia³⁵:

$$A_{o} = \frac{8}{3}\pi^{3}n^{2}p^{2}\beta kT_{g} = \frac{8}{3}\pi^{3}(n^{2}-1)^{2}\beta kT_{g}$$
(1.68)

onde n é o índice de refração do vidro telurito, p é a constante fotoelástica média, β é a compressibilidade isotérmica, T_g é a temperatura de transição vítrea e k é a constante de Boltzmann.

O segundo e o terceiro termo da equação (1.67) são utilizados para o ajuste dos dados experimentais nos espectros UV e infravermelho das fibras ópticas para vidros teluritos, fluoretos e calcogenetos, como ilustra a tabela 1.7.

As perdas mínimas projetadas de fibras ópticas de vidros teluritos são calculadas em torno de 3,6 x 10^{-3} dB/Km e o comprimento de onda do mínimo da absorção é da ordem de 3,02 µm, os quais são comparáveis aos das fibras ópticas de vidros teluritos, mas as perdas são da ordem de um terço da das fibras ópticas de vidros calcogenetos.

A figura 1.6 ilustra a curva V para vidros teluritos. Com a presença em 3,33 e 2,86 μ m da absorção devido a íons OH⁻ a perda mínima predita deveria ser deslocada a 1,8 x 10⁻² dB/Km em 1,9 μ m. Entretanto, as perdas mínimas realizadas por Wang et al³³ para suas fibras ópticas de vidros teluritos foram cerca de 0,9 dB/Km em 1,35 μ m. Estas altas perdas provavelmente foram devido a impurezas das matérias primas iniciais, contaminações devido ao cadinho e fusão no ar. As vibrações fundamentais de rede dos vidros teluritos foram encontradas em 690 cm⁻¹.

Para a fabricação de suas fibras ópticas Wang et al³³ fez uso de dois métodos (i) "rod-intube" e (ii) técnica de sucção para a fabricação das preformas. O resultado foi uma geometria da fibra com diâmetro do núcleo com 5 μ m (composição do núcleo Nd₂O₃-1,5Bi₂O₃-6Na₂O-15,5ZnO-77TeO₂) e diâmeto da fibra de 125 μ m (composição da casca 5Na₂O-20ZnO-75TeO₂). Em contraste, com vidros silicatos, boratos, fluorofosfatos e fluoretos que já foram extensivamente pesquisados como vidros lasers, vidros teluritos não tiveram até recentemente grande atenção na literatura. Entretanto, devido às suas propriedades peculiares este panorama vem mudando drasticamente³³.

Como o papel da relaxação multifonons rede-elétrons é muito critica na determinação da eficiência da fluorescência, já foram realizadas diversos estudos da taxa não radiativa multifonons em diversas matrizes 38,39,40 . Estes estudos mostraram que quando o número de ocupação de fônons for menor do que 1 e o acoplamento com o fônon for fraco a probabilidade de transição da relaxação multifonons W_{mrt} pode ser dada pela equação:

$$W_{mrt} = \boldsymbol{\beta} [\boldsymbol{n}(\boldsymbol{w}, \boldsymbol{T}) + 1]^{p} \exp(-\boldsymbol{\alpha} \Delta \boldsymbol{E})$$
(1.69)



Figura 1.16. Espectro das perdas projetadas e medidas em fibras ópticas de vidros Na_2O -ZnO-TeO₂ a equação 1.3 foi empregada para ajustar os dados experimentais no espectro UV e infravermelho das fibras. Curva 1: borda eletrônica; curva 2: borda infravermelho com a presença de íons OH; curva 3: borda infravermelho sem a presença de OH⁻ e curva 4: Espalhamento Rayleigh³³.

Tabela 1.7 Parâmetros de ajuste para a equação 1.69 para vários vidros³³

Vidro (ref.)	Perdas por	Perdas por absorção	Perdas por	Perdas mínimas
	espalhame	no ultravioleta	absorção no	projetada
	nto de	(dB/Km)	infravermelho	(dB/Km)
	Rayleigh		(dB/Km)	em
	(dB/Km)			(λ (μm)
TeO ₂ (33)	$0,29/\lambda^4$	6,47 x 10 ⁻⁶	$5,75 \times 10^{15} \exp(-$	3,5 x 10 ⁻³
		exp(9,84/λ)	126,6/λ)	(3,02 µm)
SiO ₂ (10)	$0,70/\lambda^4$	-	$3,4 \times 10^{11}$	1,2 x 10 ⁻¹
			$exp(-31,4/\lambda)$	(1,55 µm)
BaF ₂ -GdF ₃ -	$0,112/\lambda^4$	2,56 x 10^{-5}	$2,82 \times 10^{14} \exp(-$	1,1 x 10 ⁻³
$ZrF_{4}(42)$		$\exp(6,76/\lambda)$	163/λ)	(3,44 µm)
GeS ₃ (42)	$3.97/\lambda^4$	5,26 x 10 ⁻⁸	$5,63 \times 10^{12} \exp(-$	1,1 x 10 ⁻²
		$exp(15,2/\lambda)$	164/λ)	(4,54 µm)

onde β é uma constante característica da matriz, ΔE é o gap de energia entre dois níveis sucessivos e α é expressada por:

$$\alpha = \left(\hbar\omega\right)^{-1} \left(\ln\frac{p}{g(n_p+1)} - 1\right) = -\left(\hbar\omega\right)^{-1}\ln(\varepsilon_c)$$
(1.70)

onde g é a constante de acoplamento eletron-fonon (ε_c é a constante de acoplamento, $\hbar \varpi$ é a energia do fóton que contribui predominantemente ao processo de relaxação, p é o número de fônons emitidos no processo, nominalmente $P_r = \frac{\Delta E}{\hbar \varpi}$ e n_p é o número de ocupação dos fônons definido através da equação de Bose-Einstein:

$$\boldsymbol{n}_{p} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\boldsymbol{\omega}}{\boldsymbol{k}\boldsymbol{T}}\right) - 1 \right]^{-1}$$
(1.71)

Da equação acima, é claro que para uma dada matriz vítrea a probabilidade da relaxação não radiativa entre dois níveis eletrônicos decresce com o aumento do gap de energia ΔE e do número de fônons requerido para fazer uma ponte neste gap, com a ressalva de que não ocorra significante variação no valor de ε . A tabela 1.8 mostra valores típicos para várias matrizes vítreas^{44,45}.

Portanto, a taxa de transição não radiativa decresce na seqüência Fosfato > Silicato > Germanato > Telurito > Fluoreto > Calcogeneto. Os vidros teluritos apresentam as menores taxas de transição não radiativas entre os vidros óxidos. No caso do sistema vítreo estudado por Wang et al, $5Na_2O-20ZnO-75TeO_2$ a maior energia de fônon situa-se em 690 cm⁻¹.

Wang et al³³, realizaram estudos das propriedades espectroscópicas dos íons de Er^3 em sua matriz vítrea com objetivos de aplicação na janela de comunicação óptica em 1,55 μ m.

Este autor reportou³³ os parâmetros de Judd-Ofelt^{6,7} e os tempos de vida radiativos para a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para vidros do sistema R₂O-TeO₂ com cerca de 1 wt% de Er₂O₃ como dopante (onde R₂O = Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O) e para o sistema ternário Na₂O-ZnO-TeO₂ com 1 wt% de Er₂O₃. Wang et al³³, observou que os espectros destes vidros são muito semelhantes tanto para baixas quanto para altas concentrações de íons Er³⁺.

Como mostrado na figura 1.17 até a uma concentração de íons Er^{3+} de 1,46 mol% o tempo de vida para a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ não mostra qualquer efeito, mas cai rapidamente da ordem de 50% em 2,87 mol%⁴⁶. Entretanto, o decréscimo no tempo de vida não é tão sensível à concentração de Er_2O_3 como no caso de vidros Na₂O-SiO₂.



Figura 1.17 Tempos de vida para a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em 1,45 µm em função da concentração dos íons de Er³⁺ para os sistemas vítreos Na₂-SiO₂ e 75TeO₂-5Na₂O-20ZnO³³.

Vidro	β (seg ⁻¹)	α (cm)	$\hbar \varpi (\text{cm}^{-1})$	$\mathcal{E}_{ ho}$
Fosfato	$5,4 ext{ x10}^{12}$	4,7 x 10 ⁻³	1200	0,0037
Silicato	$1,4 \ge 10^{12}$	4,7 x 10 ⁻³	1100	0,0057
Germanato	$3,4 \ge 10^{10}$	4,9 x 10 ⁻³	900	0,013
Telurito	$6,3 \ge 10^{10}$	4,7 x 10 ⁻³	700	0,037
Fluoreto	1,88 x 10 ¹⁰	5,77 x 10 ⁻³	500	0,056
Calcogeneto	$1 \ge 10^6$	2,9 x 10 ⁻³	350	0,36

Tabela 1.8 Parâmetros não radiativos típicos para diferentes matrizes vítreas³³.

Para o vidro telurito, o espectro da diferença apresenta maior valor (0,3 a 0,2 x 10^{-20} cm²) na região de menor comprimento de onda da banda e uma ampla largura de banda para o espectro de fluorescência no lado de maior comprimento de onda (1,53 – 1,62 µm), o que segundo Wang foi a primeira observação de se fabricar amplificadores com grande largura de banda.

Um problema com fibras ópticas ativas bombeadas em 0,8 µm, é a absorção do estado exitado (ESA)⁷. As razões calculadas de GSA (${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$) para ESA (${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}H_{11/2}$) em vidros silicatos e vidros teluritos são 0,34 e 1,23, respectivamente.

A forma das bandas dos espectros de absorção também tem que ser considerada, mas baseada nas probabilidades de transição total apresentam um melhoramento três vezes maior em vidros teluritos do que em vidros silicatos contra o efeito ESA do bombeio em 0,8 µm.

As razões entre o ESA da fluorescência (${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) pela (${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$) para vidros silicatos e teluritos é de 4,6 e 3,5 respectivamente, os quais são comparáveis.

A dependência do tempo de vida com a matriz vítrea telurito é mostrada na tabela 1.9. Wang et al.³³ observou que existe uma forte dependência com os modificadores de rede. Variou de 2,6 mseg a 7,8 mseg. Wang et al³³ preparou mais de 50 diferentes composições e pesquisou seus espectros de emissões.

Diferente dos vidros silicatos, que mostram uma grande variedade de espectros de emissões em função da composição⁴⁷, quase todos os espectros de vidros teluritos são semelhantes com relação à largura de banda da emissão, número de máximos e detalhes estruturais. São ligeiramente diferentes na razão de intensidade.

Isto é devido à possibilidade de que os íons de terras raras entrem na rede vítrea TeO_2 como modificadores de rede⁴⁸. Wang et al³³ fez a primeira observação de que as bandas de emissão em vidros teluritos eram mais largas do que em outros sistemas vítreos.

Composição (%)	$\mathrm{Er}^{2}\mathrm{O}_{3}$	e ₁	e ₂	e ₃
(100-x)TeO ₂ +xX	(wt%)	(mseg)	(mseg)	(mseg)
PbI-Bi ₂ O ₃ -WO ₃ -La ₂ O ₃	0,99	2,64	2,59	2,64
15B ₂ O ₃	1,29	3,08	3,13	3,22
5Nb ₂ O ₅	1,15	3,91	4,15	4,42
10P ₂ O ₅	0,1	4,03	4,49	5,05
10GeO ₂	1,22	4,10	4,22	4,42
25WO ₃	1,19	5,29	6,14	6,51
15TiO ₂	1,65	5,74	5,88	6,08
7La ₂ O ₃	1,03	6,25	6,66	7,03
10Na ₂ O-10TiO ₂	1,29	6,45	6,45	6,49
18Bi ₂ O ₃	1,42	6,98	7,13	7,37
10Bi ₂ O ₃ -10TiO ₂	1,04	7,15	8,06	9,03
30BaO	1,16	7,88	7,37	7,62

Tabela 1.9 Dependência do tempo de vida da transição ${}^{3}I_{13/2} \rightarrow {}^{3}I_{15/2}$ dos três "e-fold" com a composição vítrea⁴⁸

Tomando por base os trabalhos de pesquisadores japoneses que foram os primeiros a conseguirem fabricar amplificadores ópticos de vidros teluritos com grande largura de banda^{49,50,51}, Jha et al⁴⁸ também estiveram envolvido em trabalhos relacionados com vidros teluritos para serem aplicados no campo de amplificadores ópticos, realizando estudos de espectroscopia de emissão e medidas do tempo de vida na transição laser ⁴I_{13/2} \rightarrow ⁴I_{15/2} dos íons de Er³⁺ dopados em vidros do sistema TeO₂-ZnO-Na₂O, cujo principal objetivo foi sempre discussões das análises da espectroscopia Raman relacionada com a estrutura destes vidros e explicação da fotoluminescência dos íons de Er³⁺ próximo de 1,5 µm levando em conta efeitos da concentração de íons OH⁻ na rede vítrea.

Além disso, realizou análises relacionadas com a influência da concentração dos íons de Er^{3+} e dos modificadores de rede (ZnO e Na₂O) nos tempos de vida do nível ⁴I_{13/2} e a forma da banda do espectro de emissão . Este autor observou que o aumento da

concentração dos íons de Er³⁺ resulta no alargamento espectral como uma conseqüência dos íons de Er³⁺ serem distribuídos na estrutura vítrea.

Suas medidas dos tempos de vida da emissão em ${}^{4}I_{13/2}$ variou entre 4,5 mseg e 7,8 mseg sendo fortemente dependente da concentração dos íons OH⁻. A origem estrutural do alargamento espectral da linha de emissão dos íons de Er^{3+} é discutida neste seu trabalho pela análise dos componentes espectrais em sistemas vítreos teluritos, silicatos e fluoretos.

Ele conseguiu explicar o grande número de componentes espectrais em vidros teluritos, silicatos e fluoretos e a dependência das intensidades das linhas devido a variações sitiositio da rede vítrea dos íons de Er³⁺ na estrutura de cada um destes sistemas vítreos. Fazendo uso de estudos de espalhamento Raman, encontrou as bandas relacionadas com as sub-estruturas encontradas nos vidros teluritos objeto de seu estudo, nomeando as diversas bandas ilustradas na tabela 1.10a.

		Bandas	Raman	(v_R) e in	tensidade	relativa do
	pico (%)					
Composição do vidro	Cauda de	Banda	Banda	Banda	Banda	Banda E
(mol%)	Urbach	А	В	С	D	
	$E_{o}(eV)$					
80TeO ₂ -10ZnO-10Na ₂ O	5,44	440	591	663	730	778
		(48%)	(19%)	(91%)	(42%)	(49%)
90TeO ₂ -10ZnO	5,08	420	601	656	717	768
		(53%)	(19%)	(77%)	(30%)	(38%)
60TeO ₂ -10ZnO-20Na ₂ O	6,25	450	583	681	765	793
		(17%)	(9%)	(51%)	(64%)	(31%)
α - TeO ₂	-	450	611	659	716	773

Tabela 1.10a. Composição, cauda de Urbach e bandas do espalhamento Raman dos vidros estudados por Jha⁴⁸.

Com objetivos de se estudar os efeitos da concentração dos íons de Er^{3+} na transição ${}^{4}I_{13/2}$ $\rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e o tempo de vida no nível do laser, este autor fez uso de amostras de vidros do sistema telurito mencionado acima dopados com diferentes concentrações de íons de Er^{3+} .

Ele encontrou que para maiores concentrações de Er_2O_3 dopados no vidro, maior é a banda de emissão, enquanto que a posição da banda não muda. Devido às diferenças na forma do espectro de emissão para diferentes matrizes vítreas, o autor fez uso de FWHM como uma indicação semiquantitativa do aumento da largura de banda.

Os seus dados mostraram que a FWHM aumentou suavemente até uma concentração de 11000 ppm.

Acima de 20000 ppm não se observou variações significativas na forma do espectro em função da concentração de íons Er^{3+} na rede vítrea.

As composições utilizadas por Jha et al⁴⁸ apresentam emissião $(8,5x10^{-21} \text{ cm}^2)$.

Diferente dos silicatos e ZBLAN o alargamento espectral dos vidros teluritos é muito mais largo com os valores de FWHM variando entre 50 e 77 nm, comparados com o valor de 65 nm para o vidro ZBLAN e 44 nm para silicatos (Al/P/SiO₂) e 8 nm para o vidro silicato. A principal razão para isto, segundo Jha⁴⁸ é devido ao ambiente do campo local ligante dos íons dopantes.

Tomando por base as análises do ajuste das bandas das curvas de absorção e emissão a temperatura ambiente Jha argumenta que pode-se determinar a extensão total do nível Stark e o desdobramento dos sub níveis .

Das análises do ajuste das bandas, Jha⁴⁸ encontrou os valores da soma das diferenças de energia entre os níveis ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$, ΔE_{total} (cm⁻¹) e comparou com os valores de ΔE_{1} que é para a absorção do estado fundamental. A diferença ($\Delta E_{total} - \Delta E_{1}$) é segundo Jha et al.⁴⁸ a diferença da extensão do desdobramento Stark do estado fundamental ${}^{4}I_{15/2}$.

Sua análise demonstrou que o estado fundamental depara-se com um maior grau do desdobramento Stark do que o nível ${}^{4}I_{13/2}$ o que foi consistente com o encontrado com vidros silicatos dopados com íons de Érbio.

Ele mostrou que o número de componentes no vidro binário é maior do que em vidros teluritos ternários, mostrando que quando a concentração molar do óxido modificador aumenta, aumenta a transformação estrutural na rede vítrea como de estruturas TeO_4 para estruturas $TeO_{3+\delta}$ a $TeO_{3+\delta}$ a TeO_3 .

A presença do grande número de unidades TeO_3 confirma que a continuidade da rede vítrea é substancialmente decrescida, levando a uma menor variação do ambiente dos íons de Er^{3+} de um sítio a outro. Segundo Jha et al⁴⁸ isto leva para vidros ternários somente sete componentes espectrais.

Existe forte evidência da análise dos espectros para vidros ternários que com o aumento da concentração dos dopantes, aumenta o desdobramento dos sub níveis Stark, indicando que os íons de Er^{3+} ocupam novos sítios da rede vítrea o que leva à posterior modificação da forma da banda.

O desdobramento Stark aumenta com o aumento da covalência da rede vítrea, o que é consistente com a comparação dos valores de $\Delta E_{1 e} \Delta E_{estado fundamental}$ para os três sistemas vítreos estudados por Jha⁴⁸. A covalência da rede decresce na seguinte ordem silicato > TeO₂ > ZBLAN.

A análise realizada por Jha⁴⁸ do ajuste das bandas da emissão espectral a temperatura ambiente mostrou que os sub-níveis Stark individuais foram devido aos alargamentos homogêneo e inomogêneo. O desdobramento homogêneo é descrito pela equação:

$$\Delta \boldsymbol{v}_{ab} = \boldsymbol{A}_a + \boldsymbol{A}_b + \frac{2}{\boldsymbol{T}_{2(ab)}}$$
(1.72)

onde Δv_{ab} é a largura espectral, $A_{(a,b)}$ é a taxa de decaimento dos níveis a e b e $T_{2(ab)}$ é a taxa efetiva de relaxação associada com o alargamento do fônon que é conhecido como defasagem no tempo.

Por sua vez, o desdobramento inomogêneo de cada sub-nível Stark é devido às variações sítio-sítio da rede vítrea e depende da composição da matriz vítrea.

Jha et al⁴⁸ realizou comparações da forma de banda de emissão e dos sub-níveis Stark, encontrando que para vidros fluoretos (ZBLAN) parecem ter muito menos range diversificado no que tange o ambiente químico em torno dos íons de Er³⁺ devido ao seu maior caráter iônico do que em vidros teluritos devido ao maior caráter covalente.

A secção trasnversal de emissão encontrada por Jha⁴⁸ em vidros teluritos é muito maior do que em vidros ZBLAN e silicatos devido ao maior valor do índice de refração e a uma maior variedade de sítios em que se posicionam os íons de Er^{3+} .

O efeito do dipolo elétrico na matriz vítrea no campo eletrostático e as interações spinorbita não são distinguidos quantitativamente dos resultados apresentados por Jha. Entretanto, para vidros com grandes átomos (isto é, maior Z), as interações spin-órbita devem dominar mais onde os átomos da rede apresentem menores valores de Z.

Esta, segundo Jha et al⁴⁸ é uma grande distinção entre vidros silicatos, fluoretos e teluritos dopados com íons de Er^{3+} .

Para um amplificador de banda larga, segundo Jha, o produto secção reta de emissão (σ_{ab}) vezes FWHM (λ_{FWHM}) deverá ser grande.

Além disso, Jha et al⁴⁸ encontraram que a taxa de decaimento do nível ${}^{4}I_{13/2}$ era da forma exponencial simples para todas suas amostras de vidros teluritos, desprezando a concentração dos íons Er^{3+} .

Ele demonstrou que nos vidros teluritos existem múltiplos sítios para os íons Er^{3+} e que a emissão ${}^{4}\text{I}_{13/2}$ exibe um considerável alargamento inomogêneo devido a significantes variações entre os sítios para o dopante⁴⁸.

Portanto, decaimento exponencial simples indica a presença de transferência de energia rápida entre os íons de Er^{3+} , que ocorre em escala de tempos muito menores do que o tempo de vida de decaimento, mostrado na figura 1.18.

Seus dados mostraram a ausência de agrupamento dos íons de Er^{3+} mesmo com altas concentrações de dopantes (até 12 000 ppm) como é ilustrado na figura 1.18 na qual o tempo de vida varia com as concentrações de Er_2O_3 de 500 a 45000 ppm com duas diferentes concentrações dos íons OH⁻.



Figura 1.18 Dependência dos tempos de vida experimentais do nível ${}^{4}I_{13/2}$ com a concentração dos íons de Er^{3+} para duas concentrações de íons $\mathrm{OH}^{-(48)}$.

As curvas de tempos de vida versus concentração de íons OH^- apresentam pico máximo e após este pico decresce, indicando que o tempo de vida do nível de laser aumenta com a concentração de Érbio em vidros contendo íons de OH^- . Para concentrações de íons de Er^{3+} menores do que 10 000 ppm, o rápido aumento do tempo de vida do nível ${}^{4}I_{13/2}$ confirma que nem os íons OH^- ativadores do quenching nem a relaxação cruzada íon-íon são os fatores dominantes.

Acima de 15 000 ppm o tempo de vida cai em maior grau em vidros com baixa concentração de íons OH⁻ do que com altas concentrações destes íons, indicando que o processo de relaxação cruzada Er-Er predomina nesta faixa de composição⁴⁸.

Os valores menores dos tempos de vida em vidros com altas concentrações de íons OH⁻ são cauçados provavelmente devido ao aumento do quenching induzido por estes íons.

Segundo Jha er al⁴⁸, o alargamento da banda de emissão com o aumento da concentração dos íons de Er³⁺ que ocorria em suas amostras, sugere fortemente que estes íons devem ocupar sítios como modificadores de rede e estabilizando as ligações dos oxigênios não interligados, que por sua vez é uma explicação do porque a resistência da matriz vítrea à

relaxação térmica aumenta da ordem de 20 °C com a adição de íons de Er³⁺ na matriz vítrea.

O aumento nas temperaturas características deve também ser devido à forte ligação dos íons de Er^{3+} com os oxigênios não interligados. Isto deve sugerir que os íons de Er^{3+} devido a seu maior número de coordenação (que varia entre 6 e 7) não pode participar na formação da rede vítrea^{52,53}.

A contribuição deste número de coordenação entre 6 e 7 do Érbio para a formação da rede vítrea deve ser restrita devido à menor coordenação (5) do Te nos vidros a base de TeO₂.

A intensidade da linha e a forma da transição entre os estados $|j_{a} > e |i_{b} > \acute{e}$ dependente dos elementos da matriz $\langle j\acute{a} | D | i_{b} > e \langle j\acute{a} | M | i_{b} \rangle$ do dipolo elétrico D e magnético M, respectivamente ambos os (χ_{D} , χ_{M}) são proporcionais a n², onde n é o índice de refração da matriz vítrea. A intensidade de linha também depende dos efeitos do campo cristalino da rede conhecido como campo ligante do íon e da interação spin-órbita.

A mistura spin-òrbita (LS) é conhecida tornar –se mais dominante com o aumento de Z dos íons de terras raras⁵⁴. Entretanto, a mistura LS também é dependente da matriz vítrea. As análises das unidades estruturais realizada por Jha, que determinou o ambiente dos íons dopantes foi essencial para seu entendimento do alargamento da banda de emissão. Segundo Jha et al.⁴⁸, a origem do alargamento espectral da emissão dos íons Er^{3+} em vidros à base de TeO₂ pode ser explicada tomando por base a informação estrutural deduzida das técnicas espectroscópicas Raman e UV-visível.

Jha et al.⁴⁸, formularam alguns modelos relacionados com a rede nos vidros TeO₂ que ajudaram a explicar o alargamento das bandas de emissão em vidros teluritos. Os três diferentes tipos de unidades estruturais TeO₄, TeO_{3+ δ} e TeO₃ existem na estrutura de vidros óxidos teluritos e suas proporções relativas são dependentes da natureza química e da concentração dos modificadores de rede utilizados na fabricação dos vidros.

Fazendo uma comparação simples, Jha⁴⁸ encontrou que as principais unidades estruturais em vidros silicatos e vidros fluoretos são tetraedros SiO^{4-}_4 e octaedros Zr^{3-}_6 . Estes três diferentes tipos de unidades estruturais devem determinar o ambiente do campo ligante (campo íon-estático, íon dinâmico e relaxação cruzada íon-íon que dependem da estrutura) do íon dopante e da matriz vítrea. Em um vidro TeO_2 puro, as estruturas TeO_4 dominam e a evolução das estruturas $TeO_{3+\delta}$ para as estruturas TeO_3 começam com a adição dos modificadores de rede como foi sugerido por diversos autores no passado ^{55,56,57,58,49}.

Jha et al⁴⁸ referindo-se a pesquisas prévias sobre a estrutura destes vidros na literatura⁵⁵⁻⁵⁹, propõe modelos para as mudanças estruturais que por sua vez diferem das análises estruturais realizadas. Por fim informa que seu modelo é consistente com suas análises estruturais. Seu abordagem é baseada no entendimento das mudanças estruturais observadas em vidros silicatos e fosfatos:

a) Duas unidades de TeO₄ com coordenação quatro, combinam com um óxido divalente, isto é, ZnO e produz uma nova unidade com Zn^{2+} como um íon de ligação entre unidades TeO₃ e unidades TeO₄.

O íon de ligação zinco (Zn^{2+}) pode ser considerado como uma parte da estrutura Te_2O_7 (ou $TeO_{3+\delta}$). O íon de zinco pode também fazer ligação entre duas bipirâmides de TeO_4 via oxigênio ligado, como é ilustrado na equação (1.75). Deve ser notado que uma estrutura TeO_3 que é uma pirâmide com um átomo de Te em seu àpex e um oxigênio com dupla ligação, favorece uma estrutura tetraédrica pela permissão do Te no ápex mudar para um sítio similar ao Te na estrutura da bipirâmide.

b) A modificação estrutural para uma estrutura $\text{TeO}_{3+\delta}$ também ocorre na presença de íons de sódio monovalentes, como exemplificada pela equação (1.74), exceto no caso dos íons de sódio como modificador de rede onde o sítio do zinco é trocado pelo oxigênio ligado, como ilustrado na equação (1.75). Como resultado disto são produzidos três oxigênios não interligadosligados que por sua vez são distribuídos sobre duas estruturas de bipirâmide TeO₄.

Dois de tais sítios de oxigênios não ligados, devem ser semelhantes aqueles sítios, que são compartilhados, por digamos, o terceiro sítio que deve tomar parte do ambiente do Érbio em um sitio do segundo oxigênio não ligado.

 c) A terceira possibilidade pode ser exemplificada via equação (1.75) na qual uma unidade TeO₃ pode trocar uma unidade TeO₄ formando uma unidade estrutural do tipo:

$$\ddot{\boldsymbol{O}} - \boldsymbol{T}\boldsymbol{e} - \boldsymbol{O} - \boldsymbol{O} - \boldsymbol{T}\boldsymbol{e} - \ddot{\boldsymbol{O}}_{3}$$

$$\parallel$$

$$\boldsymbol{O}$$
(1.73)

Necessariamente segundo Jha et al⁴⁸, tais combinações de unidades estruturais com TeO₃, TeO_{3+ δ} e TeO₄ terão uma maior influência na interação do campo ligante do íon da matriz vítrea e contribui para uma maior variação entre os vários sítios do grupo pontual das terras raras.

Pela transformação da estrutura do vidro de uma bipirâmide a um poliedro $\text{TeO}_{3+\delta}$ que é o modo vibracional mais dominante no espectro Raman, o sítio para um oxigênio duplo ligado ao Te deve variar a um simples oxigênio ligado ao Te. A presença de múltiplas unidades estruturais é o primeiro fator que contribui para afetar as interações íon-matriz vítrea, tanto nos campos estáticos como dinâmicos.

$$O$$

$$\parallel$$

$$2[Te\ddot{O}_{4}] + ZnO = \ddot{O} - Te - O - Zn - O - Te - \ddot{O}_{3} + 2O^{2} \quad (oxigenio \ n\tilde{a}o \ ligado) \quad (1.74)$$

$$O - Na^{+}$$

$$|$$

$$2[Te\ddot{O}_{4}] + Na_{2}O = \ddot{O} - Te - O - O - Te - \ddot{O}_{3} + O^{2} \quad (sitio \ do \ oxigenio \ n\tilde{a}o \ ligado) \ (1.75)$$

$$|$$

$$O - Na^{+}$$

Como menciona Jha⁴⁸ foram reportados na literatura^{55,56,57} que quando óxidos modificadores como BaO, ZnO e Na₂O são adicionados em vidros TeO₂ as unidades TeO₄ gradualmente se transformam de unidades de bipirâmides Te⁴⁺ - LPE(O) coordenado com quatro átomos de oxigênio a unidades poliédricas TeO_{3+ δ}.

A estrutura poliédrica é resultado de um arranjo compartilhado pelo vértice de estruturas piramidais de TeO_3 e bipirâmides TeO_4 . e isto é consistente segundo Jha com seu modelo proposto pela equação (1.74). Como as unidades estruturais TeO_3 e TeO_4 diferem

quimicamente, é esperada a ocorrência da distorção nos sítios dos oxigênios ligados segundo equação (1.74). A evolução da estrutura $\text{TeO}_{3+\delta}$ é manifestada nas intensidades dos picos Raman para o modo de ligação estrutural de estiramento antissimétrico e o pico para o modo angular da estrutura vítrea do TeO₂.

Como resultado do compartilhamento dos vértices das unidades TeO_4 e TeO_3 os modos de vibração de "bending" e as vibrações anti-simétricas das intensidades estruturais do poliedro Te_2O_7 intensificam as bandas em 450 cm⁻¹ e em 660 cm⁻¹. A emergência de unidades poliédricas do Te_2O_7 (= $TeO_{3+\delta}$) dão razão segundo Jha et al⁴⁸ a um conjunto adicional de interações fracas e fortes com os íons da matriz vítrea de TeO_2 e os íons Er^{3+} .

O aumento da tendência para a formação de unidades $TeO_{3+\delta}$ desloca a borda da banda dos vidros TeO_2 para energias maiores de 5,08 eV a 5,44 eV nos vidros teluritos estudados por Jha et al⁴⁸, nos quais a estrutura é mais modificada devido à presença de grandes concentrações de óxidos modificadores como Na₂O e ZnO.

O deslocamento da banda de energia é também uma indicação da variação da intensidade do campo do cátion em torno do LPE que também afeta o índice de refração do vidro telurito.

Posteriormente em outro trabalho, Shen et al.⁶⁰ volta a realizar estudos mais profundos neste mesmo sistema vítreo. Onde se estudou com mais detalhes, as relações entre a composição da matriz vítrea e as propriedades espectroscópicas destes vidros teluritos dopados com íons de Er^{3+} .

Seus estudos se concentraram na absorção dos íons Er^{3+} para um vidro telurito com composição ternária (90-x)TeO₂-9ZnO-xNa₂O-1Er₂O₃ (x = 5, 10, 15 e 20), realizando comparações dos valores das secções reta de absorção em 800, 980, 1495 e 1532 nm e os valores de pico I₁₄₉₅/I₁₅₃₂, I₉₈₀/I₁₅₃₂ e I₈₀₀/I₁₅₃₂ em função da composição dos alcalinos na rede vítrea.

Este autor comparou o espectro de emissão normalizado para diferentes composições vítreas. As secções retas dos espectros de absorção e de emissão dos picos variaram pouco em função da concentração de íons de sódio.

Entretanto, as formas das bandas de absorção permanecem semelhantes em sua forma. As secções retas de absorção dos íons de Er^{3+} em 800, 980 e 1495 nm, decresceram muito pouco com o aumento da concentração dos íons alcalinos na rede vítrea.

Entre os três comprimentos de onda de bombeio, a secção reta de absorção em 800 nm é menos do que metade da banda em 980 nm, enquanto que a da banda em 1480 nm é quase duas vezes maior do que a da banda em 980 nm.

É esperado que ocorra uma variação na secção reta de absorção com o aumento da concentração dos íons de Na₂O, desde que a troca de Na₂O por TeO₂ aumenta o índice de refração da matriz vítrea, o que melhora a secção reta de absorção.

Segundo Shen et al⁶⁰, ficou evidente de seus espectros Raman que quando os íons alcalinos substituem TeO₂, a estrutura torna-se menos empacotada com mais oxigênios não ligados e unidades trigonais TeO₃^{17,25,26}; portanto, a interação do campo ligante entre os íons de Er^{3+} e a matriz vítrea torna-se mais fraca; resultando no decréscimo da secção reta de absorção.

As razões entre os picos I_{800}/I_{1532} e I_{980}/I_{1532} permanecem virtualmente inalteradas com o aumento na concentração dos íons alcalinos. Inicialmente a razão I_{1495}/I_{1532} permanece inalterada, mas varia um pouco além de 15 mol%. Segundo Shen⁶⁰ a razão para que a secção reta de absorção em 800 nm e 980 nm ser menos sensível a composição do que as bandas em 1495 e 1532 nm é que os níveis de energia ${}^{4}I_{9/2}$ e ${}^{4}I_{11/2}$ têm menores J (momento angular total); assim, a extensão do desdobramento Stark é menor, comparado ao desdobramento dos níveis ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$.

Estas duas bandas em 1495 e 1532 nm originam do mesmo nível de energia ${}^{4}I_{13/2}$, no entanto emergem de diferentes sub-níveis. A razão de intensidades entre estas duas bandas reflete a distribuição dos sub-níveis como a que determina a largura e a planicidade da transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$.

Quanto mais fraca for a interação íon dopante-íon da matriz vítrea Shen et al²⁴ mostrou com seus dados que isto resulta em um espectro de emissão com banda mais estreita.

Shen et al⁶⁰ realizaram neste trabalho estudos sobre os efeitos da troca do Na_2O pelo Li_2O e K_2O com relação ao espectro de absorção e emissão, observando que os valores das secções reta e intensidades dos picos foram menores.

A forma da banda do estado fundamental do espectro de absorção na região de 1480 nm é muito semelhante em vidros teluritos com a de diferentes íons alcalinos. Entretanto, há um pequeno mas sistemático decrescimo nos valores das secções retas quando se compra um vidro com Li₂O com seu análogo Na₂O e K₂O.

A transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em vidros dopados com íons de Er^{3+} é dominada mais pela interação de dipolo magnético do que por dipolo elétrico, o qual é devido à variação do índice de refração (ou a constante dielétrica) da matriz vítrea não variando a posição das bandas de absorção e de emissão para a transição acima.

O decréscimo nos valores das secções retas em vidros dopados com íons de Na e K é uma manifestação da redução na interação da interação global da matriz vítrea. A intensidade da interação depende sobremaneira das polarizabilidades molares e suscetibilidades magnéticas dos compostos alcalinos sob consideração^{61,62}.

Notou que os valores negativos das suscetibilidades diamagnéticas dos óxidos alcalinos aumenta do Li₂O ao K₂O, o qual para o Er_2O_3 (incluindo outros lantanídeos) é grande e positivo da ordem de 73920 x 10⁻⁶ (em unidades cgs⁶³), indicando a forte natureza paramagnética dos óxidos lantanídeos.

Os multipolos combinados O-RE-O-R (Li, Na, K) nos sítios dos oxigênios não ligados no vidro TeO₂ apresentam um forte acoplamento paramagnético, o qual aumenta do íon de Potássio ao íon de Lítio, da mesma ordem do que ocorre com a variação da forma da banda.

O efeito do aumento da concentração de um alcalino como o aumento dos valores das suscetibilidades diamagnéticas é devido à forte interação paramagnética que os valores da razão de intensidades (I_{1495}/I_{1532}) para diferentes vidros contendo íons alcalinos decresce do Li⁺ ao K⁺ como a largura das bandas.

As variações observadas por Shen⁶⁰ na forma das bandas para a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em vidros teluritos com ZnO são menos significantes do que os efeitos de modificações observados para os íons alcalinos.

A relatada insensibilidade composicional da forma da banda na presença de ZnO é devido a maior diferença no papel estrutural que um íon Zn^{2+} desempenha comparado a um íon R⁺. O ZnO atua como um estabilizador de rede pelo emparelhamento com os sítios dos elétrons LPE (lone pair eletrons) nas estruturas TeO₄, TeO₃ e TeO_{3+δ} ^{11,13,16}.

Este emparelhamento com os sítios LPE significa que os íons Zn^{2+} na estrutura TeO_n (n = 3-4) raramente é encontrada com íons de Er^{3+} em sua imediata vizinhança, segundo sugere Shen et al⁶⁰ que a forma da banda não é afetada pela presença do ZnO.

Por outro lado, um íon de Er^{3+} devido a seu grande número de coordenação (CN ≥ 6)¹⁹ tende a ocupar sítios dos oxigênios não ligados como o fazem os íons alcalinos como o Li, Na e K.

Conseqüentemente aumenta a probabilidade de encontrar um íon de Er^{3+} na segunda camada de coordenação de um íon alcalino, que por sua vez é devido a que os multipolos O-RE-O-R- (R = Li, Na, K) têm maior influencia nas secções retas de absorção e emissão do que nos íons Zn^{2+} .

Shen et al.⁶⁰ também pesquisou os efeitos da concentração dos íons de Er^{3+} no espectro de emissão e nos tempos de vida do nível ⁴I_{13/2}. Seu estudo ilustra o espectro de emissão normalizado dos íons de Er^{3+} a diferentes composições, na qual é observado um significante alargamento da emissão com o aumento dos íons Er^{3+} .

Como não muda nem a forma da banda nem a posição da mesma com o aumento da concentração, Shen⁶⁰ sugere que o alargamento seja devido ao grande número de diferentes sítios que estão sendo populados com o aumento da concentração dos íons Er^{3+} na matriz vítrea.

Estes sítios devem ter uma faixa de simetria e configuração, que devem variar devido à estrutura local e também devido a diferentes coordenações dos íons de Er³⁺. Pode-se notar segundo Shen que pelo aumento da concentração dos íons de Er³⁺ na matriz vítrea, melhora a contribuição paramagnética da interação dos multipolos.

Os dados de Shen et al⁶⁰ confirmaram que existe uma ausência de aglomeramiento de íons de Er^{3+} mesmo com altas dopagens da ordem de 10000 ppm. Semelhante ao trabalho de Jha et al⁴⁸, as concentrações de íons de Er^{3+} menores do que 10000 ppm e o rápido aumento do tempo de vida do nível ⁴I_{13/2} confirma que nem os íons OH⁻ (ativador do quenching) nem a interação íon-íon (relaxação cruzada) é um fator determinante.

Acima de 15000 ppm o tempo de vida cae mais suavemente em vidros com baixas concentrações de íons OH⁻ indicando que os processos de relaxação cruzada íon-íon dominam o processo.

Os menores valores dos tempos de vida medidos em vidros com altas concentrações de íons OH⁻ não eram esperados, os quais são é devidos ao aumento dos íons OH⁻ que induzem o quenching. O aumento inicial no tempo de vida com o aumento da concentração foi explicado em detalhes devido à presença de uma ampla variação na ocupação dos sítios¹¹.

A maiores concentrações, quando os íons de Er^{3+} começam a competir com os íons alcalinos e os óxidos estabilizadores de rede, decresce a separação íon-íon, correspondendo a concentrações da ordem de 20000 ppm.

É lembrado por Shen et al.⁶⁰ que para baixas concentrações de íons Er^{3+} a energia de migração de um sítio de Er^{3+} a outro sítio de Er^{3+} deve tornar-se dominante, a qual desaparecerá com o aumento da concentração dos íons de Er^{3+} e íons OH⁻.

Segundo Shen al⁶⁰ a origem da grande largura de banda em vidros teluritos dopados com íons de Er³⁺ está relacionada com a interação íon-íon pela consideração de dipolos elétricos e sua dependência estrutural baseada nas análises da ligação química, podendo apresentar algumas conclusões como:

- a) A existência de grandes quantidades de sítios na estrutura dos vidros teluritos originados da presença na rede vítrea de estruturas TeO_4 , TeO_3 e $TeO_{3+\delta}$ tendo diferentes comprimentos de ligação Te-O, que variam entre 0,188 e 0,222 nm.
- b) Cada uma das três unidades estruturais mencionadas acima em vidros teluritos tem um sítio LPE, que é equivalente a uma carga de um íon de oxigênio. A interação de dipolo devido a um LPE é fortemente dependente do tipo de modificadores e estabilizadores de rede incorporados.
- c) Os íons de Er³⁺ também exibem mais do que uma coordenação (6-8) devido à sua estrutura complexa⁶⁰, a qual em combinação com três diferentes tipos de ambientes TeO_n e sítios LPE produzem uma faixa de possíveis variações de sítios.
- d) Uma análise da susceptibilidade molar dos íons alcalinos e íons RE também exibe que a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ seja dominada pela interação de dipolo magnético e as variações observadas na forma da banda são também fortemente dependentes das interações paramagnéticas dos múltiplos pares O-Er-O-R em vidros à base de TeO₂.

A intensidade das interações é manifestada claramente pelas medidas da emissão a baixas temperaturas, às quais identificam os níveis de transição dominantes e suas contribuições ao alargamento da banda.

1.3.3 Vidros Teluritos Dopados Com Íons de Tm³⁺.

Como mostrado anteriormente, devido as propriedades estruturais favoráveis, amplificadores de vidros teluritos dopados com Érbio^{64,65,66} e Túlio^{67,68,69} provaram serem excelentes materiais para a região da banda S (1450-1530 nm).

A despeito do considerável avanço na literatura relacionados com as performances de amplificadores ópticos baseados em vidros fluoretos, a industria de telecomunicações não aceita seu uso em sistemas de telecomunicações ópticas devido ao fato de que a fabricação de fibras ópticas de vidros fluoretos e sua "solda" com a fibra óptica de sílica é problemática e muito difícil.

Foi observado na literatura que fibras de vidros fluoretos dopadas com íons de Tm^{3+} mostram um problema intrínseco para operarem em 1530 nm devido ao fato de que o estado excitado inferior ${}^{3}F_{4}$ apresenta maior tempo de vida do que o nível superior ${}^{3}H_{4}$. A desativação do estado ${}^{3}F_{4}$ dos íons de Tm^{3+} é então muito importante. Um processo de desativação por meio da conversão ascendente foi descrita na literatura pelo processo de bombeio em 1064 nm, pois excita o nível ${}^{3}H_{4}$ e depopula o nível ${}^{3}F_{4}$ ^{68,69}.

Outro esquema para eliminar tal problema é codopar a fibra de vidro fluoreto com íons de Ho^{3+} e realizar o bombeio em 790 nm no nível ${}^{3}\text{H}_{4}$ dos íons de Tm^{3+} ⁴. Outro processo consiste em usar um processo de cascata na qual o nível ${}^{3}\text{F}_{4}$ é eficientemente depopulado pela emissão estimulada do nível ${}^{3}\text{H}_{4}$ em 1860 nm durante o ciclo óptico do laser de bombeio em 790 nm⁷⁰.

O diagrama de nível de energia esquemático ilustrado na figura 1.19, mostra os estados de energia dos íons Tm^{3+} e Ho³⁺ envolvidos na absorção e na emissão no infravermelha com respeito a emissão dos íons Tm^{3+} em 1470 nm (³H₄) e emissão dos íons Ho³⁺ (⁵I₇),

tão bem quanto as possíveis transferências de energia para (Tm:Ho) e (Tm:Tm) nestes vidros teluritos.



Figura 1.19 Níveis de energia dos íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} e métodos de inversão de população do nível ${}^{3}\text{F}_{4}^{70}$.

Wang et al¹ também estiveram envolvidos com trabalhos relacionados com a dopagem de vidros teluritos com íons de Tm^{3+} . A dopagem com íons de Tm^{3+} já tem sido intensivamente pesquisado para ser utilizado em amplificadores ópticos^{65,66}.

Tanto a emissão em 2,3 µm relacionada com a transição ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ quanto em 1,88 µm relacionada com a transição ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ são muito atrativas para serem utilizadas em fibras ópticas com objetivos de se fabricar dispositivos para sensores químicos, aplicações em medicina e transmissão atmosférica além da emissão em 1,47 µm que está próxima da terceira janela de telecomunicação em fibras ópticas de sílica.

Além disso, os íons de Tm^{3+} apresentam uma forte banda de absorção em torno de 0,79 µm relacionada com a transição ${}^{3}\text{H}_{6} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$ que é um conveniente comprimento de onda de bombeio para diodos laser semicondutor de AlGaAs comercial.

Embora fibras de sílica dopadas com íons de Tm^{3+ (67)} e fibras laser de vidro fluoreto⁶⁶ já tenham sido reportadas na literatura, a primeira sofre de problemas relacionados com a

alta energia de fônons e a última com sua pobre estabilidade térmica e durabilidade química.

A baixa energia de fônons dos vidros à base de TeO_2 situa-se em torno de 600 cm⁻¹ que por sua vez é menor do que o da sílica de 1100 cm⁻¹ maior do que a de vidros fluoretos de 500 cm⁻¹.

Como é necessário ter 5 a 6 fônons para fazer a ponte para a transição ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ (4500 cm⁻¹) e a transição ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (5300 cm⁻¹), respectivamente, Wang et al³³, esperavam que vidros à base de TeO₂ forneceriam muito maior eficiência quântica do que vidros de SiO₂ em 1,47 µm e 1,88 µm, respectivamente.

Para que ocorram efeitos laser em 1,47 μ m, segundo Wang et al³³, é necessário congelar o tempo de vida relativamente longo do nível inferior dos íons de Tm³⁺, pois de outra maneira a vantagem relacionada com um sistema de quatro níveis apresentado pelos íons de Tm³⁺ será perdida, como mencionado anteriormente.

Alguns trabalhos já demonstraram este fato com a codopagem com íons de Tb^{3+5} e íons de Ho^{3+69} . Estes resultados já reportados indicaram que a codopagem com íons de Ho^{3+} decrescem o tempo de vida do nível inferior de quase duas ordens de grandeza com menos efeitos no nível superior.

Portanto, Wang et al.³³ selecionaram este íon com objetivos de estudar os efeitos de "quenching" ou depopular o nível inferior ${}^{3}F_{4}$ dos íons de Tm³⁺ na emissão em 1,47 µm. Segundo Wang et al³³, para obter um sistema eficiente, é sempre necessário manter a concentração da codopagem abaixo de um certo valor, que dependerá da matriz vítrea e de mecanismos de "quenching". Este fenômeno, denominado de "quenching" da concentração, é provocado pelo forte acoplamento entre os próprios íons ativos.

Shen et al⁶⁰ estiveram também envolvidos com este campo, onde realizaram estudos em três tipos de vidros teluritos, diferentes do estudado por Wang et al³³, encontrando resultados similares.

Segundo Shen et al⁶⁰, em trabalho mais recente, amplificadores a fibra fluoreto dopadas com Tm³⁺ (TDAF) em 1,46 μ m têm atraído considerável atenção como um meio de estender a largura de banda de transmissão de fibras ópticas além da faixa disponível para amplificadores ópticos a fibra dopada com Er³⁺ (EDFA)^{49,70,51}. Vários tipos de TDFA

foram desenvolvidos utilizando diferentes esquemas de bombeio e métodos de aliviar a população do nível inferior para laser^{71,72,73,69}.

Conforme mencionado acima, a transição em 1,47 μ m é ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$. O nível ${}^{3}H_{4}$ pode ser diretamente excitado pelo bombeio em 790-800 nm. Entretanto, o efeito laser na banda em 1,46 μ m é limitado pelo fato de que o tempo de vida do nível superior ${}^{3}H_{4}$ é quase 5 vezes menor do que o tempo de vida do nível inferior ${}^{3}F_{4}$, que é denominado de "auto-terminal" para a transição em 1,47 μ m.

Os prolongados tempos de vida do nível inferior tornam a ação laser difícil de operar, desde que o nível não pode depopular rapidamente para depopular o nível fundamental para promover uma eficiente inversão de população no nível ³H₄.

Por isto, o projeto do amplificador deve incluir meios de extinguir o nível ${}^{3}F_{4}$. Vários esquemas foram demonstrados com sucesso em fibras de vidro fluoreto (ZBLAN) dopadas com Tm $^{3+}$. Bombeio por conversão ascendente em 1064 nm e esquemas de múltiplos bombeios utilizando fontes em 1060/1200nm e 1060/1200/1400 nm foram adotados com sucesso para amplificação com mais do que 40% de eficiência de conversão 49,70,51 .

O esquema de bombeio dual usando fontes em 800/1040 nm foram também utilizadas para pequenos ganhos⁷³. Em outro esquema, a fibra é codopada com íon de $Tm^{3+} + Ho^{3+}$ e bombeadas em 790 nm no nível ³H₄ do íon de Tm^{3+} ^{29,30}. O nível ³F₄ é extinto via a transferência de energia ao nível casado ³I₄ do íon Ho³⁺.

Para amplificadores da banda S dopados com íons de Tm³⁺, a borda principal do espectro de ganho deveria sobrepor com a extremidade final do espectro do ganho para EDFA objetivando melhorar a relação sinal/ruído em um amplificador multicanal com grande largura de banda operando na região de 1450-1580 nm.

Como mencionamos, a composição do vidro pode mudar o espectro dependendo da natureza da interação dipolo-dipolo envolvida. Para pesquisar este fato, Shen et al.⁶⁰ selecionaram uma faixa de composições de seu vidro telurito estudando a dependência da forma da banda com a composição de Na₂O e TeO₂ em vidros TeO₂-ZnO-Na₂O, nos quais a variação do espectro de emissão dos íons de Tm³⁺ varia com várias concentrações de íons Tm³⁺.

75

Quando o Na₂O substitui o TeO₂ nos vidros ternários TeO₂-ZnO-Na₂O ficou claro que o espectro de emissão do Tm³⁺ torna-se mais largo, a intensidade de emissão no ombro em 1520 nm continua a aumentar e se deslocar para comprimentos de onda maiores.

Shen et al⁶⁰ compararam os efeitos da incorporação de Na₂O e ZnO em vidros contendo 80 mol% de TeO₂ evidenciando que o vidro 80%TeO₂-20%Na₂O fornece a melhor superposição da forma da banda com o espectro dos íons Er³⁺. Entretanto, Shen⁶⁰ observou que a composição consistindo de 80 mol% de TeO₂ e 20 mol% de Na₂O é termicamente instável.

Shen⁶⁰ concluiu de seu trabalho, que existe uma tendência comum da mudança da emissão espectral dos íons de Tm^{3+} : quando Na₂O ou outro óxido alcalino troca TeO₂ ou ZnO o espectro de emissão em 1,47 µm torna-se mais largo e as bandas deslocam-se para maiores comprimentos de onda.

Shen⁶⁰ notou que pela comparação do espectro de emissão dos íons de Er^{3+} , com o espectro de emissão dos íons de Tm^{3+} , indica que a adição dos alcalinos melhora a forma da banda da fibra dopada com íons de Tm^{3+} e reduz a mesma para uma fibra dopada com íons de Er^{3+} .

Por outro lado, Shen⁶⁰ observou que em vidros teluritos dopados com íons de Er^{3+} o espectro de emissão em 1,53 µm torna-se mais largo com o aumento da concentração dos mesmos, mas comparando as correspondentes variações do espectro dos íons de Tm³⁺ nestes mesmos vidros não se observa variações.

Esta invariância observada por Shen⁶⁰ na forma da banda dos vidros dopados com íons de Tm^{3+} é devido ao fato de que a transição em 1,47 µm ocorre via um sistema de transição de 4 níveis, diferente do sistema de íons de Er^{3+} em 1,53 µm que é um sistema de 3 níveis o qual é dominado por um sistema de re-absorção e re-emissão do sinal.

Seus resultados identificam a ótima dopagem do Tm_2O_3 do vidro em torno de 0,5 wt%. O tempo de vida para laser a esta concentração é 345 μ seg e a eficiência quântica é de 90%.

O nível inferior para vidros fluoretos segundo Shen⁶⁰ apresenta tempos de vida de 5,5 mseg, para o nível inferior ${}^{3}\text{H}_{4}$ enquanto que o nível superior ${}^{3}\text{H}_{4}$ apresenta tempo de vida da ordem de 1 mseg.

O nível de dopagem ótima de 0,5 wt% de Tm_2O_3 , o tempo de vida do nível inferior para este vidro é da ordem de 1,5 mseg, enquanto o nível superior apresenta tempo de vida de 350 μ seg.

Portanto, para se obter, de acordo com Shen⁶⁰, uma inversão de população e amplificação em 1,47 μ m, deve ser fornecido para depopular o nível inferior de laser ${}^{3}F_{4}$, a codopagem do vidro com aceitadores apropriados. Como foi visto, há dois candidatos: íons de Ho³⁺ e Tb³⁺, ambos apresentando níveis de energia próximos da ressonância com o gap de energia entre os níveis ${}^{3}F_{4}$ e ${}^{3}H_{4}$ dos íons de Tm³⁺.

Para investigar o efeito dos codopantes Ho^{3+} e Tb^{3+} nos níveis superiores e inferiores dos íons de Tm^{3+} , Shen realizou seus estudos com um grande número de amostras.

Todas as suas amostras utilizadas foram dopadas com 0,5 wt% de Tm_2O_3 e foram codopadas com vários níveis dos íons Ho^{3+} e Tb^{3+} . A tabela 1.11 mostra os tempos de vida dos níveis superior e inferior dos íons de Tm^{3+} na presença de co-dopantes.

Ambos os co-dopantes decrescem os tempos de vida dos níveis superior e inferior, os íons de Tb³⁺ apresentaram os efeitos mais fortes do que os íons de Ho³⁺.

Concentrações dos	Nível superior	r ³ H ₄	Nível inferior ³ F ₄	
codopantes Ho ³⁺ e Tb ³⁺	(µseg)		(µseg)	
(wt%)				
	Ho ³⁺	Tb ³⁺	Ho ³⁺	Tb ³⁺
0	323	323	1572	1572
0,2	305	260	1282	783
0,5	293	180	1051	373
1,0	267	116	780	254
1,5	256	100	707	202
2,0	243	62	701	138

Tabela 1.11. Tempos de vida dos níveis superior e inferior dos íons de Tm^{3+} na presença de codopantes Ho^{3+} e Tb^{3+60}

No caso dos íons Ho^{3+} como íons aceitadores, o tempo de vida do nível ${}^{3}\text{F}_{4}$ dos íons de Tm^{3+} é extinto pela promoção de um íon Ho^{3+} ao nível ${}^{5}\text{I}_{7}$.
O decaimento deste nível é predominantemente radiativo (em 2,1 μ m) devido ao grande gap de energia ao estado fundamental (5120 cm⁻¹, correspondendo a seis fônons).

Entretanto, a diferença de energia é positiva (Stokes), isto e', o gap de energia entre os níveis ${}^{3}F_{4} - {}^{3}H_{6} (Tm^{3+})$ é maior do que entre os níveis ${}^{5}I_{8}$ - ${}^{5}I_{7} (Ho^{3+})$, o qual torna possível uma taxa de transferência relativamente rápida.

O nível superior do Tm^{3+} é também extinto pela mesma transição do Ho^{3+} . Entretanto, a taxa de transferência neste processo é muito menor.

Segundo Shen⁶⁰ isto é devido ao fato que a diferença de energia é negativa (anti-Stokes), isto é, o gap de energia ${}^{5}I_{8}$ - ${}^{5}I_{7}$ (Ho³⁺) (4360- 5120 cm⁻¹, respectivamente) requer absorção ao invés de criação de fônons.

A taxa de transferência de energia neste processo é conseqüentemente muito menor. Isto explica a eficiência relativa dos íons Ho^{3+} em extinguir o nível superior do Tm^{3+} (veja os tempos de vida na tabela 1.11)

Taylor et al⁶⁷ foi outro pesquisador que esteve envolvido recentemente com o mesmo tema. Fazendo uso de três diferentes composições de vidros teluritos, o mesmo dopou com íons de Tm^{3+} e realizou diversos estudos relacionados com a espectroscopia deste íons nestas matrizes vítreas.

A transição apresentada pelos íons de Tm^{3+} em 1470 nm, segundo Taylor⁶⁷ é radiativa nestes três diferentes tipos de matrizes vítreas e os tempos de vida radiativos situaram-se na faixa de 350 a 470 μ seg.

A banda fluorescente em 1470 nm é larga com FWHM da ordem de 105 nm. Taylor⁶⁷ teve sucesso no puxamento de fibras de seus três vidros, apresentando perdas de 0,7 dB/m em 1300 nm. Taylor⁶⁷ observou que seus vidros teluritos foram capazes de aceitar grandes concentrações de íons de Tm³⁺.

Taylor⁶⁷ encontrou que realizando bombeio em 795 nm em seu vidro, dopado com íons de Tm^{3+} e codopado com íons de Ho^{3+} para evitar a auto terminação da transição em 1470 nm. uma absorção de 38 dB/Km/ppm.

Taylor⁶⁷ mostrou que suas fibras podiam ser bombeadas em 1212 nm tão eficientemente quanto em 795 nm, entretanto ainda não existem diodos disponíveis comercialmente neste comprimento de onda.

Por sua vez, Taylor⁶⁷ fez uso de bombeio em 1064 e 1047 nm observando que necessitava fibras com comprimentos 15 vezes mais longas do que com bombeio em 1212 nm. A tabela 1.12 ilustram os dados das composições dos vidros utilizados por Taylor⁶⁷ e algumas propriedades específicas.

Tubblu III	rabela 1.12 Composição videa de rayior et a					
Vidro	Composição (mol%)	Densidade (gr/cm ³)	Índice de refração			
			em 546 nm			
TZC	60TeO ₂ -40ZnCl ₂	4,344	1,96			
TZN	75TeO ₂ -20ZnO-5Na ₂ O	5,318	2,05			
TZPN	75TeO ₂ -10ZnO-10PbO-5Nb ₂ O ₅	5,815	2,14			

Tabela 1.12 Composição vítrea de Taylor et al⁶⁷

Segundo Taylor, em seus vidros a transição ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$ em íons Tm³⁺ corresponde a uma emissão em 1470 nm, que já foi reportada na literatura em vidros fluoretos^{74,75}.

A transição não é disponível em vidro de sílica. A emissão em 1470 nm origina-se da transição em ${}^{3}\text{H}_{4}$ com um gap de energia da ordem de 4355 nm em seus vidros.

Por isto, é necessário a emissão de > 5 fônons para fazer a ponte no gap de energia para reduzir a contribuição do decaimento não radiativo. Segundo Taylor⁶⁷, o gap efetivo de energia para íons de $\text{Er}^{3+}({}^{4}\text{I}_{13/2})$ é de 6400 cm⁻¹, um valor suficientemente grande para assegurar que o decaimento radiativo domine para todos os vidros exceto para aqueles com fônons energéticos extremamente grandes.

Em vidros de sílica, com energia de fônons de 1100 cm⁻¹, o número de fônons , que é igual a razão do gap de energia pela energia do fônon, é 5,8 para a transição do Er^{3+} em 1540 nm.

Um menor gap de energia para a transição em 1470 nm ilustra porque a escolha de vidros com baixa energia de fônons apresentam maior influência na eficiência do dispositivo para Tm³⁺ do que a transição principal de amplificadores a fibra dopada com Érbio.

A transição em 1470 nm dos íons de Tm^{3+} não é disponível em sílica porque o nível ${}^{3}\text{H}_{4}$ decai por mecanismos predominantemente não radiativos. Por sua vez, vidros fluoretos com energia de fônons em 550 cm⁻¹ apresentam transição 100% radiativa.

Transição de ³ H ₄	Ļ	Transição de ³ F ₄		
Vidro	τ_{f} (medido)	τ_{rad}	τ_{f} (medido)	τ_{rad}
	(1470 nm)	calculado	(1830 nm)	(calculado)
	(µseg)	(µseg)	(µseg)	(mseg)
TZC	427 ± 12	471	3,42 ± 0,18	4,0
TZN	356 ± 12	347	2,93 ± 0,11	3,0
TZPN	395 ± 25	416	2,80 ± 0,11	2,74

Tabela 1.13 Tempos de vida calculados versus experimentais⁶⁷

A razão de separação do estado ${}^{3}\text{H}_{4}$ é dominada pela transição em 800 nm ao estado fundamental ${}^{3}\text{H}_{6}$ para grandes potências de bombeio e grandes inversões a emissão estimulada e amplificada em 800 nm reduz o ganho em 1470 nm.

Medidas dos tempos de vida realizada por Taylor⁶⁷ dos estados ${}^{3}\text{H}_{4}$ e ${}^{3}\text{F}_{4}$ foram da ordem de 400 µseg e 3 mseg, respectivamente. A secção reta de pico calculada em 1470 nm por Taylor¹⁷ situou-se na faixa de 2,40 a 2,60 x 10⁻²⁵ m².

Em vista disto, Taylor⁶⁷ fez uso da codopagem de seus vidros com íons de Ho³⁺. Para o caso de íons Ho³⁺ Taylor observou que não existe absorção destes íons em 795 nm que era o comprimento de bombeio para os vidros dopados com íons de Tm³⁺.

A depopulação dos estados ${}^{3}F_{4}$ nos íons Tm^{3+} ocorre via transferência de energia dos íons de Tm^{3+} aos íons Ho^{3+} .

Conforme ilustração de Taylor⁶⁷, outro esquema de bombeio envolve bombeio diretamente ao estado ${}^{3}H_{5}$ seguido pelo decaimento não radiativo ao nível ${}^{3}F_{4}$ e então conversão ascendente é usada para depopular o estado ${}^{3}F_{4}$.

O comprimento de onda da absorção do estado fundamental (GSA) ao estado ${}^{3}H_{5}$ situa-se em 1212 nm com uma secção de choque comparável ao GSA em 795 nm, correntemente com bombeios disponíveis de excitação na cauda da banda de absorção em 1064 nm de um laser Nd:YAG ou uma fibra dopada com íons de Nd³⁺ e em 1047 nm de um laser do estado sólido de Nd:YLF.

Taylor⁶⁷ mediu a absorção dos íons de Tm³⁺ em suas fibras na faixa de 1000 a 1080 nm em fibras ópticas dos vidros TZC obtendo valores de 0,87 dB/Km/ppm. Taylor⁶⁷ fez

comparações deste resultado com os valores de 2 dB/Kmppm para a sílica e 0,05 dB/Km/ppm em fibras ópticas de vidros fluoretos.

Além disso, o mesmo⁶⁷ observou que o espectro de fluorescência de suas amostras apresentaram em 1470 nm largura de banda de 105 nm, independente da concentração de íons de Tm³⁺ na matriz vítrea. Finalmente, ele faz outra interessante observação de que seus vidros podem aceitar grandes concentrações de íons de Tm³⁺ além do fato de que íons de OH⁻ podem interferir com os tempos de vida medidos⁶⁷.

Para isto o mesmo estaria realizando esforços na direção de redução da concentração deste íons em sua matriz vítrea, principalmente durante o puxamento das fibras ópticas.

Um abordagem seria a introdução de haletos como LiCl^{76} ou ZnCl_2 como no caso de seu vidro TZC, com objetivos da inversão da população entre os níveis mencionados acima.

Ozen et al⁷⁷ foi outro autor que vem desenvolvendo estudos da dopagem com íons de Tm^{3+} em vidros teluritos. Em seu trabalho ele estudou os efeitos da composição nas propriedades térmicas e probabilidades de emissão espontânea dos íons de Tm^{3+} dopados em vidros TeO₂-LiCl⁷⁷.

Nesse trabalho⁷⁷ ele fez uso de medidas da absorção na região UV/VIS/NIR objetivando determinar as probabilidades de emissão espontânea das transições ${}^{4}f{}^{-4}f$ dos íons de Tm³⁺.

Ele conseguiu observar seis bandas correspondendo as absorções dos níveis ${}^{1}G_{4}$, ${}^{3}F_{2}$, ${}^{3}F_{3}$, ${}^{3}F_{4}$, ${}^{3}H_{5}$ e ${}^{3}H_{4}$ do nível fundamental ${}^{3}H_{6}$ que variaram com a composição. Ele também encontrou a secção reta de absorção integral de cada banda, exceto a do nível ${}^{3}H_{5}$.

Ele discutiu em detalhes o papel dos parâmetros de Judd-Ofelt e, portanto, o efeito da composição da matriz vítrea nas probabilidades de transição radiativa dos níveis dos íons Tm³⁺.

A tabela 1.14 ilustra os dados de suas amostras assim como algumas propriedades térmicas importantes do campo dos vidros.

Composição (mol%)						
TeO ₂	LiCl	$T_{g}(^{o}C)$	Tx (°C)	Tm (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$	
70	30	292	412		120	
60	40	270	-	-	-	
50	50	230	332	401,472	102	
40	60	205	302	401,425	93	
30	70	162	230	401	68	

Tabela 1.14 Valores das temperaturas de transição vítrea T_g , cristalização T_x e fusão T_m do sistema vítreo (1-x)TeO₂-xLiCl com x = 30, 40, 50, 60 e 70 mol%.⁷⁷

Entretanto, não conseguiu demonstrar efetivamente a inversão de população entre os níveis ${}^{3}H_{4}$ e ${}^{3}F_{4}$.

1.4 Referências bibliográficas.

[1] Gomes A. S.L., Proc. SPIE 4990, 1 (2003).

[2] Fukuchi K. Optical Fiber Communication Conference and Ehxibit 2001. Anahein OFC 2992. PosDedline paper, PD24.1 (2001).

[3] Ohishi Y. Rare-Earth Ions in Glasses and transitions for Optical Amplification. In: Optical Fiber Amplifiers: Materials, Devices and Applications. S. Sudo Ed., Artech House Inc, Boston, 140 (1997).

[4] Miniscalco W. J. Optical and Electronic Properties of Rare Earths Ions in Glasses. In: Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. M. J. F. Dogpnnet, Ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 10 (1993).

[5] Dieke G. H., Appl. Opt. 2. 675 (1963).

[6] Judd B. R. Phys. Rev., 127, 750 (1062).

[7] Ofelt G. S., J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).

[8] Peacock R. D., Struc. Bond. 22, 83 (1975).

[9] Griffith J. S., Mol. Phys.3, 477 (1960).

[10] Carnall W. T., Crosswithe H. and Crosswith H. M., Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalente lanthanides in LaF₃, II. In: Argone II; Argone National Laboratory Report.

[11] Reisfeld R. and C. K. Jorgensen; Lasers and Excited States of Rare Earths. New York-Springer-Verlag, (1997).

[12] Wybourne B. G.; Spectroscopy Properties of Rare Earth; New Yoork, John Wiley Ed. (1965).

[13] Weber M. J., J. Chem Phys. 48, 4774 (1968).

[14] Weber M. J., Phys. Rev. 157, 262 (1967).

[15] Reisfeld R. Structure and Bonding. Vol 13, New York, Spring – Verlag (1973).

[16] Riseberg L. A. and Weber M. J., Relaxation Phenomena in Rare Earth Luminescence. Progress in Optics, vol 14. Ed. Wolf, Amsterdan: North-Holland Publishing Co (1975).

[17] Watts R. K., Optical Propert of Solids. R. DiBartolo Ed. New York: Plenum Press (1975).

[18] Auzel, F. E. Proc. IEEE, 61, 758 (1973).

[19] Wyatt R. Proc. SPIE, vol 1171, 54 (1989).

[20] 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).

[21] Kagi N., Oyobe A. and Nakamura K., IEEE Photon. Tech. Lett. 2, 559 (1976).

[22] Macfarlane R. M. and Shelby R. M., J. Lum. 36, 179 (1989).

[23] Zemon S., Lambert G., Miniscalco W. and Thompson B. A., Proc. SPIE, vol 1581, 91 (1991).

[24] Gruber J. B., Henderson J. R., Muramoto M., Rajnak K. and Conway J. G., J. Chem. Phys. 45, 477 (1966).

[25] Gruber J. B., Krupke W. F.and Poindexter J. M., J. Chem. Phys. 41,3363 (1964).

[26] Desurvire F. and Simpson J. R., Opt. Lett. 15, 547 (1990).

[27] Desurvire F., Zyskind I. and Simpson J. R., IEEE Phot. Tech. Lett. 2, 246 (1990).

[28] Zyskind J. I., Esurvire E., sulhoff J. W. and DiGiovanni D. J., Tech. digest of OAA'90, MD4, 507 (1990).

[29] McCumber D. E. and Sturge M. D., J. Appl. Phys. 34, 1682 (1963).

[30] Selzer P. M., Huber D. I., Hamilton D. S., Yen W. M. and Weber J. M., Phys. Rev. Lett. 36, 813 (1976).

[31] Neov S, Kozhukharov V., Gerasimova I., Krezhov E. And Sidzhimov; J. Phys. C: Sol. Stat. Phys., 12, 2475 (1979).

[32] Sakida S., Hayakawa S. and Yoko T.; J. Non-cryst. Sol. 243, 12 (1999).

[33] Wang J. S., Vogel E. M. and Snitzer E.; Opt. Mat. 3, 187-203 (1994)

[34] Moynihan C. T., Gavin D. L., Bruce K. H., Drexhage A. J. and El-Bauoumi O. H., Glas Tech. Ber. 56K, 862 (1983).

[35] Moyniham C. T., Easteal A. J., Trans D. C., Wilder J. A. and Donovan E. P., J. Am. Cer. Soc., 59, 137 (1976).

[36] Drexhage M. G., El-Bayoumi O. H., Moynihan C. T., Bruce A. J., Chung K. H., Gavin D. L. and Loretz J. T., J. Amer. Cer. Soc., 65, c168 (1982).

[37] Hu H. and Mackenzie J. D., J. Non-Cryst. Sol. 54, 241 (1983).

[38] Miyajawa T. and Dexter D. L.; Phys. Rev. B1, 2961 (1970).

[39] Fong F. U. and Miller M. M.; Chem. Phys. Lett. 10, 408 (1971).

[40] Pinnow D. A., Rich T. c., Ostermayer F. W. and Dodomenico M,; Appl. Phys. Lett. 22, 527 (1973).

[41] A. Hruby, Czech. J. Phys., B22, 1187 (1972).

[42] Pinnow D. A., Rich T. C., Ostermayer F. W.and DiDomenico M., Appl. Phys. Lett., 23, 527 (1973).

[43] Shibata S., Horiguch M., Jinguji M., Mitachi S., Kanamori T.and Manabe T., Elec.Lett. 17, 775 (1981).

[44] Layne C. B., Lawdermilk W. H. and Weber M. J., Phys. Rev. B16, 10 (1977).

[45] Eyal M., Chem. Phys. Lett. 117, 108 (1985).

[46] Wang S. J., Snitzer E. and Sigel J. G. H.; MRS Sump. Proc., Boston MA (1991).

[47] Neeves A. E., Bruce A. J., Reed A. J., Rabinovich E. M., Grodkiewics, Kopulov N. A., Lidgard A. and DiGiovanni D. J.; Proc. Sympos. Solid-State Optical Materials, Cincinati, OH (1991).

[48] Jha A., Shen S. and Naftaly M.; Phys. Rev. B62(10), 6215 (2000).

[49] Mori A., Ohishi Y., Yamada H., Ono Y., Nishida K., Oikava S. And Sudo S.; Technical Digest of Optical Fiber Communication Conference, Washington, Paper PD1 (1997).

[50] Yamada M, Mori A., Kobayashi H., Ono H., Kanamori T., Oikawa K., Nishida Y. and Ohishi Y.; IEEE Photon. Tech. Lett. 10, 1244 (1998).

[51] Ohishi Y., Mori A., Yamada M., Ono H., Nishida Y. and Oikawa K.; Opt. Lett. 23, 97 (1998).

[52] Stanworth E.; Nature, 169, 581 (1952).

[53] Simmons H., Simmons C. J., Ochoa R. and Wright A. C.; In: Fluoride Glass Fiber. 1 Ed.; Lu G. and Aggarwal I. D. Ed.. Academic Press, New York, 40-41 (1991).

[54] Miniscalco W. J. Optical and Electronic Properties of Rare Earths Ions in Glasses. In: Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. M. J. F. Dogpnnet, Ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 82. (1993).

[55] Adams R. V., Phys. Chem. Glass. 2, 50 (1961).

[56] Komatsu T., Kuin H. G. and Mohri H.; J. Mat. Sci. Lett. 15, 2026 (1991).

[57] Sabadel J. C. Armand P., herreillar-Cachan D., Baldeck P., Doclot O., Ibanez A. and Philippot E,; J. Sold. Stat. Chem. 132, 911 (1997).

[58] Himei Y., Osaka A., Nanba T.and Miura J., J Non-Crystall. Sol. 177, 164 (1994).

[59] Sekyia T., Mochida N. and Shatsuka A.; J. Non-Cryst. Sol. 177, 164 (1994).

[60] Shen S., Jha A., Zhang E. and Wilson S. J.; C. R. Chimie 5, 921 (2002).

[61] Sudo S. In: Optical Fiber Amplifiers: Materials, Devices and Applications. S. Sudo Ed., Artech House Inc, Boston, 66 (1997).

[62] Miniscalco W. J. In: Rare-Earth-Doped optical Fiber Amplifiers. Digonnet M. J. F. Ed., Marcel Dekker, new York, p. 25 (1993).

[63] Weast R. C. Handbook of Physics and Chemistry. Weast R. C. Ed, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 118 (1982).

[64] Mori A., Ohishi Y. and Sudo S.; Elec. Lett. 33, 863 (1997)

[65] Yamada M., Mori A., Ono H., Kobayashi K., Kanamori T. and Ohishi Y.; Elec.Lett. 34, 370 (1998)

[66] Mori A., Kobayashi K., Yamada M., Kanamori T., Oikawa K., Nishida Y. and Ohishi Y.; Elec. Lett. 34, 887 (1998)

[67] Taylor E. R., Na Ng L., N. P. Sessions and H. Buerger; Jour. Appl. Phys. 92, 112 (2002).

[68] Bourliaguet B., Emond E., Poulin A.C J., Cortes P. Y. and. Lauzon L; Elec. Lett. 38, 447 (2002).

[69] Percival R. M. and Williams J. R.; Elec. Lett. 30, 1684 (1994).

[70] Yamada M., Mori A., Kobayashi H., Ono H., Kanamori T., Oikawa K., Nishida Y. and Ohishi Y., IEEE Photon. Techn. Lett., 10, 1244 (1998).

[71] R. Allen, L. Esterowitz and I. Aggarwal; IEEE J. Quant. Elec. 29, 303 (1993).

[72] Roy F., IEEE Photon. Techn. Lett., 13, 788 (2001).

[73] Kasamatsu T., IEEE Phot. Techn. Lett., 13, 31 (2001).

[74] Roy F., Bayart D. and Baniel P., Optical Fiber Communication Conference, Baltimore, Maryland, march 7-10, 2000. OFC paper WA6-1 (2000).

[75] Aozasa S., IEEE Photon. Techn. Lett., 12, 1331 (2000).

[76] Ozen G., Demirata B., Ovecoglu M. I. and Gene A., Spectr. Act. A57, 273 (2001).

[77] Ozen G., Demirata B. and Ovecoglu M. I., J. Mater. Res. 16, 1381 (2001).

2 Capitulo II: Experimental

Este capítulo é dedicado aos detalhes experimentais da fabricação e caracterização, principalmente dos sistemas vítreos TeO2-ZnO-Li2O-Bi2O3-CsCl e TeO2-ZnO-Na2O-Bi2O3-CsCl e métodos de fabricação de fibras ópticas além de métodos de caracterizações utilizados neste trabalho de tese.

2.1 Introdução

Na tentativa de encontrar novos materiais vítreos, que possam ser usados na fabricação de fibras ópticas foram realizadas diversas tentativas com diferentes compostos químicos, usando como principal componente o TeO₂, já que como foi mencionado no capitulo 1 os vidros teluritos são de grande interesse para a fabricação de fibras ópticas com grande largura de banda na região de comunicações ópticas ou em 1550 nm.

Para isto é necessário que as condições de trabalho como por exemplo mistura dos componentes, tempo de fusão, tipo de choque térmico, condições do tratamento térmico e temperatura, sejam controladas. Na preparação das amostras vítreas temos que testar se o material que estamos preparando reage ou não no momento da fusão com o recipiente (cadinho) nos quais nosso material será preparado, já que como se poderá apreciar, o tipo de cadinho utilizado durante a fusão influencia a qualidade óptica do vidro; por isso 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 contaminar a amostra.

Outro fator importante é verificar a pureza dos compostos químicos que serão utilizados, ter a máxima precisão no momento de pesar as matérias primas, para isto usamos uma balança com 5 casas decimais marca OHAUS Analytical Plus modelo AP250D com 0,00001 gramas de erro, para garantir a estequiometria. Observar as condições do forno a ser utilizado na fusão das amostras para evitar contaminação e assim por diante. Esses são cuidados fundamentais para uma boa reprodutibilidade das amostras.

2.2 Sistemas Vítreos Estudados

Inicialmente, foram fabricadas amostras maciças com o objetivo de encontrar os sistemas que não apresentaram cristalização, para posteriormente passar por uma série de caracterizações ópticas, térmicas, espectroscópicas, etc. Os sistemas vítreos estudados foram dopados com íons de Er^{3+} e também dopados com íons de Tm^{3+} e também codopados com íons de Ho^{3+} .

Para a preparação das amostras as composições foram escolhidas de maneira a situarem dentro da região de formação vítrea dos sistemas.

Inicialmente estávamos interessados no sistema vítreo TeO_2 -ZnO-Na₂O cujo diagrama ternário pode ser visto na figura 2.1(a)¹. Podemos observar que a região de formação vítrea é bem específica situando-se em uma região onde o puxamento de fibras é bem mais estreita.



Figura 2.1 (a). Diagrama ternário de formação vítrea do sistema vítreo TeO_2 -ZnO-Na₂O $(TeZnNa)^1$.



Figura 2.1(b). Aumento da região de formação vítrea com a adição de 5 mol% de Bi_2O_3 no sistema vítreo TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃ (TeZnNaBi)².



Figura 2.1(c). Aumento da região de formação vítrea com a adição de 5 mol% de Bi_2O_3 no sistema vítreo TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃ (TeZnLiBi)².

O objetivo é procurar aumentar a região de formação vítrea e, conseqüentemente, aumentar a região de puxamento de fibras ópticas. Sabe-se que a adição de diversos compostos pode não apenas aumentar a região de formação vítrea como, ao mesmo tempo, aumentar a estabilidade térmica e modificar o índice de refração, importantes no controle da fabricação de fibras ópticas casca/núcleo.

As figuras 2.1(b) e 2.1(c) ilustram a faixa de composição dos sistemas vítreos TeZnNaBi e TeZnLiBi, respectivamente, onde mostra-se as inter relações entre os constituintes da composição vítrea. A região estável indica a faixa permitida de cada componente na composição. Isto é, a estabilidade térmica do vidro pode ser atingida quando a concentração de cada constituinte estiver situada dentro desta região.

A função do CsCl conforme nossos estudos indicaram, tinha como objetivo aumentar a estabilidade térmica do vidro, pois com o aumento de sua concentração aumentava a diferença entre a temperatura de cristalização ("onset") e a temperatura de transição vítrea Tg caracterizadas pela Análise Térmica Diferencial (DTA).

Por sua vez, o Bi_2O_3 aumenta o índice de refração dos vidros, portanto, tem por objetivo controlar o índice de refração entre a casca e o núcleo da fibra. Os compostos ZnO e Na₂O, também apresentam influência quando adicionados nesta matriz vítrea, como propriedades térmicas, índices de refração, densidades, conforme já estudado pelo grupo.³

2.3 Considerações na Fabricação dos Vidros.

2.3.1 Matérias Primas.

As matérias primas iniciais ou precursores para a síntese dos vidros foram todas importadas da CERAC Americana com as purezas e impurezas ilustradas nas tabelas abaixo, conforme "Certificate of Analysis" da CERAC.

	1 0	2 571)		
Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Ca	5,72	Но	2,62	Si	5,61
Со	3,55	Lu	0,09	Sm	0,09
Cr	3,42	Mg	1,21	Tb	0,42
Cu	3,99	Mn	1,26	Ti	3,00
Dy	0,09	Nd	0,47	Tm	0,79
Eu	0,09	Ni	3,93	Y	0,79
Fe	3,50	Pb	4,62	Yb	0,09
Gd	0,09	Pr	0,08	Zn	1,61

Tabela 2.1: Análise Espectrográfica do Er₂O₃, pureza de 99,999 %.Grão de 325 mesh.

Tabela 2.2: Análise Espectrográfica do Tu₂O₃, pureza de 99,999 %.Grão de 325 mesh.

Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Са	4,72	Gd	0,08	Pr	0,08
Со	3,05	Но	1,02	Si	4,61
Cr	2,41	Lu	0,09	Sm	0,09
Cu	3,85	Mg	1,21	Tb	0,52
Dy	0,07	Mn	1,16	Ti	2,81
Eu	0,09	Nd	0,37	Y	0,77
Er	0,09	Ni	2,93	Yb	0,09
Fe	3,30	Pb	3,42		

Tabela 2.3: Análise Espectrográfica do Ho₂O₃, pureza de 99,999 %.Grão de 325 mesh.

Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Са	3,32	Gd	0,08	Si	4,01
Со	3,05	Lu	0,09	Sm	0,09
Cr	2,65	Mg	1,21	Tb	0,72
Cu	2,83	Mn	1,16	Ti	2,51
Dy	0,08	Nd	0,37	Y	0,79
Eu	0,08	Ni	2,71	Yb	0,09
Er	0,09	Pb	3,48	Zn	1,42

Fe	3,33	Pr	0,09	

ruotia 2.1. rinanse espectrogranea do croreto de cesto escr. ruiteza yy, yy vo. cruo de rintesi.						
Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm	
Al	< 0,1	K	< 1	Rb	< 1	
Ba	< 0,5	Mg	< 0,1	Pb	< 1	
Ca	< 0,1	Mn	< 0,1	Si	< 0,5	
Cr	< 0,1	Na	< 0,1	Sr	< 0,1	
Fe	< 0,1	Na	< 0,1			

Tabela 2.4: Análise espectrográfica do Cloreto de Césio CsCl. Pureza 99,999%. Grão de 4 mesh.

Tabela 2.5: Análise espectrográfica do Carbonato de Sódio. Pureza 99,999 %. Grão de 20 mesh.

Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Al	0,5	Cs	< 2,0	Mn	0,06
В	0,1	Cu	< 0,7	Ni	0,3
Ba	0,5	Fe	2,0	Rb	0,2
Ca	3,0	K	1,0	Si	3,0
Со	0,1	Li	0,08	Ti	< 0,2
Cr	0,1	Mg	< 2,0	V	< 0,3

Tabela 2.6: Análise espectrográfica Óxido de bismuto Bi₂O₃. Pureza 99,9999%. Grão 30 mesh.

Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Ag	< 0,1	Mg	< 0,1		
Fe	< 0,1	Si	< 0,5		

Tabela 2.7: Análise espectrográfica do Óxido de zinco ZnO. Pureza 99,999 %. Grão de 200 mesh.

Elemento	ppm	Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Al	< 0,0001	Cu	< 0,0001	Na	< 0,0001
As	< 0,0001	Fe	0,0002	Pb	0,0004
Ca	< 0,0001	Mg	< 0,0001	Si	< 0,00005
Cd	0,0004	Mn	< 0,0001		

meon.			
Elemento	ppm	Elemento	Ppm
Al	<1	Mg	>1
Ca	<1	Sb	<2
Cu	<1	Se	<2
Fe	< 0,5	Si	< 3

Tabela 2.8: Análise Espectrográfica do Óxido de Telúrio Te₂O. Pureza 99,999 %. Grão de 100 mesh.

Como podemos observar, as matérias primas eram todas de pureza 99,999 %, conforme certificado de análise do fornecedor, nas quais a maioria das impurezas situava-se na faixa de ppm e sub ppm.

A atmosfera utilizadas para este trabalho foi O_2 de ultra-alta pureza para tratamento especifico de eliminação de contaminações de íons OH^- dos vidros, durante processo de fusão.

2.3.2 Nomenclatura dos sistemas vítreos utilizados em nosso trabalho

Na tabelas abaixo mostram-se as composições (em mol%) e nomenclaturas das matrizes vítreas fabricadas neste trabalho.

Sistema Vítreo TeZnNaBiCsCl:

Tabela 2.9 Composições dos vidros do sistema TeZnNaBiCsCl, dopados com 10000 ppm de Er₂O₃.

Sistemas vítreos	TeO_2	ZnO	Na ₂ O	Bi_2O_3	CsCl
(mol%)					
TeZnNaBiCsCl-a	78,0	15,5	5,0	1,5	0,0
TeZnNaBiCsCl-b	72,5	15,5	5,0	1,5	5,5
TeZnNaBiCsCl-c	70,5	15,5	5,0	1,5	7,5
TeZnNaBiCsCl-d	68,5	15,5	5,0	1,5	9,5
TeZnNaBiCsCl-e	65,5	15,5	5,0	1,5	12,5
TeZnNaBiCsCl-f	62,5	15,5	5,0	1,5	15,5

O vidro TeZnNaBiCsCl-d foi dopado também com 20000- 30000 e 40000 ppm de Er₂O₃.

Sistemas vítreos	TeO ₂	ZnO	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	CsCl
(mol%)					
TeZnLiBiCsCl-A	70.0	15.5	5.0	0.0	9.5
TeZnLiBiCsCl-B	69.0	15.5	5.0	1.0	9.5
TeZnLiBiCsCl-C	68.5	15.5	5.0	1.5	9.5
TeZnLiBiCsCl-D	68.0	15.5	5.0	2.0	9.5
TeZnLiBiCsCl-E	67.5	15.5	5.0	2.5	9.5
TeZnLiBiCsCl-F	67.0	15.5	5.5	3.5	9.5
TeZnLiBiCsCl-G	66.5	15.5	5.5	4.0	9.5

Tabela 2.10 Composições dos vidros do sistema TeZnNaBiCsCl com diferentes concentrações de Bi_2O_3 dopados com 10000 ppm de Er_2O_3 .

Sistema Vítreo TeZnLiBiCsCl:

Tabela 2.11 Composiçõe	es dos vidros do s	sistema TeZnLi	BiCsCl, dopad	os com 10000	ppm de Er ₂ O ₃ .

Sistemas vítreos	TeO ₂	ZnO	Li 2°	Bi ₂ O ₃	CsCl
(mol%)					
TeZnLiBiCsCl-a	78,0	15,5	5,0	1,5	0,0
TeZnLiBiCsCl-b	72,5	15,5	5,0	1,5	5,5
TeZnLiBiCsCl-c	70,5	15,5	5,0	1,5	7,5
TeZnLiBiCsCl-d	68,5	15,5	5,0	1,5	9,5
TeZnLiBiCsCl-e	65,5	15,5	5,0	1,5	12,5
TeZnLiBiCsCl-f	62,5	15,5	5,0	1,5	15,5

O vidro TeZnLiBiCsCl-d foi dopado com 10000 – 20000- 30000 e 40000 ppm de de Er_2O_3 .

Sistemas vítreos	TeO ₂	ZnO	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	CsCl
(mol%)					
TeZnLiBiCsCl-A	70.0	15.5	5.0	0.0	9.5
TeZnLiBiCsCl-B	69.0	15.5	5.0	1.0	9.5
TeZnLiBiCsCl-C	68.5	15.5	5.0	1.5	9.5
TeZnLiBiCsCl-D	68.0	15.5	5.0	2.0	9.5
TeZnLiBiCsCl-E	67.5	15.5	5.0	2.5	9.5
TeZnLiBiCsCl-F	67.0	15.5	5.5	3.5	9.5
TeZnLiBiCsCl-G	66.5	15.5	5.5	4.0	9.5

Tabela 2.12 Composições dos vidros do sistema TeZnLiBiCsCl com diferentes concentrações de Bi_2O_3 dopados com 10000 ppm de Er_2O_3 .

Outros Vidros: TeO2-ZnO-Na₂O e TeO₂-ZnO-Na₂O-CsCl:

Tabela 2.13 Composição do vidro TeZnNa, dopados com 10000 ppm de Er₂O₃.

Sistemas vítreos (mol%)	TeO ₂	ZnO	Na ₂ O	CsCl
TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O	75	15	10	-
TeO2-ZnO-Na2O-CsCl	65	15	10	10

Equivalência entre Kppm de Er₂O₃, Tm₂O₃, Ho₂O₃, e íons/cm³ (Er³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺).

A tabela 2.14 Apresenta a equivalência entre Kppm e íons/cm³ para os íons Er³⁺, Tm³⁺, e Ho³⁺.

	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	1 , , ,	
	Er ³⁺	Tm ³⁺	Ho ³⁺
Kppm	10^{20} Ions/cm ³	10^{20} Ions/cm ³	10^{20} Ions/cm ³
2	-	0.326	0.318
5	-	0.805	-
8	-	-	1.312
10	1.607	1.607	-
20	3.226	3.158	3.221
30	4.747	-	-
40	6.240	-	-

Tabela 1.14 Equivalência entre Kppm e íons/cm³ para os íons Er³⁺, Tm³⁺, e Ho³⁺.

2.3.3 Tipos de cadinho usados

Na fabricação dos vidros foram testados diferentes cadinhos: alumina, platina e ouro, de alta pureza.

Alumina

A alumina é feita de um material refratário que contém 99.8% de Al_2O_3 , é durável e suporta altas temperaturas (1950 0 C). Tem boa resistência ao choque térmico. Com este cadinho foram testados os sistemas, TeNaZn, e TeZnLiBi, os vidros obtidos apresentaram problemas de cristalização com quantidades maiores de 6% mol de Na₂O e Li₂O, diminuindo a estabilidade térmica.

Platina

É um material muito bom condutor do calor, suportando também altas temperaturas (1770 ^oC). O cadinho usado tem 99.99% de pureza. A perda de peso por volatilização não é sensível até 900 ^oC. Os sistemas fundidos em este cadinho foram: TeNaZn, TeZnNaBiCsCl, nestes sistemas observou-se que o cadinho de platina contaminava o composto dando como resultado vidros com coloração amarela e nos espectros DTA obtidos mostram diminuição da estabilidade térmica.

Ouro

O cadinho de ouro comparado com os cadinhos mencionados acima, suporta menor temperatura, seu ponto de fusão é de $1050 \,^{0}$ C , é um metal quimicamente resistente. Os sistemas experimentados neste tipo de cadinho foram: TeZnNa, TeZnLiBiCsCl, e TeZnNaBiCsCl, a temperatura de fusão foi de 800^{0} C durante 2 horas. Em todos os casos os vidros resultantes foram transparentes sem cor, sem presença de cristalização, suportando até 10% mol de Na2O e Li2O. Este cadinho foi usado até o final do trabalho da tese.

Limpeza do cadinho

Cada um dos cadinhos usados necessitou de limpeza especial antes de seu uso: Os cadinhos de alumina foram fervidos em água destilada por uma hora, depois levados em ultra-som em água destilada por 2 horas, finalmente foram secados em estufa por 12 horas a 150 °C. Estes cadinhos foram usados só uma vez e logo jogados no lixo.

Já os cadinhos de platina e ouro, foram usados para várias provas, por tal motivo foi necessário remover o fundido acumulado, para isto foi necessário deixar o cadinho em uma solução de HF por 18 horas, posteriormente lavados e colocados em ultra-som por 2 horas em uma solução de HF diluída. Após ter sido devidamente lavados com água destilada e secos por 2 horas a 150^oC na estufa puderam ser usados de novo.

Forno

Inicialmente os vidros foram fabricados em condições atmosféricas normais num forno de resistência que tinha muitos anos de uso, porém, sua condição não era muito boa, contaminando assim o vidro. Posteriormente necessitamos um forno onde foi possível controlar as condições de atmosfera, pressão e temperatura. Nessas condições de fusão podemos fabricar os vidros livres de radicais OH-, responsáveis por uma banda larga de absorção na faixa entre 2.8 e 3.5 μ m-¹, anulando qualquer emissão nesse comprimento de onda.

Devido a este fato utilizamos um forno de resistência marca LINDBERG, que contém um tubo de sílica de alta pureza (Heraeus) de 7 cm de diâmetro. que atravessa o interior do

forno A-B (ver figura 2.2(a)). No extremo A se encontra a tampa que está refrigerada internamente por uma camisa de água, pela parte superior está conectada a duas válvulas que servem para controlar o fluxo dos gases a serem utilizados, para remover o vapor do interior do tubo de sílica. No extremo B saída dos gases, está conectado um sistema borbulhador que serve para controlar o fluxo de gás que sai.

A figura 2.2(a) mostra o esquema do forno onde se pode apreciar três zonas de aquecimento, na parte central na faixa de 30-45 cm a temperatura permanece quase constante como é ilustrado na figura 2.2(b) a qual mostra o perfil de temperatura do forno, assim o cadinho e o composto não sofrem mudanças de temperatura maiores que ± 2 ⁰C durante o tempo da fusão.

O Cadinho é introduzido dentro do forno com ajuda de um bastão de sílica. No extremo esterno do bastão de sílica (ponto P) estava preso um sistema de vibração que levava vibração até o cadinho para homogeneizar o vidro material fundido e eliminar bolhas e estrias dos vidros.



Figura 2.2(a) Esquema do forno utilizado na fusão dos vidros



Figura 2.2(b): Perfil de Temperatura do forno horizontal.

As figuras 2.3(a) e (b) ilustram em mais detalhes, este forno de preparação das amostras vítreas



Figura 2.3(a). Vista em perspectiva do forno de fusão Lindberg.



Figura 2.3(b) Vista de frente do forno de preparação das amostras vítreas mostrando as flanges especiais e as tubulações para introdução de gases de alta pureza.

2.3.4 Preparação das amostras vítreas

Em todos os sistemas, foram preparadas misturas das matérias primas precursoras dos vidros em pó. Após processo de homogeneização, os pós acondicionados em cadinhos específicos, foram aquecidos no forno de resistência horizontal, onde é introduzido um baixo fluxo de oxigênio que é mantido durante todo o processo para arrastar o vapor do interior do tubo de sílica.

Inicialmente a amostra é colocada no forno a temperatura de 200 ⁰C durante 8 horas período de tempo durante o qual um fluxo de oxigênio remove todo a umidade do interior do tubo.

Posteriormente a temperatura é incrementada a 800 ^oC por um período de 2 horas, uma vez concluído o processo de fusão o cadinho é retirado e o vidro é colocado em moldes de aço inoxidável, sofrendo processo de "quenching" pelo resfriamento rápido para evitar problemas relacionados com a cristalização da matriz vítrea, e a seguir a amostra recebeu tratamento térmico por duas horas a 240 ^oC para eliminar as tensões internas do vidro, após este procedimento as amostras foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente.

Estes materiais vítreos fabricados e tratados, foram preparados em pó ou lamina de acordo com a caracterização que seria feita.

2.4 Fabricação de Fibras Ópticas Utilizadas

2.4.1 Torre de puxamento por extrusão

Foi utilizada para o puxamento das fibras ópticas uma torre de puxamento por extrusão. A figura 2.4 ilustra a Torre de extrusão, após sua instalação. Trata-se de uma torre pequena com 2,5 metros adaptada para puxamento de fibras poliméricas pelo método de extrusão. A amostra vítrea na forma de uma panqueca com 4 mm de espessura e 25 mm de diâmetro era alojada no "die" da câmara de extrusão, no qual, após atingir a temperatura desejada, davase início ao processo pelo avanço do pistão de pressão.



Figura 2.4 Torre de puxamento por extrusão, adquirida após instalação no laboratório.

Foram realizados inúmeros ensaios procurando utilizar vidros teluritos das famílias TeO_2 -ZnO-Na₂O, TeO_2 -ZnO-Na₂O-CsCl, TeO_2 -ZnO-Na₂O-Bi₂O₃ dopados com íons de Er^{3+} na proporção 10000 ppm. Devidos a problemas inerentes ao próprio processo de fabricação de fibras ópticas por extrusão, fomos obrigados a realizar modificações neste sistema de puxamento de fibras, transformando-o em um sistema de puxamento propriamente dito.

2.4.2 Torre de Puxamento HEATHWAY

Com esta torre destinada praticamente para produção comercial de fibras ópticas, foi também utilizada para a fabricação com maior precisão em relação ao diâmetro de puxamento, fibras ópticas monomodo e multimodo do sistema vítreo TeZnLiBiCsCl dopados com 10000 ppm de Er₂O₃ foram fabricadas pelo método "rod in tube". Para o núcleo se fabricou uma barra com a seguinte composição 68Te₂O₃-15.5ZnO-5Li₂O-2Bi₂O₃-9,5CsCl (mol%) dopado com 10000ppm de Érbio e no caso da casca se fez um tubo cilíndrico onde neste caso se usou o sistema 68,5Te₂O₃-15,5ZnO-5Li₂O-1,5Bi₂O₃-9,5CsCl (mol%).

Após este procedimento a barra e o tubo foram levados para o tratamento térmico na temperatura de 240° C durante duas horas, passado esse tempo foram resfriados á temperatura ambiente. A barra foi introduzida dentro do tubo cilíndrico e este sistema casca-núcleo foi puxado numa torre de puxamento HEATHWAY mostrada na Figura 2.5 com velocidade de puxamento 2.3 m/min obtendo a fibra óptica com diâmetro externo de 125 µm e diâmetro do núcleo que dependeu das características desejadas.

Após este procedimento objetivando eliminar problemas com a superfície da mesma, esta foi levada para processamento de recobrimento de acrilato.

Com os dados dos valores dos índices de refração dos vidros da casca e do núcleo foram calculadas a abertura numérica (NA) e a freqüência normalizada⁴ ou simplesmente parâmetro V.⁴



Figura 2.5 Torre de puxamento HEATHWAY: (a) Sistema de controle, (b) Forno, (c) Controle do diâmetro, (d) Sistema de Recobrimento, (e) Lâmpada UV, e (f) Carretel.

2.5 Técnicas de Caracterização Utilizadas.

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

A seguir daremos uma descrição sucinta das ferramentas analíticas utilizadas para a caracterização de nossas amostras na forma de "bulk" e na forma de fibras ópticas.

2.5.1 Caracterização Estrutural

2.5.1.1 Espectroscopia de Absorção raio-X

As medidas EXAFS foram realizadas na linha XAS do anel do LNLS. Este anel é uma máquina de terceira geração operando em 1,37 GeV com corrente nominal do anel de 130 mA.⁵ Os dados XAS foram coletados nas amostras de vidros TeO₂-ZnO-Na₂O e para composto de referência Er_2O_3 com um monocromador de Si(111) "channel-cut" na borda L₃ do Érbio em 8357 eV. A contaminação dos harmônicos do monocromador é desprezível nas energias das medidas.⁶

Todas as amostras estavam na forma de pó. Os dados foram coletados na temperatura ambiente no modo fluorescente usando um detector de estado sólido de Si(Li) com seleção de energia (Camberra SL30165). A figura 2.6 ilustra de maneira esquemática o set up experimental para a realização destas medidas.

Nesta figura, (1) é o anel de luz sincrotron, (2) pré monocromador com fendas UHV, (3) janela de Berílio, (4) monocromador duplo de cristal de Si (111), (5) shutter pósmonocromador, (6) fendas UHV pos-monocromador, (7) janela de Berílio de fim da linha, (8) câmara de íons, (9) última janela de Berílio e (10) workstation.

As medidas EXAFS também foram realizadas no modo de transmissão para as amostras mais concentradas com íons de Er^{3+} . Em ambos os casos foi necessário utilizar a coleção múltipla para obter um satisfatório sinal/ruído.

Os espectros EXAFS foram analisados de duas maneiras. Na primeira foi utilizado o procedimento padrão da redução dos dados⁷:



Extração do sinal EXAFS, $\chi(k)$, a parte oscilatória do coeficiente de absorção, e logo a transformada Fourier (FT) $\chi(k)$. A FT nos dá a função distribuição normal modificada pelo salto de fase devido a átomos absorvedores e a retro-espalhamento pelos mesmos.

Estas contribuições da camada de interesse são então transformada de volta no espaço k. Devido ao pequeno valor do sinal EXAFS para k grandes, a extração do sinal EXAFS dos dados é um estágio crítico da análise.

No primeiro estágio este procedimento foi realizado usando o código WinXas⁸. No segundo estágio, usamos o código Feffit⁹, para se obter beneficio da opção do co-refinamento do background. Finalmente os parâmetros estruturais são obtidos pela lei dos quadrados mínimos e ajuste, usando a fase teórica das funções de amplitude.¹⁰

Os dados para o Er_2O_3 cristalino foram usados para checar que estas funções foram apropriadas. Como o composto Er_2O_3 apresenta estrutura cristalina "bixbyite"^{11,12} existem realmente dois sítios para os íons Er^{3+} . O sítio médio é constituído de seis átomos de oxigênio com uma distância média de 0,226 nm. Como o sitio Er^{3+} determinado por XAS é consistente com este ambiente conhecido, o salto de fase e a função amplitude podem ser consideradas como apropriadas para as análises dos dados EXAFS do vidro.

2.5.1.2 Espectroscopia Infravermelha de Pó

Para a espectroscopia infravermelha de pó, uma amostra de aproximadamente 0.3 cm x 1.5 cm x 0.3 cm, foi moída em almofariz de ágata e peneirada através de uma peneira de 0.053 mm de granulação, até obtermos 2.0 gramas de pó de vidro.

A seguir, a amostra em pó foi triturada novamente, junto com KBr em almofariz de ágata e colocada no pastilhador na proporção de 1 mg de pó de vidro para cada 100 mg de KBr. O aparelho utilizado nas medidas foi um espectrofotômetro "FT- Bomner Spectometer", a temperatura ambiente, na faixa de 100 a 600 cm⁻¹.

2.5.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para a Espectroscopia de espalhamento Raman, foi utilizada uma amostra de vidro de 1.5 cm x 1.0 cm x 0.3 cm. As medidas foram feitas utilizando-se o equipamento Raman System R-2001, com laser de estado sólido de 783nm (sistema de laser vermelho) e 250-300 mW. Os espectros Raman são mostrados dentro da faixa de numero de onda de 200-1000 cm⁻¹.

2.5.2 CaracterIzações Térmicas

2.5.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

O análise térmica foi feita com um equipamento Shimadzu de Análise Térmica Diferencial DTA50, sob fluxo de oxigênio, foram analisadas em forma de lâminas e na forma de pó (grãos de 64 μ m) em cadinhos de ouro, a quantidade utilizada para o analise foi de 40mg, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.5.2.2 Análise Termo-Mecânica (TMA)

Os dados para obter o coeficiente de expansão térmica (α) foi feito com o equipamento Shimadzu TMA50 (Thermal Mechanical Analiser), a amostra de formato cilíndrico de faces paralelas com diâmetros de 5mm e altura de 2mm é aquecida no forno do equipamento a uma razão de 10⁰C/min, uma carga constante de 2,0 g. A temperatura da amostra foi medida por intermédio de um detector do tipo LVDT. Do gráfico de dilatação em função da temperatura foram obtidos a temperatura de amolecimento ou "softening point" dilatométrico (T_d), transição vítrea T_g e o coeficiente de expansão térmica.

2.5.3 Caracterização Óptica

2.5.3.1 Índice de Refração Linear

Os índices de refração nos comprimentos de onda de 632,8 nm, 1305,4 nm e 1530,00 nm foram medidos pelo método de acoplamento de prisma fazendo uso de um equipamento Metricon Prism Coupler Model 2010, totalmente informatizado que nos dava diretamente os índices de refração dos nossos vidros. As amostras usadas foram de formato retangular com duas faces paralelas e polidas por onde se fez o acoplamento por prisma apropriado. Com este tipo de medida, conseguimos obter medidas com erro experimental até a quarta casa decimal.

2.5.3.2 Espectroscopia Infravermelha de Lâmina

Para a espectroscopia infravermelha de lâmina foram utilizadas amostras de 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados das suas faces paralelas. O espectrofotômetro foi o JASCO IR, faixa de 4000 a 1000 cm-1, à temperatura ambiente.

2.5.3.3 Espectroscopia de Transmissão e Absorção UV-Vis-IV

Para a espectroscopia de transmissão UV-Vis-IV foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer λ 9, na faixa de 300 a 3200 nm, à temperatura ambiente, e amostras de tamanho 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados das suas faces paralelas. Os espectros de absorção foram tirados das amostras dopadas com Érbio, Túlio e Hôlmio do dois sistemas vítreos. Para isso utilizamos o espectrofotômetro acima, na faixa de 250 a 2500 nm.

2.5.3.4 Fotoluminescência

Para as medidas de luminescência foram utilizadas amostras dopadas com formato retangular e superfície polida, bombeadas com laser de Ar em λ =514 com potência de 10 mW, detector multicanal óptico InGaAs 512, -300C, 0.5 Seg. de integração. Espectrógrafo de 30 cm, grade 514 com 600 linhas/mm, blaze=1.6µm. Realizamos também o bombeio em 796 nm utilizando um laser Ti-Safira com potencia de 1.4 W, para amostras dopadas com íons de Tm³⁺ e também bombeio através de um laser de estado sólido em 980 nm com potência de 50 mW, para o caso de amostras dopadas com íons de Er³⁺.

2.5.3.5 Medidas dos Tempos de Vida em Amostras Dopadas com Íons de Érbio e Túlio

Para a medida de tempo de vida, amostras no formato de lâminas sofreram processo de polimento em ambos lados. Na figura 2.7 ilustramos a montagem utilizada para as medidas. Para o bombeio foi usado ou um laser de estado sólido em 980 nm e potência de 50 mW ou então fizemos uso de um laser de Ti-Safira: em 796nm com potência de 1.4W, um shopper cuja freqüência foi mantida em 70 Hz, para obter um pulso quadrado onde o valor mínimo da potência é nula (laser bloqueado) fizemos uso de um shopper, além de lentes, espelhos, para permitir que o sinal bombeie a amostra, uma lente, a 90° do plano em que o sinal

atingiu a amostra, focaliza o sinal para um monocromador enviando logo a um filtro que deixava passar apenas o infravermelho, um detector de Ge.

O sinal foi visto em um osciloscópio e registrado no computador, onde podemos obter o gráfico do decaimento da luminescência em função do tempo. O ajuste foi feito com uma função exponencial simples e encontrado o tempo de vida. O espectro de luminescência foi medido pelo lock-in e enviado ao computador.



Figura 2.7 Montagem para medida de tempo de vida de amostra "bulk" dopadas com Érbio, ou com Túlio e Hólmio.
2.5.4 Outras Caracterizações

2.5.4.1 Difração de Raios-X

Para obter dados de difração de Raios X dos sistemas vítreos foram preparadas amostras na forma de pó com granulometria de 64 microns.

O equipamento usado consiste de um difratômetro automatizado PHILIPS, com goniômetro modelo PW1820, gerador de alta tensão PW1830 e unidade de controle PW1710. Está equipado com um tubo de radiação de Cobre com monocromador de grafite usando a linha característica K α (λ = 1,54056).

A interpretação dos difratogramas foi feita com o auxílio do programa de aquisição e análise automáticas, PC-APD (Analitical Powder Diffraction Software), adquirido junto com o difratômetro. Na análise foi utilizado um banco de dados em CD-ROM, usando o programa PCPDFWIN vs 2.1.

2.5.4.2 Densidade

Medimos a densidade de todos nossos vidros fazendo uso do método de Arquimedes com um sistema especialmente construído em nosso laboratório, que fazia uso de uma balança analítica de alta precisão e água como líquido de referência.

2.5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.

Fez-se uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura do LNLS Jeol modelo JSM 5900 LV usando voltagem de 30 kV com análise EDS Voyager.

2.5.4.4 Caracterização da Atenuação

Para realizar a caracterização da atenuação das nossas fibras ópticas fizemos uso do set up experimental mostrado na figura 2.8.

Nesta figura mostramos uma fonte de luz branca marca Advantest "White Light Source" que por sua vez, é conectada a nossa fibra óptica através de uma fibra óptica comercial de sílica monomodo como sinal de entrada e a outra extremidade de nossa fibra a outra fibra óptica comercial de sílica do tipo multímodo.

A luz de saída foi observada fazendo uso de um analisador de espectro óptico marca HP 70 951A que trabalha na faixa de 600 – 1700 nm.

A normalização do espectro foi feita pelo acoplamento direto da fibra monomodo à fibra multimodo.

O acoplamento das duas fibras foi realizado pelo uso de uma resina da Corning com índice de refração em torno de 1,5. As fibras não receberam polimento com 4º objetivando evitar a "back reflection" porque não conseguimos realizar o polimento.



Figura 2.8 Set up experimental para a caracterização da atenuação de nossas fibras ópticas.

2.6 Referências Bibliográficas

[1] Snitzer E., Vogel E. M., Wang J. S., US Patent 5,251,062 (1993).

[2] Yasutake O, Atsushi M., Makoto Y., Hiratoka O., Terutoshi K., Toshiyuki S., EP 0 858976 A2 (1998)

[3] Bispo A.P., UNICAMP, Tese de mestrado (1998).

[4] Keiser G., Optical Fiber Comunication, , Mac-Graw Hill Ed., (1991)

[5] Rodrigues A.R.D., Craievich A. F., Gonçalves da Silva C. E. T., J. Sync. Rad. 5, 1157 (1998).

[6] Tolentino H.C.N., Ramos A. Y., Alves M. C. M., Barrea R. A., Tamura E., Cezar J. C., Watanab N., J. Sync, Rad. 8, 1040 (2001).

[7] Sayers D.E., Bunker B. A., in: D.C. Koningsberger, R. Prins (Eds.), X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEFAFS and XANES, Wiley, New York, 211 (1998)

[8] T. Ressle, J. Phys. (Paris) IV 7 (1997) C2-269.

[9] Newville M., Ravel B., Haskel D., Reher J. J., Stern E.A., Jacoby Y., Physica B 154, C208&209 (1995).

[10] Zabinsky S.I., Reher J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J., Phycs. Rev B52, 2995 (1995).

[11] Pauling L., Shappell M.D., Z. Kristall., 74, 28 (1930).

[12] Moon R.M., Koeheler W.C., Chi8ld H.R., Raubenheimer L.J., Phys. Rev. 176, 722 (1968).

3 Capitulo III : Resultados e Discussões

3.1 Introdução

Neste capítulo descreveremos os principais resultados experimentais relacionados com as caracterizações mais importantes no campo dos vidros teluritos objeto deste trabalho de tese.

O presente capítulo encontra-se dividido em duas partes. A primeira refere-se à fabricação e a caracterização das principais propriedades físico-químicas dos vidros objetos deste trabalho de tese. Na segunda parte refere-se à fabricação e à caracterização das fibras ópticas preparadas com estes mesmos sistemas vítreos do presente trabalho de tese e as fibras fabricadas com a torre de puxamento HEATHWAY.

3.2 Difratometria de Raio-X

Os vidros fabricados apresentaram a cor rosa quando dopamos os mesmos com íons de Er^{3+} , vidros estes que seriam do núcleo da fibra óptica; o vidro da casca é transparente em ambos os casos sem bolhas com boa homogeneidade e sem a presença de cristalização pela observação visual e pelo microscópico óptico.

A difratometria de raios X mostrou a presença da fase vítrea identificada pelo halo particular no difratograma em torno de $2\theta = 28^{\circ}$, sem a presença de picos característicos de cristalização, conforme ilustra a figura 3.1, para os vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopados com Er₂O₃ (10 Kppm) onde a concentração de CsCl varia (0-5,5-7,5-9,5-12,5-15,5 mol%) respectivamente.



Figura 3.1 A Figura ilustra os difratogramas de raios-X para os TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopados com Er_2O_3 (10 Kppm), onde é notória a presença da fase vítrea identificada pelo halo particular em torno de $2\theta = 28^\circ$.

3.3 Caracterização Térmica.

3.3.1 Analise Térmica Diferencial (DTA)

Inicialmente realizamos alguns estudos fundamentais neste campo, por exemplo, recomenda-se fazer uso de amostras na forma de pó para melhor visualização dos eventos térmicos nos termogramas, mas quando temos pó pode ocorrer com o aumento da temperatura do teste o fenômeno endotérmico da sinterização, o qual pode introduzir erros nas medidas. Por exemplo, a figura 3.2(a) ilustra os efeitos do tamanho de grão e amostra monolítica na análise térmica do mesmo vidro.



Figura 3.2 (a) Efeitos do tamanho de grão durante análise térmica diferencial do vidro TeZnLiBiCsCl-(d) dopada com 10Kppm Er_2O_3 .

Notamos que o evento térmico endotérmico T_g é igual para todas as amostras em 272 0 C, o qual é melhor definido para as amostras na forma de pó do que na forma de monolítica, mas nas curvas a e b em torno de 347 $^{\circ}$ C, observamos outro evento endotérmico que vem a ser o fenômeno da sinterização das partículas de vidro no cadinho do equipamento de DTA por causa de estar em forma de pó¹, e que poderia ser confundido como o inicio da cristalização, o qual não é observado para tamanhos de grão maiores. O evento exotérmico situado em 432 $^{\circ}$ C é conhecido como pico de cristalização, e é observado nos três casos, mais intenso para tamanhos de grão menores, como o de 62 µm. Em outros vidros a intensidade do pico de cristalização é muito pequena o qual não é observado na amostra na forma de monolítica, mas é observado quando os vidros estão na forma de pó, como mostra a figura 3.2b



Figura 3.2 (b): Efeitos do tamanho de grão durante análise térmica diferencial do vidro TeZnNaBiCsCl-(d) dopada com Er₂O₃ (10K ppm)

Os termogramas obtidos pela caracterização feita pelo DTA mostram que, com a adição do composto químico CsCl ao sistema vítreo TeZnNaBi e TeZnLiBi isto é vidros os TeZnNaBiCsCl-(a) e TeZnNaBiCsCl-(a) respectivamente, se observou mudanças nas temperaturas características T_g , T_x , e T_f , onde T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x é a temperatura do "onset" de cristalização e T_f a temperatura de fusão dos vidros, a mudança no T_g e T_x conduz a uma mudança da estabilidade térmica T_x - T_g do vidro, parâmetro muito importante para o puxamento da fibra óptica.

Os termogramas resultantes tanto para os vidros TeZnLiBiCsCl- $(a,b,c,d,e,f)^2$ e TeZnNaBiCsCl- $(a,b,c,d,e,f)^3$, estão mostrados nas figuras 3.3 e 3.5.

Do gráfico da figura 3.3 obtivemos os eventos térmicos dos vidros (T_g transição vítrea, T_x inicio da cristalização, temperatura de fusão T_f),

Com estes dados se fez o cálculo do número de Hruby (Hr), e a estabilidade térmica T_x - T_g , mostrados nas tabelas 3.1.

Sistema Vítreo: TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃-CsCl (TeZnLiBiCsCl)

A figura 3.3 ilustra os efeitos da adição de CsCl nas propriedades térmicas deste sistema vítreo, podemos notar claramente que com o aumento da concentração de CsCl, a temperatura de transição vítrea diminui e a temperatura de "onset" da cristalização aumenta, aumentando com isto a estabilidade térmica dada pela diferença entre estas duas temperaturas características dos termogramas.

Com isto o número de Hruby aumenta, até alcançar um limite quando este processo inverte seu papel.

A tabela 3.1 ilustra os dados dos eventos térmicos dos termogramas da figura 3.3 A temperatura de transição vítrea decresce e a temperatura do "onset" da cristalização aumenta, para finalmente decrescer e a estabilidade térmica aumenta para finalmente decrescer.



Figura 3.3: Efeitos nas propriedades térmicas dos vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com 10k ppm de Er_2O_3 quando se adiciona CsCl (amostras em pó).^{4,5}

A figura 3.4 ilustra estas propriedades de maneira bem clara.

Na Tabela 3.1 se tem o numero Hr, todos os vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) apresentam o Hr maiores que 0.1, foram produzidos com grande facilidade e não apresentaram cristalização⁶, alem disso os vidros TeZnLiBiCsCl-(b,c,d,e), apresentam Hr maiores que 1 indicando que sua estrutura é polimérica com grande peso molecular.⁶

A temperatura de transição vítrea T_g diminui com o aumento de CsCl, este decréscimo de T_g geralmente está associado a uma rede mais aberta e poderia ser um indício de que ocorreram quebras nas ligações Te-O, o que seria traduzido por um aumento na matriz vítrea de estruturas do tipo TeO₃ e TeO₃₊₁, isto será comprovado pela espectroscopia de espalhamento Raman.

O CsCl abre a rede vítrea pela mudança da bipirâmide trigonal TeO₄ a pirâmide trigonal TeO₃ decrescendo a temperatura de transição vítrea T_g .

A electronegatividade do clora no CsCl é bastante forte para trocar o oxigênio ligado da bipiramide trigonal TeO₄ pelo TeCl, enquanto que o Cs mais pesado do que o átomo de oxigênio, mantém os outros átomos separados evitando a cristalização e aumentando com isso a temperatura de cristalização T_x .

Vidros	Tg	T _x	T _m	T _x -T _g	Hr
TeZnLiBiCsCl-a	298,0	402,8	546,4	104,8	0,72
TeZnLiBiCsCl-b	284,0	405,9	510,7	121,9	1,16
TeZnLiBiCsCl-c	280,8	409,8	516,8	129,0	1,20
TeZnLiBiCsCl-d	273,5	418,8	504,1	145,3	1,70
TeZnLiBiCsCl-e	263,3	423,2	500,7	159,9	2,06
TeZnLiBiCsCl-f	255,0	304,2	483,6	149,2	0,27

Tabela 3.1.-Eventos térmicos, estabilidade térmica e número de Hruby (Hr) para o sistema TeZnLiBiCsCl.



Figura 3.4 Temperaturas características dos vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopados com 10 kppm de Er₂O₃ em função da concentração de CsCl.

Sistema Vítreo: TeO2-ZnO-Na2O-Bi2O3-CsCl (TeZnLiBiCsCl)

Podemos observar na figura 3.5, para este sistema vítreo que ao aumentarmos a concentração de CsCl, a temperatura de transição vítrea sofre um deslocamento para menores temperaturas e a temperatura de cristalização aumenta, provocando com isto o aumento da estabilidade térmica que é indicada pelo aumento da diferença $T_x - T_g$.



Figura 3.5: Efeitos nas propriedades térmicas dos vidros TeZnNaBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com 10kppm de Er₂O₃ quando se adiciona CsCl (amostras "bulk").

3.3.2 Análise Termo-Mecânica (TMA)

Mediante a TMA obtemos a temperatura de amolecimento ou "softening poing" dilatométrico (T_d), e o coeficiente de expansão térmica (α) para os sistemas vítreos TeZnLiBiCsCl e TeZnNaBiCsCl onde a concentração do CsCl é aumentada. A figura 3.6 mostra o gráfico de dilatação indicando as temperaturas características de transição vítrea T_g e temperatura de amolecimento dilatométrico T_d . (TMA do vidro TeZnLiBiCsCl-d).



Figura 3.6 Curva TMA do vidro TeZnLiBiCsCl-d mostrando a temperatura de "softening point" T_d e parâmetros para o cálculo do coeficiente de expansão térmica.

As tabelas 3.2 e 3.3 fornecem o "softening point" (T_d), coeficiente de expansão térmica (α_T) e T_g para os sistemas vítreos estudados.

Sistema vítreo TeO2-ZnO-Li2O-Bi2O3-CsCl

Na tabela 3.2 mostramos os valores do ponto de amolecimento ("softening point" dilatométrico) T_d , o coeficiente de expansão térmica e a temperatura de transição vítrea obtida pelo método TMA.

Convém salientar que o valor de T_d corresponde ao que se denomina ponto de "sag" ou "softening point" dilatométrico onde a viscosidade alcança o valor 10^{11} Poise.

Podemos notar que o "soft point" e a temperatura de transição vítrea diminuem com o aumento da concentração de CsCl e o coeficiente de expansão térmica aumenta.

Vidros	$T_d (^0C)$	$\alpha_{\rm T} (10^{-5} {\rm K}^{-1})$	$T_{g}(^{0}C)$
TeZnLiBiCsCl-a	316	1,734	298
TeZnLiBiCsCl-b	307	1,556	284
TeZnLiBiCsCl-c	305	1,83	281
TeZnLiBiCsCl-d	304	1,98	273
TeZnLiBiCsCl-e	299	2,1	263
TeZnLiBiCsCl-f	292	2,15	255

Tabela 3.2 "Softening point" (T_d), coeficiente de expansão térmica (α_T) e T_g para os sistemas vítreos TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f)



Figura 3.7 Coeficiente de Expansão Térmica (α_T) e Temperatura de Transição Vítrea (T_g) em função da concentração de CsCl no sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com 10kppm de Er₂O₃.

Mediante o estudo dos resultados do TMA que é mostrada na tabela 3.2 se observa o decréscimo do "softening point" dilatométrico Td quando aumentamos a concentração de CsCl, pois T_d e T_g estão intimamente correlacionados. Além disso, o coeficiente de expansão térmica (α_T) aumenta à medida que aumentamos a concentração de CsCl. Este

comportamento é um indicativo de que as ligações estão enfraquecendo, o que significa que, a adição de CsCl produz ligações Te-Cl, as quais são mais fracas que as ligações Te-O. Isto é similar ao que ocorre nos vidros de óxidos metais pesados.^{7,8,9}

Na figura 3.7 estão apresentados o comportamento de α_T e Tg ao mesmo tempo, um decréscimo de Tg e um aumento de α_T em função do incremento de CsCl no composto indica que o CsCl entra como depolimerizador de rede nos vidros teluritos.

Sistema vítreo TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃-CsCl:

Comportamento análogo é observado para este sistema vítreo conforme ilustram a tabela 3.3 e a figura 3.8.

Tabela 3.3 Valores do "softening point" (T_d), coeficiente de expansão térmica (α_T) e T_g para os sistemas vítreos TeZnNaBiCsCl-(a,b,c,d,e,f).

Vidros	$T_d (^0C)$	α _T (10-5 K-1)	T_{g} (⁰ C)
TeZnNaBiCsCl-a	293	1,824	300
TeZnNaBiCsCl-b	283	1,522	287
TeZnNaBiCsCl-c	274	1,866	283
TeZnNaBiCsCl-d	268	2,039	279
TeZnNaBiCsCl-e	263	2,247	269
TeZnNaBiCsCl-f	260	2,378	262

O aumento da concentração de CsCl neste sistema vítreo, age da mesma forma que no sistema TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) fazendo com que a temperatura de transição vitrea diminua quando a concentração de CsCl aumenta e o coeficiente de expansão térmica aumenta.



Figura 3.8 Coeficiente de Expansão Térmico (α_r) e Temperatura de Transição Vítrea (T_g) em função da concentração de CsCl para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com 10k ppm de Er₂O₃.

3.4 Caracterização Estrutural.

Fizemos uso da Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia Infravermelha de pó e EXAFS com luz Síncrotron objetivando encontrar os parâmetros estruturais destes sistemas vítreos.

3.4.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman são mostrados dentro da faixa de número de onda de 200-1000 cm⁻¹, as intensidades do espectro Raman dos vidros tendo diferentes composições foram

normalizados fazendo com que o pico maior seja igual a 1, posteriormente deconvoluídos com funções Gaussianas simétricas objetivando fazer uma análise qualitativa da estrutura do vidro.

Dos resultados da espectroscopia de espalhamento Raman pode-se confirmar a presença das estruturas TeO_4 e TO_3 e a influênçia dos outros óxidos constituintes dos sistemas vítreos, na quebra das ligações entre as bipirâmides de TeO_4 da estrutura da rede vítrea de nossos vidros teluritos.

Sistema Vítreo TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃-CsCl:

As figuras 3.9(a) e 3.9(b) mostram os diferentes espectros Raman normalizados obtidos para estes vidros.

As intensidades do espectro Raman dos vidros tendo diferentes composições foram normalizadas fazendo com que o pico maior seja igual a 1.

No caso dos vidros teluritos, na forma pura de TeO_2 o mesmo é formado por estrutura de bipirâmides tetragonais com o átomos de telúrio ligando-se a quatro átomo de oxigênio com um par de elétrons livres na outra extremidade, o denominado "lone pair".

Quando se adiciona compostos como Na₂O, ZnO, etc à rede, estes quebram as ligações TeO_4 que passam por uma estrutura intermediária para formarem estrutura com pirâmides trigonais TeO_3 , formando um esqueleto ao acaso que por sua vez pode explicar as propriedades mecânicas e ópticas apresentadas por estes sistemas vítreos.

Fazendo uso da espectroscopia Raman é possível seguir este processo, como ilustram as figuras 3.9 (a) e 3.9(b) para o caso dos sistemas vítreos TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) e o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl (A,B,C,D.E.F,G) isso é adicionar ao sistema TeZnLiBi diferentes concentrações de CsCl e ao sistema TeZnLiCsCl diferentes concentrações de Bi₂O₃, respectivamente.



Figura 3.9(a): Espectros Raman dos vidros TeZnLiCsCl -(a,b,c,d,e,f) dopados com Er_2O_3 (10K ppm). Onde a=0, b=5,5, c=7,5, d=9,5, e=12,5, f=15,5.



Figura 3.9(b) Espectros Raman do sistema TeZnLiBiCsCl (A,B,C,D,E.,F,G) (aumentando a concentração de Bi_2O_3) dopado com Er_2O_3 (10Kppm). Onde A=0, B=1, C=1,5, D=2, C=2,5, D=3,5, E=4.

Podemos distinguir nestes espectros a presença de três bandas principais, uma situada em 450 cm^{-1} , outra em 650 cm^{-1} e finalmente outra em 750 cm^{-1} , atribuídas aos modos Raman de vibração de ligações "bending" de Te – O, e "stretching" de bipirâmides tetragonais e pirâmides trigonais, respectivamente.

Praticamente por Raman é este o panorama que se observa, havendo somente deslocamentos quando se utiliza átomo mais leve, etc, além do aumento da banda em 750 cm-1 quando se aumenta a concentração de Na₂O, ZnO, etc.^{10,11}

Para o sistema TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) se fez a deconvolução dos espectros destes vidros com oito gaussianas ilustrada na figura 3.10, indicando que oito bandas designadas no gráfico como A, B, C, D, E, F, G, e H em torno de 312, 442, 505, 596, 657, 724, 779, e 851 cm⁻¹ respectivamente, estão presentes na faixa de 200-1000 cm⁻¹.



Figura 3.10 Deconvolução do vidro TeZnLiBiCsCl-c dopado com Er³⁺ (10Kppm) dando oito bandas designadas como A,B,C, D, E, F,G, e H.

É conhecido que cinco bandas características do vidro TeO₂ estão presentes nessa mesma região em torno de 773, 716, 659, 611, e 450 cm⁻¹.¹²

Na figura 3.10 a banda B próximo de 442 cm⁻¹ é assinalada a vibrações de elongação simétrica "simetrical stretching" de ligações Te - O - Te.

A banda D em 597 cm-1 é referida às vibrações de uma rede contínua composto de TeO₄ (bipirâmide trigonal).

A banda E em 657 cm⁻¹ é referida à vibrações anti-simétricas de ligações Te – O – Te constituídas por duas ligações Te – O não equivalentes.

A banda F em 724 cm⁻¹ está referida às vibrações de elongamento entre Te e oxigênio Non-brinding (NBO) de poliedros TeO_{3+1} e pirâmides trigonais TeO_3 .

A banda G em 779 cm⁻¹ é referida à vibrações de elongamento de Te – O- do poliedro TeO3₊₁ e bipirâmide trigonal TeO₃.¹³ As bandas A, C, H em 313, 505, e 851 cm-1, respectivamente, estão relacionadas à adição dos outros compostos ao TeO₂.

Dos resultados do ajuste por gaussianas dos espectros normalizados das amostras TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) com Er_2O_3 (10Kppm) mostrando as oito bandas foi obtida a dependência da intensidade da deconvolução das bandas observadas B, D, E, F, e G, em 442, 596, 657, 724, 779 cm⁻¹. e A,C, e H em 313, 505, 850 cm⁻¹.

Estes resultados estão representados nas figuras: 3.11 (a) para as bandas B, D, E, F, e G, e 3.11(b) para as bandas A,C, e H.



Figura 3.11(a) Dependência da intensidade da deconvolução das bandas observadas no espectro Raman dos vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) dopado com Er₂O₃ (10Kppm): B, D, E, F, e G, em 442, 596, 657, 724, 779 cm⁻¹ respectivamente.



Figura 3.11(b) Dependência da intensidade da deconvolução das bandas observadas no espectro Raman dos vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f) com Er₂O₃ (10Kppm): A,C, H.

Já que a intensidade das bandas B e E decresce rapidamente com o incremento do conteúdo de CsCl, o numero de ligações Te–O–Te decresce, indicando um decréscimo na conectividade da rede. A intensidade da banda F aumenta.

3.4.2 Espectroscopia Infravermelho

A questão importante e ao mesmo tempo intrigante para nós é que a presença do CsCl na matriz não foi detectada por espectroscopia Raman.

Uma possível explicação é que os modos de vibração entre ligações Te-Cl, se existirem poderiam ser opticamente ativas pela espectroscopia no infravermelho. Isto foi realizado em duas amostras dopadas com 10000 ppm de Érbio, sendo que uma não se apresentava CsCl na estrutura e outra sim. A figura 3.12 mostra os dois espectros.



Figura 3.12 Espectros infravermelhos das amostras dos vidros TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃-CsCl e TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃ dopadas com 10 Kppm de Er₂O₃.

As duas setas na figura inferior mostram as posições de duas bandas v_{e1} = 160 cm⁻¹ e v_{e2} = 113 cm⁻¹ provenientes de ligações Te-Cl que não se apresentam na figura superior sem CsCl na estrutura. Fazendo uso da expressão que relaciona a freqüência de vibração e a força da ligação e a massa efetiva é possível encontrar de maneira teórica se estas duas bandas realmente sejam das ligações Te-Cl.^{14,15,16} Lembrar que a massa molecular do Cs é maior que a do oxigênio. Assim:

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\boldsymbol{K}}{\boldsymbol{\mu}}} \tag{3.1}$$

onde

$$K = 5.28 x N x \left(\frac{\chi_{Cl} \chi_{Te}}{d^2}\right)^{\frac{3}{4}} + 30 cm^{-1}$$

 $\chi_{Cl} \ e \ \chi_{Te}$ representam as eletronegatividades dos íons de Cl e Te, respectivamente, d = distância de ligação entre o Te-Cl \cong 1,014 Å segundo dados da literatura, e N = 1 para ligações covalentes, então:

$$\mu = \frac{m_{Cl} + m_{Te}}{m_{Cl}m_{Te}}$$

é a massa efetiva. Colocando os valores na equação (3.1) encontramos uma freqüência da ordem de v= 126,7 cm-1, valor este próximo do encontrado experimentalmente com o espectro infravermelho de pó do vidro dopado com CsCl, indicando a presença de ligações Te-Cl, que será de grande importância para explicar a estabilidade térmica quando se adiciona este composto no vidro.

Este fato já havia sido confirmado na década dos anos 70, quando se estudou ligações Te-Cl em soluções aquosas de hexacloroteluratos por Adams et al.¹⁷

3.4.3 Estrutura local em torno dos íons Er⁺³ do sistema Te₂O – ZnO – Na₂O.

O estudo dos íons de Er^{3+} em diversas matrizes hospedeiras é uma área que vem sendo intensificada devido à possibilidade de sua aplicação no campo da fotônica. Estes íons exibem emissão semelhante aos átomos devido a transições eletrônicas dentro da camada 4f interna incompleta¹⁸. Em particular, a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do primeiro estado excitado ao estado fundamental, emite fótons com comprimento de onda próximo de 1,55 µm. As camadas incompletas 4f são blindadas pela camada externa cheia 5s² e as camadas 5p⁶ fazem com que o comprimento de onda da transição dependa fracamente dos detalhes da rede do hospedeiro. Este comprimento de onda é de particular interesse em telecomunicações porque o mesmo corresponde à janela do mínimo de perdas por absorção nas fibras ópticas a base de vidros de alta sílica. Embora as transições f-f são de dipolo proibidas no átomo livre, elas são parcialmente permitidas em hospedeiros sólidos devido à mistura dos estados de momento angular das funções de onda f. Por outro lado, o campo elétrico dos meios hospedeiros" produz o desdobramento "Stark" dependente da estrutura local em torno dos íons Er^{3+} .

Embora o silício seja um dos materiais que atualmente estão sendo os mais estudados como hospedeiro para incorporar íons de Er³⁺, vários outros materiais estão em competição com objetivos de se encontrar maior flexibilidade para sistemas com altas capacidades de informações. Uma necessidade específica para sistemas de comunicações que fazem uso de divisor de multiplexação em comprimento de onda (WDM) é que o mesmo apresente uma grande largura de banda e um espectro de ganho plano, com objetivos de manter o ganho em cada canal.

Para isto vidros da família TeO_2 foram considerados extremamente promissores como hospedeiro dos para íons de Er^{3+} , como vimos pela grande largura de banda de emissão neste projeto.

A origem da grande largura de banda espectral de emissão destes íons nestes vidros está associada a variações na estrutura local do íon Er^{3+} , a intensidade do campo ligante e a simetria. Peters et al¹⁹ estudou o ambiente químico dos íons de Er^{3+} em vários vidros compostos especiais fazendo uso da Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS),

encontrando que em vidros óxidos à distância Er-O varia entre 2,11 A em vidros aluminosilicatos e 2,25 Å em vidros fosfatos, com números associados de vizinhos O de 6,5 e 7,5 respectivamente.

Nos vidros TeO₂-ZnO-Na₂O, Jha et al¹⁸, fazendo uso de espectroscopia de emissão, mostraram que a emissão em $4I_{13/2}$ exibe uma considerável e inomogênea largura de banda associada com significantes variações entre os sítios da rede. Dentro destas condições, uma larga dispersão de sítios locais deve ser esperada para alojar os íons de Er³⁺.

Com estes dados em mente, realizamos estudos EXAFS fazendo medidas no feixe XAS do LNLS de Campinas na borda Er LIII (8357 eV) para amostras deste sistema vítreo dopadas com 1 a 5 wt% de Er_2O_3 . Fez-se uso padrão dos procedimentos para a redução dos dados, extração do sinal EXAFS $\chi(k)$. Da transformada de Fourier obteve-se a função distribuição radial. Fez-se uso de coletagem de dados pelo modo fluorescente.

A taxa de contagem para o detector fluorescente foi limitada devido à alta contribuição dos íons de Te da matriz, mas a despeito deste fato e fazendo uso de múltiplas corridas conseguiu coletar espectros na faixa de 8300 a 9600 eV, dando um valor máximo para o vetor de onda k de 10,6 A^{-1} , conforme ilustra a figura 3.13 e 3.14.



Figura 3.13: Peso k2 do sinal EXAFS.²⁰



Figura 3.14 Módulo FT e parte imaginária para estes sinais.²⁰

A tabela3.4 ilustra os dados para os parâmetros do ajuste para a primeira camada de coordenação, obtida dos dados mencionados acima, fazendo–se uso de uma forma gaussiana para a função distribuição radial.

emperatura ambiente com modo de aquisição nuorescente com faixa do vetor k de 1,09–10,52 A				
Er ³⁺ ppm	R(A)	Ν	$\sigma^2 (A^{-2})$	E _o (eV)
10000	$2,30 \pm 0,01$	7,6 ± 0,7	$0,010 \pm 0,002$	0,64 ± 0,08
30000	$2,30 \pm 0,01$	7,2 ± 0,6	$0,009 \pm 0,002$	0,69 ± 0,08
50000	$2,\!290 \pm 0,\!009$	$6,8\pm0,5$	$0,009 \pm 0,001$	$0,77\pm0,07$

Tabela 3.4 Parâmetros obtidos para as amostras dopadas com as concentrações mencionadas à temperatura ambiente com modo de aquisição fluorescente com faixa do vetor k de 1,09–10,52 A^{-1.}

Estes resultados são muito semelhantes àqueles obtidos para outros vidros compostos. Entretanto, a desordem nesta camada é muito baixa. Se o alargamento da banda de luminescência for associada com a distorção local desta camada, este termo deveria ser maior. O sinal resultante dos parâmetros de ajuste com 7 átomos de oxigênio a uma distância de 2,30 A, com o termo de Debye-Waller $\sigma^2 = 0,01 \text{ Å}^{-2}$ foi simulado até 14 Å⁻¹ e comparado ao sinal experimental nesta faixa, conforme ilustra a figura 3.15. Acima de 11 Å⁻¹ o sinal experimental ainda mostra o comportamento oscilatório, enquanto é quase totalmente amortecido.



Figura 3.15: Sinal da amostra com 50000 ppm de Er^{3+} sobre faixa curta (Ajuste 1) e estendida (Ajuste 2) para o vetor de onda k, juntamente com o sinal teórico correspondente ao melhor ajuste na faixa de curto vetor de onda k²⁰

Estes resultados do ajuste foram muito semelhantes aos obtidos por outros autores em outros sistemas vítreos¹⁸. Entretanto, a desordem desta camada é muito baixa. Se o alargamento da banda de luminescência destes vidros for associado a distorções locais nesta camada de coordenação, esperava-se que este termo fosse maior.

No caso da amostra mais concentrada com Er^{3+} os dados foram estendidos até 14 Å⁻¹.

O sinal oscilante amortecido mostrado na figura 3.15 com simulação de um sitio da rede com coordenação 7 não pode ser levado em conto para a contribuição adicional para grandes k.

Atribuímos estas contribuições à existência de um sítio adicional da rede para os íons Er^{3+} . Devido à pequena extensão $(11 - 14 \text{ Å}^{-1})$ e a baixa relação sinal/ruído, a análise quantitativa mais acurada não foi possível de ser realizada.

Entretanto, uma avaliação da distância associada a esta contribuição pode ser obtida da posição do mínimo da amplitude a oscilação em torno de 10,5 Å ⁻¹. Deduzimos, então, a existência de ligações Er –O em torno de 2,4 Å.

Levando em conta o modelo da ligação química^{21,22}, esta distância estaria associada a um número de coordenação maior (N > 8). Então, a presença deste novo sítio estaria associado ao alargamento da banda de luminescência dos íons Er^{3+} nas matrizes vítreas à base de TeO2.

Então, de acordo com os dados do comportamento dos espectros de emissão com grandes quantidades de íons Er³⁺ (deslocamento das mesmas, com o aumento da concentração) indica que inicialmente os íons de Er³⁺ preenchem o sítio com menor energia, após preencher estes sítios, começam a preencher outro sítio energeticamente mais favorável. Assim, nosso grupo conseguiu realizar a complementariedade dentre diversas medidas experimentais como espectroscopia de emissão e técnicas EXAFS.²⁰

3.5 Densidade

Sistema Vítreo TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃-CsCl

Realizamos pelo método de Arquimedes tomando como referência a água, medidas da densidade deste sistema vítreo.

A figura 3.16 ilustra os dados das amostras dopadas com diferentes quantidades de Er_2O_3 . Podemos observar uma ligeira diminuição da densidade com o aumento da concentração dos íons de Er^{3+} .



Figura 3.16 Densidade em função da concentração de ${\rm Er_2O_3}$ para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl- d

Sistema Vítreo TeO2-ZnO-Li2O-Bi2O3-CsCl

Utilizando o mesmo método medimos a densidade em função de deferentes concentrações de Er_2O_3 . Observamos que ao aumentarmos a concentração de Er_2O_3 o aumento da densidade foi pequena. Isto é ilustrado na figura 3.17.



Figura 3.17 Densidade em função da concentração de Er₂O₃ para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.

A densidade em função de deferentes concentrações de CsCl é mostrada na figura 3.18, onde podemos observar que ao aumentarmos a concentração de CsCl a densidade diminui.



Figura 3.18 Densidade em função da concentração de CsCl

Contrariamente ao caso anterior acontece quando no mesmo sistema vítreo é a concentração de Bi_2O_3 é que muda; isto é, a densidade aumenta conforme a concentração de Bi_2O_3 aumenta, este fato é ilustrado na figura 3.19.



Figura 3.19: Densidade em função da concentração de Bi₂O₃.

3.6 Caracterização Óptica

3.6.1 Índice de Refração Linear

Os efeitos da densidade e da mudança ocorrida na estrutura do sistema vítreo objeto desta tese de doutorado, afetam diretamente o índice de refração linear dos mesmos. As medidas dos índices de refração foram realizadas pelo método de acoplamento por prisma com um equipamento Metricon, em três comprimentos de onda, respectivamente, 630.8 nm, 1306.5 nm e 1530 nm.

3.6.1.1 Efeito da mudança da concentração de CsCl e Bi₂O₃ no sistema vítreo TeZnLiBiCsCl.

A figura 3.20 ilustra os dados para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-(d) dopado com 10 Kppm de Er₂O₃. A tabela 3.5 mostra os dados dos índices de refração para este vidro com diversas concentrações de CsCl



Figura 3.20 Índice de refração em função da concentração de CsCl dos vidro TeZnLiBiCsCl-(d) dopado com 10 Kppm de Er_2O_3 para três comprimentos de onda 633,2, 1305, e 1536 nm.

Podemos observar os altos valores dos índices de refração, lembrando que vidros de sílica apresentam valores bem menores nos mesmos comprimentos de onda.

Sistema TZLiBiCsCl	n (λ=632,8 nm)	n (λ=1305,4 nm)	n (λ=1536 nm)
TeZnLiBiCsCl-a	2,0915	2,0395	2,0337
TeZnLiBiCsCl-b	2,0321	1,9842	1,9792
TeZnLiBiCsCl-c	2,0104	1,9647	1,9597
TeZnLiBiCsCl-d	1,9899	1,9453	1,9408
TeZnLiBiCsCl-e	1,9615	1,92	1,9153
TeZnLiBiCsCl-f	1,9336	1,8934	1,8889

Tabela 3.5 Índices de refração em função da concentração para os vidros TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f)

Utilizando o modelo de Wemple²³ para o índice de refração linear dado pela expressão:

$$n^{2} = 1 + \frac{E_{d}E_{o}}{E^{2}_{o} - E^{2}} \frac{E_{i}^{2}}{E^{2}}$$
(3.2)

onde E_o é o gap de Sellmeier, E_d parâmetro de dispersão, e a energia do fóton e E_l parâmetro de rede, encontramos a dispersão de índice mostrada na figura 3.21, para variações da concentração de CsCl. Podemos observar os altos valores dos índices de refração quando comparado com os de sílica e o decréscimo monotônico com o aumento do comprimento de onda.



Figura 3.21 Dispersão de índice de refração para o sistema vítreo TeZnBiLiCsCl-(a,b,c,d,e,f) variando a concentração de CsCl.

A tabela 3.6 mostra os dados obtidos na aproximação dos gráficos de dispersão de índice de refração do sistema vítreo estudado, isto é E_o , E_d , e E_l ; é mostrado também λ_0 (comprimento de onda de corte) e n_c (índice de refração de corte) para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl (a,b,c,d,e,f).

Sistema vítreo	E ₀	E_d	E_1	λ_{c}	n _c
TeZnLiBiCsCl-a	7,1258	22,2551	0,1346	2210,79	2,0210
TeZnLiBiCsCl-b	7,1847	20,8305	0,1116	2373,27	1,9668
TeZnLiBiCsCl-c	7,3316	20,7302	0,1192	2264,95	1,9483
TeZnLiBiCsCl-d	7,3329	20,1910	0,1089	2351,02	1,9300
TeZnLiBiCsCl-e	7,5642	20,1173	0,1192	2196,3	1,9052
TeZnLiBiCsCl-f	7,5780	19,3886	0,1141	2220,45	1,8790

Tabela 3.6 Valores de E_0 , E_d , E_l , λ_c e n_c para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl (a,b,c,d,e,f).

Por sua vez, a dispersão material que é um dos mais importantes parâmetros de fibras ópticas é dada pela expressão²⁴:

$$M = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2}$$
(3.3)

onde M é a dispersão material dada em pseg/nmKm a qual está ilustrada na figura 3.22, onde podemos observar que o comprimento de onda de corte λ_0 situa-se para diferentes composições na faixa de 2,2 – 2,5 µm, comprimento de onda de corte definido quando M = 0, é um vidro especial para infravermelho. Convém mencionar que vidros de sílica apresentam dispersões materiais menores.



Figura 3.22 Dispersão material em função do comprimento de onda para o vidro TeZnLiBiCsCl-(a,b,c,d,e,f).

A figura 3.23 ilustra a curva do comprimento de onda de corte em função da concentração de CsCl, podemos notar que a mesma decresce com o aumento da concentração de CsCl.



Figura 3.23 Comprimento de onda de corte λ_o em função da concentração de CsCl para os vidros TeZnBiLiCsCl-(b,d,e,f)

Outro parâmetro importante é o fator de estrutura B, que se relaciona com o empacotamento da ligação do material (B = 0,707 para estruturas mais empacotadas e é menor para estruturas abertas²⁵). Seu valor pode ser deduzido da intensidade macroscópica do oscilador, E_d^{25} :

$$\boldsymbol{E}_{a} = \boldsymbol{f}\boldsymbol{n}_{e}\boldsymbol{Z}_{a}\boldsymbol{B} \tag{3.4}$$

onde f é um coeficiente que varia pouco dentro da classe dos sólidos inorgânicos (isto é, f = 3-5 eV), n_e é iqual qo número de elétrons de valência por ânions (usualmente n_e = 8), Z_a é a valência química formal dos ânions (Z_a = 2 para óxidos e Z_a = 1 para haletos).

Podemos realizar comparações entre os parâmetros de dispersão de nossos vidros teluritos (TeZnLiBiCsCl-Er), sílica e vidros fluoretos.

O fator de estrutura B é igual a 0,4. Este valor é muito maior do que o da sílica.

A tabela 3.7 ilustra os dados encontrados e as comparações entre estes vidros.
Vidro	$E_0 (eV)$	E_d (eV)	$E_{l}(eV)$	В
SiO ₂ ²⁶	13,38	14,71	0,132	0,184
ZrF_4^{26}	14,65	18,95	0,082	0,451
TeZnLiBiCsCl-Er	7,25	19,9	0,092	0,4

Table 3.7 Parâmetros de dispersão medidos para vidros do sistema (TeZnLiBiCsCl-Er) SiO₂ e ZrF₄.

Nosso sistema vítreo TeZnLiBiCsCl apresenta fator de empacotamento maior do que o da sílica mas similar ao do vidro fluoreto, o parâmetro de Sellmeier é menor do que o dos outros dois vidros, mas o parâmetro de dispersão é maior do que o da sílica e do vidro fluoreto.²⁷

Realizamos o mesmo estudo parra o mesmo sistema vítreo variando agora a concentração de Bi₂O₃. A figura 3.24 ilustra os dados do índice de refração nos comprimentos de 632,8; 1306,4 nm e 1530 nm em função da concentração de Bi₂O₃. Podemos observar o aumento do índice de refração com o aumento da concentração de Bi₂O₃, isto está indicando que podemos utilizar este componente para aumentar o índice de refração do núcleo de nossas fibras ópticas.



Figura 3.24 Índice de refração em função da concentração de Bi_2O_3 para o sistema vítreo TeZnBiLiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G).

A tabela 3.8 ilustra os dados dos índices de refração deste sistema vítreo para diversas concentrações de Bi_2O_3 .²⁷

Vidros TZLiBiCsCl	n (λ=632,8 nm)	n (λ=1305,4 nm)	n (λ=1536 nm)
TZLiBiCsCl-A	1,9812	1,9372	1,9328
TZLiBiCsCl-B	1,9873	1,9427	1,9381
TZLiBiCsCl-C	1,9899	1,9452	1,9408
TZLiBiCsCl-D	1,9926	1,9476	1,9430
TZLiBiCsCl-F	1,9956	1,9502	1,9456
TZLiBiCsCl-G	1,9985	1,9526	1,9480
TZLiBiCsCl-H	1,9993	1,9529	1,9488

Tabela 3.8 Índices de refração linear para três comprimentos de onda para diversas concentrações de Bi_2O_3 para o sistema vítreo TeZnBiLiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G) dopado com 10 Kppm de Er_2O_3 .

Fazendo uso da expressão de Wemple acima, traçamos a curva de dispersão de índice de refração para este sistema vítreo ao variarmos a concentração de Bi_2O_3 , A figura 3.25 ilustra os dados.

Podemos verificar que o índice de refração é maior que o da figura anterior e decai monotonicamente com o aumento do comprimento de onda.

Com a expressão da dispersão material calculamos a mesma para este sistema vítreo ao variarmos a concentração de Bi₂O₃, estes dados estão ilustrados na figura 3.26.



Figura 3.25 Curva de dispersão de índice de refração para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G) variando a concentração de Bi₂O₃. dopado com 10Kppm de Er₂O₃.



Figura 3.26 Curva da dispersão material para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G) dopado com 10 K ppm de Er₂O₃.

Através deste gráfico construímos a curva do comprimento de onda de corte λ_0 ilustrada na figura 3.27 em função da concentração de Bi₂O₃.

Podemos observar que o material dispersão decai com o aumento do Bi_2O_3 , e o comprimento de onda de corte está em torno de 2300-3500 nm.



Figura 3.27 Comprimento de onda de corte λ_0 em função da concentração de Bi₂O₃ para o vidro TeZnLiBiCsCl-(A,B,C,D,E,F,G).

3.6.1.2 Efeito da mudança da concentração dos íons Er³⁺, na matriz vítrea TeZnLiBiCsCl-d.

A figura 3.28 ilustra os valores dos índices de refração nos três comprimentos de onda medidos pelo equipamento Metricon em função da concentração de Er_2O_3 na matriz vítrea (TeZnLiBiCsCl-d).



Figura 3.28 Curva de dispersão de índice de refração para variação da concentração de Er_2O_3 para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.

Na tabela 3.9 ilustramos os dados dos índices de refração em função da concentração de Er_2O_3 para os três comprimentos indicados.

TZLiBiCsCl-d Er ₂ O ₃ (Kppm)	n (λ=632,8 nm)	n (λ=1305,4 nm)	n (λ=1536 nm)
10	1,9895	1,9454	1,9407
20	1,9885	1,9439	1,9394
30	1,9864	1,9422	1,9377
40	1,9822	1,9388	1,934

Tabela 3.9 Índices de refração versus concentração dos íons de Er^{3+} , para o sistema vítreo TZLiBiCsCl-d.

3.6.1.3 Efeito da mudança da concentração de Er₂O₃ na matriz vítrea (TeZnNaBiCsCl-d).

Para o sistema vítreo TeZnBiNaCsCl-d realizamos medidas do índice de refração para diversas concentrações de Er₂O₃. A figura 3.29 ilustra estes dados. Podemos notar que existe pouca variação quando comparamos com os vidros do sistema TeZnBiLiCsCl-d.



Figura 3.29 Índices de refração em função da concentração de Er_2O_3 para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d.

Na tabela 3.10 mostramos os dados dos índices de refração para este sistema vítreo em função da concentração de Er_2O_3 para os três comprimentos de onda ilustrados na mesma. Podemos notar que dopando estes vidros com Er_2O_3 o comportamento do índice de refração é diferente do que com CsCl ou Bi₂O₃. O decréscimo é menor.

TZNaBiCsCl-d	n	n	n
Er ₂ O ₃ (Kppm)	(λ=632,8 nm)	(λ=1305,4 nm)	(λ=1536 nm)
10	1,989	1,9429	1,9387
20	1,9845	1,9395	1,9344
30	1,9813	1,9366	1,9317
40	1,9811	1,9371	1,9321

Tabela 3.10 Índice de refração em função da concentração dos íons de Er^{3+} para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d.

3.6.1.4 Sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-Tm.

Este sistema vítreo foi escolhido para a dopagem com íons de Tm^{3+} e codopagem com íons de Ho^{3+} , por razões que discutiremos em outro capítulo. A tabela 3.11 ilustra os dados das medidas dos índices de refração pelo Metricon em função das concentrações de íons de Tm^{3+} e íons Ho^{3+} .

TZNaBiCsCl	Dopagem	n	n	n
(Vidros)	(Kppm)	(λ=632,8nm)	(λ=1305,4nm)	(λ=1536 nm)
	Tm ₂ O ₃			
TZ1	2	1,9999	1,9528	1,9491
TZ5	5	2,0013	1,9544	1,9902
TZ6	10	1,9984	1,9528	1,9478
TZ7	20	2,0045	1,9576	1,9530
	Ho ₂ O ₃			
TZ4	2	2,0028	1,9573	1,9525
	Tm ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃			
TZ2	2-8	2,0002	1,9538	1,9496
TZ3	2 - 20	1,9929	1,9468	1,9439
TZ3	2 - 8 2 - 20	2,0002 1,9929	1,9538	1,9496 1,9439

Tabela 3.11 Índices de refração em função da concentração de Tm₂O₃ e Ho₂O₃ para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl(d)-Tm-Ho.

3.6.2 Espectroscopia de Emissão.

Fazendo uso de um laser de Argônio, com bombeio em 515 nm, obtemos para diversas amostras a emissão na região de interesse entre 1000-1800 nm. Estaremos interessados na transição ${}^{4}I_{13/2} \Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$. É conhecido que a largura de banda desta transição em vidros teluritos é maior do que em vidros fluoretos e sílica.

Em um comprimento de onda acima de 1.5 µm, entretanto, a intensidade da emissão tornase baixa e também a ocorrência da amplificação óptica e oscilação do laser torna-se mais difícil com estes vidros.

Para o caso dos vidros teluritos objeto deste projeto, os íons de Er^{3+} recebem um campo elétrico mais forte do que nos vidros fluoretos e de sílica; como resultado disto é observado um nível mais aceitável da intensidade da fluorescência em um comprimento de onda acima de 1,5 µm devido ao aumento do intervalo dos níveis produzidos pelos efeitos Stark em níveis como os ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$. Conseqüentemente, um amplificador óptico poderia ser fabricado com fibra óptica de vidro telurito dopado em seu núcleo com íons de Érbio.

Sistema vítreo TeZnLiBiCsCl.

A figura 3.30 ilustra a emissão das amostras com as altas concentrações de Érbio, para os sistema vítreo TZLBCsCl-d, onde observamos a emissão característica da transição ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ em 1000 nm. E a transição ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em 1550 nm.

Podemos observar nesta figura as larguras de banda principalmente na região de 1550nm e seu aumento com o aumento da concentração de íons Er^{3+} .

A tabela 3.12 ilustra os dados da figura 3.30 relacionados com os efeitos das altas concentrações de íons de Er^+ no pico máximo da banda e na largura FWHM da mesma.

Concentração de	λ (nico máximo) nm	Largura de banda(nm)			
	v (preo maximo) mi	2018010 00 00100(1111)			
FraOa					
L1203					
10 knnm	1576	65			
то кррш	1370	03			
20.1	1,500	74			
20 kppm	1580	/4			
30 kppm	1588	80			
11					
40 kppm	1584	82			
i i kppin	1201	02			

Tabela 3.12 Efeitos da concentração dos íons de Er^{3+} no pico máximo da banda e na largura de banda, no sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.



Figura 3.30 Espectro de emissão das amostras do vidro TeZnLiBiCsCl dopadas com as concentrações de Er_2O_3 . Bombeio com laser de Ar em 515 nm com potência de 140 mW.

Sistema vítreo TeZnNaBiCsCl.

Por sua vez a figura 3.31 ilustra os espectros de emissão das amostras do vidro TeZnNaBiCsCl-d dopadas com as concentrações de Er_2O_3 mencionadas na mesma, onde mostra a emissão característica da transição ${}^{4}\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{13/2}$ em 1000 nm e a transição ${}^{4}\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ em 1550 nm.

Podemos observar nesta figura as larguras de banda principalmente na região de 1550 nm e seu aumento com o aumento da concentração de íons Er^{3+} .



Figura 3.31 Espectro de emissão das amostras do vidro TeZnNaBiCsCl-d dopadas com as concentrações de íons de Er^{3+} . Bombeio com laser de Ar em 515 nm com potência de 140 mW.

Por sua vez a tabela 3.13 ilustra os dados da figura 3.31 relacionados com o vidro TeZnNaBiCsCl-d e os efeitos das altas concentrações de íons de Er^{3+} no pico máximo e na largura de banda das amostras.

Concentração- Er ₂ O ₃	λ (pico máximo) nm	Largura de banda (nm)
10 Kppm	1578	63
20 Kppm	1580	71
30 Kppm	1588	76
40 Kppm	1584	78

Tabela 3.13 Efeitos da concentração dos íons de Er^{3+} no pico máximo da banda e na largura de banda, no sistema vítreo TZBNCsCl-d.

3.6.2.1 Espectro de emissão a baixas temperaturas.

Fazendo uso do mesmo equipamento para medidas da fotoluminescência, realizamos medidas da fotoluminescência a baixas temperaturas. Para este fim um criostato de Hélio líquido foi utilizado para esfriar a amostra do vidro TeZnNaBiCsCl-d dopado com 40 Kppm de Er₂O₃.

A figura 3.32 ilustra os efeitos da temperatura na forma da banda correspondente a transição ${}^{4}I_{13/2} \Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$.

Fazendo comparações com o espectro de emissão ilustrado na mesma figura 3.32 realizados à temperatura ambiente, encontramos grandes diferenças na forma da banda.

A parte correspondente a comprimentos de onda menores desta banda (1450-1530), tornase mais estreita e mais inclinada, isto se deve provavelmente a que os níveis sub-Stark a baixas temperaturas tornam-se menos populados.

A região do ombro em 1500 nm quase torna-se insignificante quando a população térmica ou homogênea dos sub níveis Stark não são mais possíveis de ocorrer em 4 K, devido à perda suficiente de energia para que isto ocorra.

Conseqüentemente, a parte inferior de muitos sub-níveis são mais densamente populados, portanto, contribuem para a parte da banda com maiores comprimentos de onda, além de 1630 nm.

Com estes dados inferimos na figura 3.33 de maneira esquemática a anti-simetria do efeito Stark apresentado pelos níveis ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$, anti-simetria esta produzida pelas sub estruturas TeO₄, TeO₃₊₁ e TeO₃ na rede vítrea do vidro telurito.

Nossos dados de baixas temperaturas concordam com o modelo de Jha²⁸.



Figura 3.32 Influência da temperatura na emissão no vidro TZBLCsCl dopado com 40 kppm.



Figura 3.33 Ilustração das subcomponentes Stark de vidros teluritos segundo Jha et al²⁸.

3.6.2.2 Estudos do Tempo de Vida

Processo de inversão de população

Pensemos, primeiramente, em um processo semelhante ao de inversão de população. Tomemos quatro caixas de água mostrado na figura 3.34



Figura 3.34 Projeto ilustrativo de um sistema de quatro níveis.²⁹

Uma bomba faz com que um certo volume de água seja transferido da caixa 1 para a caixa 2. Como o cano que conecta as caixas 2 e 3 é de grande diâmetro, toda água que chega em 2 é transferida rapidamente para 3 e o volume em 2 permanece nulo. A água flui lentamente de 3 para 4, pois o cano que liga essas duas caixas é fino. O cano que conecta 4 e 1 permite que a água da caixa 4 seja transferida rapidamente para 1 e o volume em 4 permaneça nulo também. Se a taxa de bombeio é constante, após um certo tempo, a vazão de água bombeada da caixa 1 será igual à vazão que retorna à mesma, ou seja, a variação de volume é nula. O mesmo ocorre em 3.

No caso do laser, considerando quatro níveis de energia, temos:



Figura 3.35 Sistema de quatro níveis de energia.²⁹

$$N_{p} = N_{0} + N_{1}$$

(N_p: população total)

$$\frac{dN_{\perp}}{dt} = \frac{N_{\bullet}}{\tau_{b}} - \frac{N_{\perp}}{\tau_{vida}}$$
(3.5)

(b: bombeio)

$$\frac{\mathrm{dN}_{\mathrm{o}}}{\mathrm{dt}} = -\frac{\mathrm{N}_{\mathrm{o}}}{\tau_{\mathrm{b}}} + \frac{\mathrm{N}_{\mathrm{1}}}{\tau_{\mathrm{vida}}}$$

No estado estacionário, analogamente ao caso das caixas de água, a taxa de variação das populações N_0 e N_1 é nula. Portanto, o estado estacionário será atingido quando:

$$\frac{\mathrm{dN}_1}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{N}_0}{\tau_b} - \frac{\mathrm{N}_1}{\tau_{\mathrm{vida}}} = 0$$

De onde podemos obter N_1 como:

$$\frac{N_{o}}{\tau_{b}} = \frac{N_{1}}{\tau_{vida}} \Longrightarrow \frac{N - N_{1}}{\tau_{b}} = \frac{N_{1}}{\tau_{vida}} \Longrightarrow N_{1} = \frac{\tau_{vida}}{\tau_{b} + \tau_{vida}} N$$
(3.6)

O gráfico N₁ vs τ_{vida} é mostrado na figura 3.36:



Figura 3.36 Gráfico N₁ vs τ_{vida} .²⁹

Percebe-se então que N₁ é linear com τ_{vida} para a região $\tau_{vida} \ll \tau_b$ e que ele satura em N₁=N para $\tau_{vida} \gg \tau_b$.

Para amplificação maior precisamos de inversão maior de população (maior N_1) e, para uma inversão maior de população, necessitamos um tempo de vida maior. Daí a importância da medida do tempo de vida para o nosso trabalho de tese.

Fazendo uso do equipamento de medidas ilustrado 2.7 e com o chopper com períodos de 50 Hz observamos na tela do osciloscópio o comportamento da queda da luminescência devido ao movimento das chopper do mesmo conforme ilustra a figura 3.37. Medimos o tempo de vida na parte relacionada com a queda da mesma fazendo uso de um ajuste com uma função exponencial simples, encontrando os tempos de vida em mseg.



Figura 3.37: Sinal obtido no osciloscópio e a curva experimental da luminescência, onde pelo ajuste de uma exponencial simples encontramos o tempo de vida.

O tempo de decaimento dependerá da concentração de íons na matriz. Assim, o efeito da concentração dos dopantes no tempo de vida foi estudado medindo o tempo de vida máximo com diferentes dopagens e intensidade possível. Os resultados obtidos para os tempos de vida para os sistemas vítreos TeZnLiBiCsCl-d e TeZnNaBiCsCl-d estão ilustrados nas tabelas 3.14 e 3.15, respectivamente. Foi utilizado laser de bombeio de 50 mW em 980 nm.

com 50 mW. Para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.					
Concentração de Er ³⁺ (Kppm)	Tempo de vida (mseg)				
10	5,5				
20	5,9				
30	6,4				
40	5,9				

Tabela 3.14 Tempos de vida em função da concentração dos íons de Er³⁺ com bombeio em 980 nm com 50 mW. Para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.

Por sua vez, os tempos de vida para as mesmas concentrações de íons de Er^{3+} para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d com mesmo bombeio e potencia estão ilustrados na tabela 3.25.

Concentração de Er ³⁺ (Kppm)	Tempo de vida (mseg)
10	6,8
20	5,4
30	4,3
40	5,8

Tabela 3.15 Tempos de vida para os íons de Er^{3+} para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d com bombeio em 980 nm e potência de 50 mW.

Pode-se notar que apesar das altas concentrações de íons de Érbio dopados, os fenômenos de interação entre íons de Er^{3+} atuaram em menor intensidade, comparado ao caso de vidros de alta sílica, que sofrem violento processo de relaxação cruzada com algumas centenas de ppm de íons de Er^{3+} .

A figura 3.38 ilustra os dados obtidos para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d e a figura 3.39 ilustra os dados para os tempos de vida para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d quando foram bombeados em 980 nm com potência de 50 mW.

Os valores encontrados para estes vidros são semelhantes aos encontrados na literatura, notadamente os tempos de vida do sistema vítreo TeZnLiBiCsCl.



Figura 3.38 Tempos de vida para os íons de Er^{3+} para o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl-d estudados com bombeio em 980 nm e potência de 50 mW.

O decaimento dos tempos de vida no sistema TeZnNaBiCsCl pode ser relacionado com a presença da relaxação cruzada, entretanto o comportamento para altas concentrações de Er^{3+} não é compreensivo para nós.



Figura 3.39 Tempos de vida para os íons de Er^{3+} para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d estudados com bombeio em 980 nm e potência de 50 mW.

Podemos notar que o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d mostra comportamento diferente do sistema TeZnNaBiCsCl-d, além do que concorda com os dados dos trabalhos de Jha²⁸e Shem³⁰ ilustrados na parte histórica da tese, podemos notar o comportamento da dependência do tempo de vida da transição ⁴I_{13/2} com a concentração dos íons de Er³⁺.

Notamos que o tempo de vida inicialmente aumenta com o aumento da concentração destes íons, alcança valor máximo em 6,4 mseg em torno de 30 Kppm de Er^{3+} e então começa a cair além de 30 Kppm.

Em geral, o tempo de vida decresce com o aumento da concentração de Er^{3+} em vidros silicatos e vidros fosfatos.

Pode-se dizer que a baixas concentrações de íons de Er^{3+} estes ocupam preferencialmente sítios na rede vítrea com menores taxas de decaimento, pois a separação íon-íon é maior do que 0,31 nm.

A maiores concentrações, quando os íons de Er^{3+} também começam a competir com outros óxidos da rede vítrea, decresce a separação íon-íon, correspondendo a 30 Kppm.

Isto nos informa que a baixas concentrações, a energia de migração de um sítio a outro deve tornar-se dominante, que por sua vez desaparecerá com o aumento da concentração dos íons de Er^{3+} .³⁰

3.6.2.3 Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm³⁺ em amostras TeZnLiBiCsCl e TeZnNaBi

Como discutido no capítulo 1 da introdução, a amplificação através da utilização de ions de Tm^{3+} envolve a transição do nível ${}^{3}H_{4}$ ao nível ${}^{3}F_{4}$ que não é o estado fundamental do íon Tm^{3+} . Conforme ilustra a figura 3.40, a amplificação somente ocorrerá se o tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$ for depopulado ou se o tempo de vida dos elétrons do nível ${}^{3}H_{4}$ for maior do que o tempo de vida dos elétrons do nível ${}^{3}F_{4}$.

Portanto, a condição para que ocorra a amplificação devemos ter $[\tau({}^{3}F_{4})/\tau({}^{3}H_{4})] < 1$. Isto não acontece somente com íons de Tm³⁺ na matriz vítrea. A idéia de se realizar a codopagem com íons de Ho³⁺ é criar um novo canal para o decaimento dos elétrons ao nível ${}^{3}F_{4}$ obtendo a desejável inversão do tempo de vida.

Na figura 3.41 mostramos as curvas de luminescência das amostras do vidros TeZnLiBiCsCl-d dopados somente com íons de Tm^{3+} e também dopados com íons de Tm^{3+} e codopados com íons de Ho³⁺.

O fato de que a banda em 1700 nm decresce, mostra que a extração dos elétrons no nível ${}^{3}F_{4}$ pelos íons de Ho³⁺ indica que processos de transferência de energia está ocorrendo.



Figura 3.40 Níveis de energia dos íons de Tm³⁺ mostrando o bombeio em 800 nm e a transição de amplificação em 1470 nm.



Figura 3.41 Luminescência dos íons Tm³⁺ e Tm³⁺ + Ho³⁺ nos vidros da família TeZnLiBiCsCl.^{32,33}

Em nossas tentativas de inverter os tempos de vida entre os níveis ${}^{3}H_{4}$ de vidros teluritos dopados com íons de Tm³⁺ e codopados com íons Ho³⁺ em vidros do sistema TeZnNaBi sem a presença do composto CsCl estão ilustrados na tabela 3.16.

Como podemos observar mesmo com altas concentrações ou de íons de Tm^{3+} ou com dopagens de íons Tm^{3+} codopados com íons de Ho^{3+} , a inversão dos tempos de vida entre os dois níveis não ocorreu. Realizamos estas medidas com o mesmo equipamento para medir tempos de vida dos vidros TeZnLiBiCsCl dopados com íons de Er^{3+} , fazendo uso de um detector InGaAs.^{31,32,33}

	Telurito	Telurito	Telurito	Telurito	Telurito
Nível	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm (0,2%)
	(0,1%)	(0,2%)	(0,5%)	(1,0%)	Ho (0,8%)
³ H ₄ (superior)	0,38	0,30	0,30	0,19	0,32
³ F ₄ (inferior)	2,6	2,0	2,4	0,89	2,1
Razão	67	6.6	8	4.6	65
inferior/superior	0,7	0,0	0	4,0	0,5

Tabela 3.16 Tempos de vida obtidos em amostras vítreas do sistema TeZnNaBi sem a presença do composto CsCl nesta matriz vítrea. Tempos de vida em mseg e erros estimados em +/- 10%.

Por outro lado, ao mudarmos a composição vítrea para TeZnLiBiCsCl-d dopada com ions de Tm^{3+} e íons de Tm^{3+} codopados com íons de Ho³⁺ e realizando as mesmas medidas encontramos os resultados ilustrados na tabela 3.17.

Como podemos observar, conseguimos produzir esta inversão com 2000 ppm de Tm_2O_3 codopados com 8000 ppm de Ho_2O_3 além de uma situação mais favorável com 2000 ppm de íons de Tm_2O_3 codopado com 20000 ppm de Ho_2O_3 .

Neste caso o tempo de vida do nível ${}^{3}H_{4}$ quase não varia, mas o tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$ alcança o valor de 0.06 ms, levando a razão dos tempos de vida entre os dois níveis ao valor 0.24. 31,33

Tabela 3.17. Medidas dos tempos de vida de amostras de vidro TeZnLiBiCsCl dopados com Tm_2O_3 e com Tm_2O_3 codopados com Ho_2O_3 . Os resultados são dados em mseg e erros estimados em +/-10%.

Nível	2000 ppm	10,000 ppm	20,000 ppm	2K Tm &.8K Ho	2K Tm &.20K Ho
³ H ₄ (superior)	0,37	0,36	0,38	0,30	0,27
³ F ₄ (inferior)	2,32	0,51	0,48	0,26	0,06
Razão inferior/superior	6,27	1,38	1,33	0,86	0,24

Acreditamos que o composto CsCl foi o responsável por esta diminuição do tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$.

Pesquisadores da Universidade de Southampton, em uma recente publicação³⁴ fizeram a hipótese que a inclusão de um haleto em uma matriz vítrea telurito, poderiam ajudar este mecanismo que estamos estudando.

A tabela 3.18 ilustra os efeitos da concentração tanto dos íons de Tm^{3+} e íons Ho^{3+} no pico máximo de emissão e na largura de banda. Podemos notar que o pico máximo não é afetado, mas a largura de banda na transição ${}^{3}H_{4} \Rightarrow {}^{3}F_{4}$ depende da concentração destas duas terras raras.

Concentração de Tm e Ho	Pico máximo (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
2K	1461	127
5K	1463	137
10K	1462	138
20K	1463	140
Tm 2k +Ho 20K	1461	120

Tabela 3.18 Efeitos da concentração dos íons de Tm^{3+} e Ho³⁺ no pico máximo de emissão e na largura de banda.

A largura de banda é maior do que da transição ${}^{4}I_{132} \Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ do Érbio, atingindo valores de 140 nm, mas caindo quando para 120 nm quando codopamos com íons de Ho³⁺.

Conforme mencionado na figura 1.4 do capitulo 1, podemos fabricar um amplificador óptico com duas fibras ópticas dopadas com Érbio e Túlio para conseguirmos uma largura de banda de 230 nm.

Embora em seu sistema vítreo eles não tiveram um sucesso como o nosso, eles admitiram que a introdução de haletos como LiCl ou ZnCl2 em vidros da família TeZnNa deveriam ajudar esta inversão.

Existem as seguintes hipóteses: o elemento Cl muito reativo em matrizes vítreas teluritos, deve ser o responsável pela criação de centros de carga em torno do íon de terra rara que por sua vez aumenta o campo cristalino nesta região.

Este campo cristalino devido à regra de seleção não permite que os tempos de vida das transições diminua.

Se isto é verdadeiro para a inclusão de CsCl, também ajuda a aumentar a largura de banda em 1550 nm porque o campo cristalino aumenta também inomogeneamente a mudança das transições dos níveis.

Outra possibilidade é que os haletos podem criar novos canais não radiativos para a transferência de energia com o nível ${}^{3}F_{4}$.

É interessante observar que o pequeno tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$ e o papel do composto CsCl parece ser uma novidade no campo de amplificadores ópticos de vidros teluritos dopados com íons de Tm $^{3+}$.

A conclusão que nós podemos extrair destes resultados é que vidros teluritos da família TeZnLiBiCsCl podem ser utilizados para a fabricação de fibras ópticas dopadas com íons de Tm³⁺ para aplicação em amplificadores ópticos na banda S.^{31,33}

Este fato parece ser muito importante, pois estes vidros não têm efeitos deletérios devido à presença de água em sua estrutura como íons OH⁻, pois não são higroscópicos como os vidros fluoretos, seus concorrentes mais sérios e não requerem atmosferas especiais para a fabricação de fibras ópticas.

3.6.3 Espectroscopia de Absorção

No presente capítulo ilustramos os espectros de absorção óptica das amostras TeZnLiBiCsCl e TeZnNaBiCsCl dopadas com íons de Er^{3+} e os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt, bem como as probabilidades das transições identificadas nas medidas das absorções ópticas. A seguir, apresentamos os espectros de emissão óptica e os tempos de vida das transições ópticas relacionadas com os íons de Er^{3+} .

3.6.3.1 Absorção Óptica e Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt

As figuras 3.42 e 3.43 mostram os espectros de absorção das amostras dos sistemas vítreos TeZnLiBiCsCl-d e TeZnNaBiCsCl-d dopadas com 10000, 20000, 30000 e 40000 ppm de Er_2O_3 respectivamente.

Podemos presenciar as diversas transições, sendo que a mais importante para nós è a transição ${}^{3}I_{13/2}$ nestes espectros identificamos onze bandas.



Figura 3.42 Curva de Absorção das amostras dos vidro TeZnLiBiCsCl-d dopadas com íons de $Er^{3+}e$ as respectivas transições.

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

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{2,303A}{x} \tag{3.7}$$

onde x é a espessura das amostras em cm e A absorbância.



Figura 3.43 Curva de Absorção das amostras dos vidro TeZnNaBiCsCl-d dopadas com íons de Er^{3+} e as respectivas transições.

A tabela 3.19 ilustra as localizações das bandas na amostra TeZnLiBiCsCl-d com 10K ppm de Er_2O_3 e suas transições na notação adequada.

Nível	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	J	n	Área	Constante
⁴ I _{13/2}	1534	6518,905	6,5	1,94	0,00	0,00
${}^{4}I_{11/2}$	976	10245,9	5,5	1,95	14,5	5,67x10 ⁻²²
⁴ I _{9/2}	801	12484,39	4,5	1,97	15,3	$4,06 \times 10^{-22}$
${}^{4}F_{9/2}$	652	15337,42	4,5	1,99	58,2	$1,24 \times 10^{-21}$
${}^{4}S_{3/2}$	544	18382,35	1,5	2,01	14,5	$1,01 \times 10^{-22}$
$^{2}\text{H}_{11/2}$	521	19193,86	5,5	2,02	252,0	4,99x10 ⁻²¹
${}^{4}F_{7/2}$	488	20491,8	3,5	2,03	54,9	6,71x10 ⁻²²
$^{4}\overline{F}_{3/2}$	451	22172,95	1,5	2,05	26,0	$1,45 \times 10^{-22}$
${}^{4}F_{5/2}$	443	22573,36	2,5	2,06	26,0	$2,12 \times 10^{-22}$

Tabela 3.19 Localização das bandas para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d e 10Kppm de Er₂O₃

$^{2}\text{H}_{9/2}$	407	24570,02	4,5	2,09	15,3	1,86x10 ⁻²²
${}^{4}G_{11/2}$	379	26385,22	5,5	2,11	487,0	6,47x10 ⁻²¹

A concentração de íons para a amostra 10K foi de 1,62 x 10^{20} íons/cm³. A constante na tabela significa a expressão de Judd-Ofelt, dada na parte introdutória deste trabalho de tese:

$$K = \frac{(27)(37,728)(2J+1)n}{(10,8546)\nu N(n^2+2)^2} \int \alpha(\nu) d\nu = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle SLJ \| U^{\dagger} \| S^{\dagger} L^{\dagger} J^{\dagger} \right\rangle \right|^2$$

J é o momento angular total da transição, n o índice de refração, v é a freqüência média e N a concentração dos íons de Er^{3+} na amostra em íons/cm³, K = constante mostrada na tabela 3.19. Todos os cálculos foram realizados em uma planilha Excel, pelo método ilustrado no apêndice B.

A tabela 3.20 apresenta os valores utilizados para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt através da equação acima. Cada nível de energia S'L'J' representa uma equação onde as incógnitas são os valores de Ω_t 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 (ver apêndice B). Os valores de U^(t) foram extraídos do trabalho de Weber et al.³⁵

S'L'J	J	ν (cm ⁻¹)	$\int \alpha(v) dv$	K	U ⁽²⁾	U ⁽⁴⁾	U ⁽⁶⁾
${}^{4}I_{11/2}$	5,5	10245,9	14,5	5,67x10 ⁻²²	0,0259	0,0001	0,3994
⁴ I _{9/2}	4,5	12484,39	15,3	$4,06 \times 10^{-22}$	0	0,1452	0,0064
${}^{4}F_{9/2}$	4,5	15337,42	58,2	$1,24 \times 10^{-21}$	0	0,566	0,4,65
${}^{4}S_{3/2}$	1,5	18382,35	14,5	1,01x10 ⁻²²	0	0,00	0,229
$^{2}H_{11/2}$	5,5	19193,86	252,0	4,99x10 ⁻²¹	0,7056	0,4109	0,087
${}^{4}F_{7/2}$	3,5	20491,8	54,9	$6,71 \times 10^{-22}$	0	0,1467	0,6273
${}^{7}F_{3/2}$	1,5	22172,95	26,0	$1,45 \times 10^{-22}$	0	0	0,2237
${}^{7}\mathrm{F}_{5/2}$	2,5	22573,36	26,0	$2,12x10^{-22}$	0	0	0,1204

A tabela 3. 20 Valores utilizados nos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro TeZnLiBiCsCl-d dopado com 10 Kppm de $\text{Er}_2O_3^{35}$

2H 9/2	4,5	24570,02	15,3	1,86x10 ⁻²²	0	0,078	0,17
${}^{4}G_{11/2}$	5,5	26385,22	487,0	6,47x10 ⁻²¹	0,9178	0,5271	0,1197

Com os valores tabelados acima, obtemos o sistema de equações a resolver numericamente:

0,0259	+	0,0001	+	0,3994	=	5,67x10 ⁻²²
0	+	0,1452	+	0,0064	=	4,06x10 ⁻²²
0	+	0,5660	+	0,4650	=	$1,24 \times 10^{-21}$
0	+	0,0000	+	0,2290	=	1,01x10 ⁻²²
0,7056	+	0,4109	+	0,0870	=	4,99x10 ⁻²¹
0	+	0,1467	+	0,6273	=	6,71x10 ⁻²²
0	+	0,0000	+	0,2237	=	1,45x10 ⁻²²
0	+	0,0000	+	0,1204	=	$2,12 \times 10^{-22}$
0	+	0,0780	+	0,1700	=	1,86x10 ⁻²²
0,9178	+	0,5271	+	0,1197	=	6,47x10 ⁻²¹

A matriz do sistema acima é do tipo m x n com m = 11 equações e n = 3 incógnitas. Outra forma de apresentar este sistema é através da chamada matriz aumentada A^* ,

$$A^{*} = \begin{bmatrix} 0,0259 & 0,0001 & 0,3994 & 5,7x10^{-22} \\ 0 & 0,1452 & 0,0064 & 4,06x10^{-22} \\ 0 & 0,5660 & 0,4650 & 1,24x10^{-21} \\ 0 & 0 & 0,2290 & 1,01x10^{-23} \\ 0,7056 & 0,4109 & 0,0870 & 4,99x10^{-21} \\ 0 & 0,1467 & 0,6273 & 6,71x10^{-21} \\ 0 & 0 & 0,2237 & 1,45x10^{-22} \\ 0 & 0 & 0,1204 & 2,12x10^{-22} \\ 0 & 0,0780 & 0,1700 & 1,86x10^{-22} \\ 0,9176 & 0,5271 & 0,1197 & 6,47x10^{-21} \end{bmatrix}$$
(1.1)

Utilizando-se o método dos mínimos quadrados, é possível obter aproximadamente os parâmetros de Judd-Ofelt. Isto pode ser realizado facilmente com a ajuda de um software de uma planilha Excel. Detalhes deste método estão apresentados no apêndice B. Com isto foram obtidos os valores encontrados dos parâmetros de Judd-Ofelt para todas as amostras dopada com de íons de Er^{3+} , os quais estão ilustradas na tabela 3.21.

Como apresentado no capítulo 1 sobre a teoria de Judd-Ofelt, as expressões para as forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} dadas na parte introdutória, são:

$$\boldsymbol{F}_{exp} = \frac{2303 mc^2}{\pi e^2 N} \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \int \boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{\nu}) d\boldsymbol{\nu}$$
(3.8)

$$F_{cale}(J, J^{+}) = \frac{8\pi^{2}mc(n^{2}+2)^{2}}{27h\lambda n} (\Omega_{2}.U^{(2)} + \Omega_{4}.U^{(4)} + \Omega_{6}.U^{(6)})$$
(3.9)

onde σ = coeficiente de absorção, v = energia da transição em número de onda e n é o índice de refração do meio.

A tabela 3.21 mostra os valores obtidos para F_{exp} e F_{calcul} em todas as transições referidas.

STJ	ν (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$F_{exp}(10^{-7})$
⁴ I _{11/2}	10245	2,34	3,08
⁴ I _{9/2}	12484	2,27	1,55
${}^{4}F_{9/2}$	15337	0,13	14,14
${}^{4}S_{3/2}$	18382	4,60	3,45
${}^{2}\text{H}_{11/2}$	19193	52,39	61,23
${}^{4}F_{7/2}$	20491	11,66	10,89
${}^{7}F_{3/2}$	22172	5,43	3,09
${}^{7}\mathrm{F}_{5/2}$	22573	1,98	1,17
2H 9/2	24570	4,18	3,53
${}^{4}G_{11/2}$	26385	93,54	84,14

Tabela 3.21 Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 10Kppm de Er_2O_3 .

O erro no cálculo das forças de oscilador pode ser avaliado através da expressão:

$$\boldsymbol{\delta}(\boldsymbol{RMS}) = \sqrt{\frac{\sum \left(\boldsymbol{F}_{cal} - \boldsymbol{F}_{exp}\right)^2}{N-3}}$$
(3.10)

Para o caso destas amostras, obtemos o valor $\delta(RMS) = 5.01 \times 10^{-7}$.

Para calcular as probabilidades de transições radiativas das bandas de absorção, utiliza-se a expressão:

$$A(J, J^{*}) = \frac{64\pi^{4} n(n^{2} + 2)^{2}}{27h\lambda^{3}} \frac{e^{2}}{(2J + 1)} (\Omega_{2} U^{(2)} + \Omega_{4} U^{(4)} + \Omega_{6} U^{(6)})$$
(3.11)

onde :

$$\boldsymbol{\tau}_{rad} = \frac{1}{\boldsymbol{A}_{total}} \tag{3.12}$$

Outra grandeza que pode ser determinada é a razão de ramificação, dada pela expressão:

$$\boldsymbol{\beta}_{J}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{J}) = \frac{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{J})}{\sum_{J} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{J})} = \frac{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{J})}{\boldsymbol{A}_{total}}$$
(3.13)

Os valores encontrados para as probabilidades de transições radiativas e razões de ramificações estão tabelados abaixo:

Este procedimento foi realizado para as outras três composições de Er_2O_3 , na tabela 3.22 ilustramos os três parâmetros de Judd-Ofelt encontrado para todas as amostras e nas tabelas 3.23 a 3.25 as forças do oscilador para as outras amostras.

Composição	$\Omega_2 ({ m cm}^2)$	$\Omega_4 (\mathrm{cm}^2)$	$\Omega_6 (\mathrm{cm}^2)$
(ions/cm ³)			
$1,62 \ge 10^{20}$	3,60 x 10 ⁻²⁰	1,14 x 10 ⁻²⁰	0,41 x 10 ⁻²⁰
$3,20 \ge 10^{20}$	8,00 x 10 ⁻²⁰	2,20 x 10 ⁻²⁰	1,05 x 10 ⁻²⁰
$4,76 \ge 10^{20}$	$4,22 \ge 10^{-20}$	1,19 x 10 ⁻²⁰	0,49 x 10 ⁻²⁰
6,24 x 10 ²⁰	2,44 x 10 ⁻²⁰	0,88 x 10 ⁻²⁰	0,48 x 10 ⁻²⁰

Tabela 3.22 Parâmetros de Judd-Ofelt calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCld dopada com íons de Er^{3+} .

As tabelas 3.23-3.25 mostram os valores obtidos para F_{exp} e F_{calcul} em todas as transições referidas ao sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.

Tabela 3.23 Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 20Kppm de Er_2O_3 .

S'L'J	v (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$F_{exp}(10^{-7})$
${}^{4}I_{11/2}$	10245	5,81	8,62
⁴ I _{9/2}	12484	4,49	4,98
${}^{4}F_{9/2}$	15337	29,14	29,59
${}^{4}S_{3/2}$	18382	12,00	7,78
${}^{2}\text{H}_{11/2}$	19193	115,58	122,32
${}^{4}\mathrm{F}_{7/2}$	20491	27,45	24,46
${}^{7}F_{3/2}$	22172	14,17	2,58
${}^{7}\mathrm{F}_{5/2}$	22573	5,17	6,70
2H 9/2	24570	9,41	8,52
${}^{4}G_{11/2}$	26385	206,44	199,11

Tabela 3.24 Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 30Kppm de Er_2O_3 .

SĽJ	ν (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$F_{exp}(10^{-7})$
⁴ I _{11/2}	10245,9	2,95	8,64
⁴ I _{9/2}	12484,39	2,27	4,99
${}^{4}F_{9/2}$	15337,42	14,78	19,66

${}^{4}S_{3/2}$	18382,35	6,08	7,80
$^{2}H_{11/2}$	19193,86	58,63	82,58
${}^{4}F_{7/2}$	20491,8	13,93	24,52
$^{7}F_{3/2}$	22172,95	7,18	2,58
$^{7}F_{5/2}$	22573,36	2,62	6,71
2H 9/2	24570,02	4,77	8,54
${}^{4}G_{11/2}$	26385,22	105,72	159,51

Tabela 3.25 Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 40Kppm de Er_2O_3 .

SĽJ	v (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$\mathbf{F}_{exp}(10^{-7})$
${}^{4}I_{11/2}$	10245	2,39	13,68
⁴ I _{9/2}	12484	1,78	7,22
${}^{4}F_{9/2}$	15337	120,99	136,18
${}^{4}S_{3/2}$	18382	5,57	11,16
${}^{2}\text{H}_{11/2}$	19193	136,97	190,86
${}^{4}F_{7/2}$	20491	12,13	40,72
${}^{7}F_{3/2}$	22172	6,58	12,88
${}^{7}\mathrm{F}_{5/2}$	22573	2,40	6,26
2H 9/2	24570	4,05	7,04
${}^{4}G_{11/2}$	26385	166,03	202,82

Os valores δ (RMS) para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d dopados com íons de Er³⁺ estão ilustrados na tabela 3.26.

Concentração íons/cm ³	$\delta(RMS) \ge 10^{-7}$
$1,62 \ge 10^{20}$	5,01
$3,20 \ge 10^{20}$	4,39
$4,76 \ge 10^{20}$	4,73
$6,24 \ge 10^{20}$	8,03

Tabela 3.26 Valores δ (RMS) para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d dopados com íons de Er³⁺.

3.6.3.2 Transições por Dipolo Elétrico

As transições por dipolo elétrico necessitam de uma mudança na paridade entre os estados inicial e final e portanto são proibidas entre os estados ${}^{4}f^{N}$ dos íons de Er^{3+} .

Se por outro lado, este íon residir em um campo cristalino estático ou dinâmico não centro simétrico, harmônicos impares na expansão do potencial cristalino podem introduzir uma pequena mistura dos estados de paridade oposta de uma alta configuração como ${}^{4}f^{N-1}5d$, nos estados originais ${}^{4}f$, tornando-se assim as transições por dipolo elétrico permitidas.

Entre estados intermediários acoplados, Weber³⁶ foi capaz de calcular os elementos de matriz reduzido para transições múltiplas, por absorção e por emissão que estão ilustrados no capítulo 1. Fazendo uso de seus dados e lembrando que a probabilidade de emissão espontânea por dipolo elétrico é dada por:

$$A(\alpha J; bJ') = \frac{64\pi^4 v^3 \chi}{3(2J+1)hc^3} S(\alpha J; bJ')$$

onde $\chi = n(n^2+2)^2/9$ para emissão por dipolo elétrico e $\chi = n^3$ para emissão por dipolo magnético, podemos encontrar seus valores.

3.6.3.3 Transições por Dipolo Magnético

As transições por dipolo magnético são permitidas pela paridade entre os estados de f^N e sujeitas a regras de seleção $\Delta \alpha = \Delta S = \Delta L = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1(0 \Leftrightarrow 0)$ no limite de Russel-Saunders.

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

$$A_{md}(\boldsymbol{J};\boldsymbol{J}^{\gamma}) = (2\boldsymbol{J}+1)^{-1} \left(\frac{64\pi^{4}\boldsymbol{v}^{3}\boldsymbol{n}^{3}}{3\boldsymbol{h}\boldsymbol{c}^{3}}\right) \sum_{\boldsymbol{\alpha}SL,\boldsymbol{\alpha}'S'L} C(\boldsymbol{\alpha}SL)C(\boldsymbol{\alpha}'S'L') \left(4\boldsymbol{f}^{N}[\boldsymbol{\alpha}SL|\boldsymbol{J}|\boldsymbol{M}|| 4\boldsymbol{f}^{N}[\boldsymbol{\alpha}'S'L']\boldsymbol{J}^{\gamma}\right) \right|^{2}$$

onde o operador de dipolo magnético é dado por:

$$\boldsymbol{M}_{d} = \left(-\frac{\boldsymbol{e}}{2\boldsymbol{m}\boldsymbol{c}}\right) \sum_{i} \left(1_{i} + \boldsymbol{g}\boldsymbol{s}_{i}\right) = \left(\frac{-\boldsymbol{e}}{2\boldsymbol{m}\boldsymbol{c}}\right) \left(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}\right)$$

Os elementos de matriz M_d entre os estados SLJ dados dados pelas equações 1.37-1.39 do capítulo 1.

Estas probabilidades calculadas usando as equações acima estão ilustradas nas tabelas 3.27-3.30, para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.

Tabela 3.27 Probabilidades preditas para a emissão espontânea da radiação por dipolo elétrico A_{de} e dipolo magnético A_{dm} , além dos tempos de vida τ e da razão de ramificação β , para o vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 10Kppm de Er₂O₃.

Transição	A _{de}	A _{mg}	A _{total}	Tempo de vida	β
	(seg ⁻¹)	(seg^{-1})		(mseg)	
${}^{4}\mathrm{I}_{13/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	81,0	74,7	156,0	6,42	1,00
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	121,4		121,4		0,80
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{13/2}$	11,4	17,2	149,0	6,71	0,19
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	133,0		133,0		0,85
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	20,1		20,1		0,13
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$		2,12	22,2	45,0	0,01
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	1500,0				0,89
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	80,4				0,04
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$	47,7	35,8	83,5		0,06
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$	4,0	0,17	1670,0	0,06	0,01
${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	268,0				0,65

${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	111,0			0,27
${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{11/2}$	9,46			0,23
${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{9/2}$	18,9	407,0	2,45	0,046

Tabela 3.28 Probabilidades preditas para a emissão espontânea da radiação por dipolo elétrico e dipolo magnético, além dos tempos de vida e da razão de ramificação, para o vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 20Kppm de Er_2O_3 .

Transição	A _{de}	A _{mg}	A _{total}	Tempo de vida	β razão de
	(seg ⁻¹)	(seg^{-1})		(mseg)	ramificação
${}^{4}\mathrm{I}_{13/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	101,0	74,4	175,0	5,70	1,00
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	151,0		151,0		0,83
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{13/2}$	140,0	17,2	149,0	6,71	0,19
${}^{4}\mathrm{I}_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	138,		133,0		0,85
${}^{4}\mathrm{I}_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{13/2}$	26,2		20,1		0,17
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$		2,11	2,11	35,2	0,74
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	1600,0				0,89
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	85,1				0,04
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$	59,9	35,7	95,6		0,06
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$	4,54	0,017	1790,0	0,05	0,01
${}^{4}S_{3/2} \Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$	353,0				0,66
${}^{4}S_{3/2} \Rightarrow {}^{4}I_{13/2}$	146,0				0,27
${}^{4}S_{3/2} \Rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	12,1				0,02
${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{9/2}$	22,1		407,0	1,87	0,041

Tabela 3.29 Probabilidades da emissão espontânea da radiação por dipolo elétrico e dipolo magnético, tempos de vida e da razão de ramificação, para o vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 30Kppm de Er_2O_3 .

Transição	A _{de}	A _{mg}	A _{total}	Tempo de vida	β razão de
	(seg ⁻¹)	(seg ⁻¹)		(mseg)	ramificação
${}^{4}I_{13/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	93,8	74,2	168,0	6,42	1,00
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	111,0		121,4		0,78
${}^{4}I_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	11,4	17,2	141,0	7,09	0,21
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	144,0		133,0		0,84
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	25,4		20,1		0,92
$^{4}I_{9/2} \Rightarrow ^{4}I_{11/2}$		2,10	22,2	27,5	0,07
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	1666,0				0,91
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	79,2				0,04
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$	46,2	35,6	81,8		0,05
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$	1,33	0,02	1820,0	0,06	0,07
${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	343,0				0,66
${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	141,0				0,27
${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$	11,8				0,23
${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$	22,4		519,0	2,45	0,043
Tabela 3.30 Probabilidades preditas para a emissão espontânea da radiação por dipolo elétrico e dipolo magnético, além dos tempos de vida e da razão de ramificação, para o vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 40Kppm de Er_2O_3 .

Transição	A _{de}	A _{mg}	A _{total}	Tempo de vida	β razão de
	(seg^{-1})	(seg ⁻¹)		(mseg)	ramificação
${}^{4}I_{13/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	83,5	73,7	156,0	6,36	1,00
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	117,2				0,80
${}^{4}I_{11/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	11,5	17,0	145,0	6,90	0,19
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	117,0				0,82
${}^{4}I_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	22,0				0,15
${}^{4}I_{9/2} \Rightarrow {}^{4}I_{11/2}$		2,09	142,0	0,07	0,01
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{15/2}$	1360,0				0,89
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	69,8				0,04
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{11/2}$	46,9	35,4	82,3		0,06
${}^{4}F_{9/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$	2,93	0,17	1510	0,066	0,01
${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	297,0				0,66
${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{13/2}$	123,0				0,27
${}^4\mathrm{S}_{3/2} \Longrightarrow {}^4\mathrm{I}_{11/2}$	1,02				0,22
${}^{4}S_{3/2} \Longrightarrow {}^{4}I_{9/2}$	18,8		449,0	2,23	0,04

O importante aqui é que estamos mais interassados na transição ${}^{4}I_{13/2} \Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em 1530 nm. A figura 3.44 ilustra as comparações entre os tempos de vida calculados e mostrados na tabela acima e os tempos de vida experimentais medidos com este sistema vítreo. Podemos notar que sempre o tempo de vida teórico é maior do que o tempo de vida experimental. Podemos com isto encontrar a eficiência quântica, dada por:

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\boldsymbol{\tau}_{exp}}{\boldsymbol{\tau}_{teor}} \tag{3.14}$$

cujos valores estão ilustrados na tabela 3.30



Figura 3.44 Comparações entre os tempos de vida experimentais (b) e teóricos (a), na transição ${}^{4}I_{13/2}$ $\Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ em 1530 nm.

A tabela 3.31 mostra os valores das eficiências quânticas calculados dos valores dos tempos de vida teóricos dados pela teoria de Judd-Ofelt e valores experimentais medidos, para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d. Pode-se observar que com o aumento da concentração dos

íons de Er^{3+} após 30 Kppm de Er_2O_3 , começa a evidenciar a diminuição da eficiência quântica, devido a diversos fatores, como relaxação cruzada, etc. Em conclusão, a melhor concentração estaria entre 10Kppm e 20Kppm de Er_2O_3 .

Tabela 3.31 Valores das eficiências quânticas calculados dos valores dos tempos de vida teóricos dados pela teoria de Judd-Ofelt e valores experimentais medidos, para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d.

Concentração de Érbio	Eficiência Quântica
$1,62 \ge 10^{20}$	0,85
$3,20 \ge 10^{20}$	1,00
$4,76 \ge 10^{20}$	0,99
$6,24 \ge 10^{20}$	0,86

3.6.3.4 Vidros TeZnLiBiCsCl. dopados com íons de Tm3+.

Realizamos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl-d. dopado com 2Kppm Tm_2O_3 , 5Kppm Tm_2O_3 , 10Kppm Tm_2O_3 e 20Kppm Tm_2O_3 , correspondendo a 1,61 x 10^{20} ions/cm³, 3,23 x 10^{20} ions/cm³, 4,75 x 10^{20} ions/cm³ e 6,01 x 10^{20} ions/cm³, respectivamente.

Somente calculamos os três parâmetros de Judd-Ofelt e as forças dos osciladores. A tabela 3.32 ilustra os três parâmetros de Judd-Ofelt para estas composições e as tabelas 3.33 a 3.36 ilustram os valores das forças dos osciladores encontradas.

Os espectros de absorção para estas amostras, assinaladas as respectivas transições, estão ilustrados na figura 3.45.



Figura 3.45 Curvas de Absorção das amostras dos vidro TeZnLiBiCsCl-d dopadas com íons de Tm³⁺e as respectivas transições.

Tabela 3.32 Parâmetros de Judd-Ofelt encontrados para os íons de Tm^{3+} dopados em vidros TeZnLiBiCsCl-d.

Composição	$\Omega_2 (\mathrm{cm}^2)$	$\Omega_4 (\mathrm{cm}^2)$	$\Omega_6 (\mathrm{cm}^2)$
(íons/cm ³)	10^{20}	10^{20}	10^{20}
1,61 x 10 ²⁰	(4,05±0,02)	(0,51±0,08)	(0,99± 0,03)
$3,23 \times 10^{20}$	(1,18±0,07)	(0,23±0,02)	(0,24± 0,05)
$4,75 \ge 10^{20}$	(1,26±0,02)	(0,33±0,03)	(0,30± 0,08)
6,01 x 10 ²⁰	(0,46± 0,01)	(0,33±0,02)	(0,09±0,04)

Podemos notar claramente que o aumento da concentração de íons de Tm^{3+} nesta matriz vítrea provoca a diminuição dos parâmetros de Judd-Ofelt, principalmente Ω_2 .

S'L'J	ν (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$F_{exp}(10^{-7})$
${}^{3}F_{4}$	5861,665	20,54	20,97
3H ₅	8250,825	9,70	12,50
3H ₄	12610,34	22,90	20,85
3F ₃	14556,06	22,62	20,90
3F ₂	15151,52	8,52	15,42
1G ₄	21551,77	6,00	7,61

Tabela 3.33 Forças do oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 2Kppm de Tm_2O_3

Para o caso destas amostras, obtemos o valor $\delta(RMS) = 4,39 \times 10^{-7}$.

Tabela 3.34 Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 5Kppm de íons de Tm^{3+} .

STJ	v (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$F_{exp}(10^{-7})$
$^{3}F_{4}$	5861,665	6,14	6,04
3H ₅	8250,825	2,74	3,84
3H ₄	12610,34	6,87	6,41
3F ₃	14556,06	6,30	4,99
3F ₂	15151,52	2,06	0,8
1G ₄	21551,77	2,03	2,52

Para o caso destas amostras, obtemos o valor $\delta(RMS) = 1.35 \times 10^{-7}$.

Tabela 3.35 Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 10Kppm de Tm₂O₃.

SĽJ	ν (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	$\mathbf{F}_{exp}(10^{-7})$
$^{3}F_{4}$	5861,665	6,14	6,04
3H ₅	8250,825	2,74	3,84
3H ₄	12610,34	6,87	6,41
3F ₃	14556,06	6,30	4,99
3F ₂	15151,52	2,06	0,8

1G ₄	21551,77	2,03	2,52
-----------------	----------	------	------

Para o caso destas amostras, obtemos o valor $\delta(\text{RMS}) = 1.35 \times 10^{-7}$.

Tabela 3.36 Forças do oscilador experimental e calculada das transições da amostra do vidro TeZnLiBiCsCl-d dopada com 20Kppm de Tm₂O₃.

S'L'J	ν (cm ⁻¹)	F _{teor} (10 ⁻⁷)	F _{exp} (10 ⁻⁷)
${}^{3}F_{4}$	5861,665	3,62	3,56
3H ₅	8250,825	1,48	2,35
3H ₄	12610,34	3,07	2,52
3F ₃	14556,06	4,03	2,90
3F ₂	15151,52	0,73	0,6
1G ₄	21551,77	1,26	1,43

Para o caso destas amostras, obtemos o valor $\delta(RMS) = 0.63 \times 10^{-7}$.

Podemos notar de maneira clara que, ao aumentarmos a concentração dos íons de Tm^{3+} na matriz vítrea, ocorre a diminuição da força do oscilador, indicativo que não devemos aumentar muito a concentração destes íons na matriz vítrea a um valor maior do que 1,61 x 10^{20} , correspondendo a 2K ppm de íons Tm^{3+} .

3.6.4 Eliminação de Íons OH e Durabilidade Química.

A presença na matriz vítrea de íons OH⁻ pode ser prejudicial com relação à diminuição da eficiência quântica de emissão para aplicações em amplificação óptica. O caso mais grave é para o caso de amplificação na janela de 1,3 μm.

Para o caso do Érbio em vidros teluritos, a bibliografía especializada no assunto é contraditória, por exemplo, Jha et al.³⁷ recomenda a eliminação destes íons o máximo possível, por outro lado, grupos de pesquisa tanto da Corning da Shott quanto da NTT japonesa recomendam a presença destes íons na rede, pois segundo os dois últimos grupos, como se tem dois sítios da rede onde se alojam os íons de Er⁺³, deve apresentar dois tempos de vida, um rápido e um lento e íons de OH eliminam o tempo de vida rápido, pois estes íons fazem ponte e se alojam nos sítios onde é danoso para o caso de amplificação óptica.

Na figura 3.46 ilustra-se o espectro infravermelho de lâminas das amostras de TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃-CsCl após tratamento térmico em atmosfera de O₂, antes da fusão a 200 °C durante 2 e 8 horas (c) e (d), respectivamente.

A amostra (a) é para vidro TeO_2 -ZnO-Li₂O-Bi₂O₃ sem este tratamento e a amostra (b) é para o mesmo vidro com tratamento térmico a 200 °C com atmosfera O₂ –durante 8 horas.



Figura 3.46 Espectroscopia infravermelho de lâmina na região do espectro da presença das bandas dos íons OH, para os vidros do sistema TeZnLiBiCsCl.

Pelo mínimo da transmitância e fazendo uso da conhecida fórmula:

$$N_{OH} = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$
(3.15)

onde N_{OH} = concentração de OH livres no vidro , T e T_o são as transmitâncias na linha de base e no mínimo da curva de transmitância e x=N/ ϵL , N é o Numero de Avogadro, ϵ é a

absorptibidade molar dos grupos OH nos vidros silicatos igual a 49.1 x 10^3 cm²/mol, L é a espessura da amostra. Encontramos que para a amostra (a) N_{OH} (L= 0,41 cm) corresponde a uma concentração de íons OH de 6,1 x 10^{19} íons/cm³; (b) N_{OH} (L= 0,34 cm) = 7,0 x 10^{18} íons/cm³; (c) N_{OH} (L= 0,30 cm) = OH de 3,5 x 10^{18} íons/cm³ e (d) N_{OH} (L=0,29 cm) = 2,17 x 10^{18} íons/cm³, mostrando a eficiência de remoção destes íons com tratamentos térmicos deste tipo.

Para o caso do teste de durabilidade química, a figura 3.47 ilustra os dados experimentais. A tabela 3.37 mostra os valores para os respectivos pH, e a tabela 3.38 para outros sistemas vítreos para comparação.



Figura 3.47 Perda de peso em função do tempo de ataque em meios ácido (pH=1), neutro (pH=5) e básico (pH=13), à temperatura de 60 °C.

Os dados ilustram que para meios neutros estes vidros comparam-se com os dados da durabilidade química de vidros silicatos, mostrando ser mais resistentes do que vidros fluoretos.

Tempo (min)	pH = 1	pH = 5	pH = 13
10	0,02724	1,25 x 10 ⁻⁴	0,05177
20	0,03616	2,86 x 10 ⁻⁴	0,07650
30	0,04780	3,40 x 10 ⁻⁴	0,10456
40	0,05739	5,02 x 10 ⁻⁴	0,14357
50	0,08521	5,38 x 10 ⁻⁴	0,23342
60	0,12271	5,39 x 10 ⁻⁴	0,29708
70	0,14997	5,51 x 10 ⁻⁴	0,40174

Tabela 3.37. Perdas de peso por unidade de área em (g/cm²) para ataques químicos nos vidros TeO₂-ZnO-Li₂O-CsCl-Er₂O₃ em diversos meios.

Para comparação, apresentamos na tabela 3.37 dados de diversos sistemas vítreos convencionais.

Tabela 3.38. Durabilidade química de alguns vidros comerciais expressa em g/cm² à temperatura de 90 °C. 38

Vidros	pH = 1	pH = 5	pH = 13
96% SiO ₂	2,77 x 10 ⁻⁶	1,25 x 10 ⁻⁵	6,25 x 10 ⁻²
Soda Lime	1,38 x 10 ⁻⁴	2,08 x 10 ⁻³	7,63 x 10 ⁻²
Borosilicato	3,12 x 10 ⁻⁵	9,05 x 10 ⁻⁵	9,72 x 10 ⁻²
Aluminosilicato	4,83 x 10 ⁻⁵	2,08 x 10 ⁻³	6,25 x 10 ⁻³
ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃	-	1,00 x 10 ⁻²	-
Ga ₂ S ₃ -La ₂ S ₃	1,15 x 10 ⁻²	5,00 x 10 ⁻³	1,00 x 10 ⁻³

3.7 Método de Fabricação de Fibras Ópticas.

3.7.1 Projeto de fabricação de fibras ópticas multimodo e monomodo.

A maioria dos pesquisadores neste campo, fabricou fibras ópticas de vidros especiais multimodo. Acreditava-se que um projeto de fibra óptica multimodo (isto é, escolha dos diâmetros casca/núcleo e abertura numérica) semelhantes as da fibra de sílica seria mais do que adequada. Entretanto, experimentalmente encontrou-se que devido aos maiores comprimentos de onda de propagação que todos os vidros teluritos apresentavam em relação a fibra de sílica, foi necessário utilizar diferentes parâmetros objetivando reduzir as perdas provocadas pelos recobrimentos de acrilatos utilizados para proteger a superfície da fibra óptica.

Determinou-se experimentalmente^{39,40} que uma casca mais fina e uma maior abertura numérica era suficiente para reduzir estas perdas.

A tabela 3.39 mostra os resultados da literatura para valores calculados da razão raio da casca (b) pelo raio do núcleo (a) necessário para que 90 % dos modos se propaguem na fibra com baixas perdas da ordem de 100 dB/m.

Esta razão é depende fortemente da abertura numérica (NA) e do parâmetro V de corte, definido por:

$$AN = \left(n_{nuc}^{2} - n_{casc}^{2}\right)^{1/2}$$

$$V = (2\pi a) \frac{AN}{\lambda}$$

onde n_{nuc} , n_{cas} são os índices de refração do núcleo e da casca, respectivamente e λ é o comprimento de onda de propagação. Como sugerem os dados das tabelas 3.39 e 3.40, os parâmetros para fibras ópticas teluritos e fibras ópticas de sílica são muito diferentes.

2a (µm)	AN	V	b/a	2b	Raio (cm)
80	0,14	14	3,25	259	13
70	0,16	14	3,25	226	8
56	0,20	14	3,25	181	5
114	0,14	20	2,5	284	17
99	0,16	20	2,5	249	12
80	0,20	20	2,5	199	6
136	0,14	24	2,0	273	20
119	0,16	24	2,0	239	13
95	0,20	24	2,0	191	7

Tabela 3.39 Parâmetros para fibras ópticas multimodo de vidros teluritos⁴⁰. $\lambda = 1,5 \ \mu m$

Tabela 3.40 Parâmetros para fibras ópticas multimodo de sílica⁴⁰. $\lambda = 1,3 \mu m$.

2a (µm)	NA	V	b/a	2b	Raio (cm)
50	0,20	23,6	2,5	125	4

Os cálculos das referências acima mostram que a utilização de fibras ópticas com abertura numérica em torno de 0,20 permite a redução da espessura da casca.

A coluna final à direita fornece os diâmetros mínimos de encurvamento que podem ser tolerados por estas fibras de tal modo que menos do que 10 % dos modos se propaguem na fibra. O aumento da abertura numérica permite obter menores raios de curvatura.

Para objetivos práticos como amplificadores de grande largura de banda, necessita-se de fibras monomodos.

Embora o critério de que V < 2,405 seja necessário para propagação em monomodo, existem outros fatores extremamente importantes, que incluem minimização dos excessos das perdas (devido a micro-"bending", soldas, material de recobrimento, etc), tão bem quanto o limite nulo para a dispersão material.

A tabela 3.41 ilustra os dados calculados para que uma fibra óptica de vidro telurito seja monomodo para operar em dois comprimentos de onda diferentes.

Diâmetro da	λ (μm)	Raio 1	núcleo	Diferença índice	Dispersão
fibra (µm)		(µm)		Δ	dB/km/A
150	1,5	6,9		0,43	1,784
150	3,5	8,1		0,60	3,288

Tabela 3.41 Parâmetros recomendados para fibras ópticas monomodo de vidros teluritos.^{41,40}

A diferença de índice de refração entre a casca e o núcleo Δ é definida por:

$$\Delta = \frac{\left(n_{nuc}^2 - n_{cas}^2\right)}{2n_{nuc}^2}$$

Assim, o projeto típico para uma fibra óptica monomodo de vidro telurito para propagação no comprimento de onda de 1,5 μ m, deverá ter uma abertura numérica de 0,14, diâmetro do núcleo de 13,8 μ m e uma casca com diâmetro de 150 μ m.

Dentre os autores que fabricaram fibras de vidros teluritos Ohishi et al^{42,46} utilizou uma faixa de diferença de índice entre a casca e o núcleo entre 0,2 a 6 % e abertura numérica AN = 0,2, já Vogel et al⁴⁷ utilizou uma diferença de índice de 2,3 % e abertura numérica de AN = 0,2. Outros autores, Schuster et al⁴⁸, utilizaram dupla casca para a fabricações de fibras monomodos.

3.7.2 Métodos de fabricação utilizados.

3.7.2.1 Método de extrusão.

O método de fabricação de fibras ópticas fazendo uso da extrusão não é muito utilizado nas indústrias de fibras ópticas, entretanto, em alguns laboratórios de pesquisa ao redor do mundo utilizam este procedimento, por exemplo, nos laboratórios da Hoya Glass do Japão, Universidade de Southampton e Universidade de Shefield na Inglaterra.

Existem dois métodos que são utilizados principalmente na indústria metalúrgica, isto é, extrusão direta e extrusão indireta. As figuras 3.48 (a), (b) e (c) ilustram estes dois métodos.

No método da extrusão direta, uma certa quantidade de material é posicionada em uma câmara e um pistão cilíndrico ao sofrer pressão extruda o material por um "die"ou molde.

O material antes da extrusão sofre processo de aquecimento de tal modo que aumenta sua plasticidade, para o caso de vidros a temperatura de aquecimento deve estar situada acima de temperatura de amolecimento dilatométrico ou "softening point" dilatométrico.

Para o caso de produzir tubos, a figura 3.48 (b) mostra que é suficiente ter na parte inferior do pistão uma extensão na forma de mandril. Na extrusão indireta, um cilindro oco é utilizado no qual é fixado o "die", conforme ilustra a figura 3.48 (c).



Figura 3.48 (a) Extrusão direta de barras, (b) extrusão direta de tubos e (c) extrusão indireta. (1) bloco de vidro a ser extrudado, (2) pistão, (3) "die", (4) produto extrudado, (5) termopar, (6) espira indução de alta freqüência e (7) mandril para tubos.⁴⁹

De grande importância vem a ser a viscosidade do vidro para que se tenha sucesso no processo de extrusão. Como um exemplo, a figura 3.49 mostra a curva de viscosidade vs temperatura de um vidro típico soda-lime.

Os processos para a conformação do vidro ocorrem dentro de limites específicos de viscosidade, que se denomina de região de trabalho em vidros.

Esta figura mostra as regiões de trabalho para o assopramento de vidros, extrusão (b) e puxamento (d). Se a viscosidade de um vidro variar fortemente com a temperatura o vidro é denominado "vidro curto" e se variar pouco é denominado "vidro longo". Vidros curtos representam um problema para o puxamento de fibras ópticas. A sílica, um vidro longo, é o exemplo de melhor sucesso para o processo de puxamento de fibras ópticas.



Figura 3.49. Curva da viscosidade em função da temperatura para um vidro soda-lime onde se ilustram as faixas: de assopramento (b), extrusão (p) e puxamento (d). Também observa-se a faixa em que ocorre o processo de cristalização (D).⁴⁹

O processo de extrusão independe do vidro ser curto ou longo pois sua faixa situa-se além da cristalização. Isso torna esse processo vantajoso para a fabricação de fibras de vidros especiais com intervalo estabilidade térmica pequeno, i.e., quando a diferença $T_x - T_g$ não

for muito grande, onde T_x é a temperatura do "onset" de cristalização e T_g é a temperatura de transição vítrea.

A velocidade de extrusão v é função da diferença de pressão entre as extremidades do "die" Δp , conforme ilustra a figura 3.50 para um vidro soda-lime, da qual se percebe que para "dies" de diferentes materiais as velocidades de extrusão para uma mesma diferença de pressão são diferentes.



Figura 3.50 Velocidade de extrusão v em função da diferença de pressão entre as extremidades do die Δp . Parâmetros de extrusão: temperatura = 680 °C; viscosidade = $10^{7,67}$ Poise, diâmetro do die = 4 mm; o comprimento do die = 10 mm. Linhas tracejadas e pontilhadas são teóricas, correspondentes à teoria desenvolvida por Poiseuille-Hagen. As curvas 1, 2 e 3 são curvas experimentais obtidas para dies de diferentes materiais, isto é, ligas a base de niquel, nitreto de boro e grafite, respectivamente.⁴⁹

3.7.2.2 Estudos Iniciais.

Instalação da Torre de Puxamento.

A figura 3.51 ilustra a torre após sua instalação. Trata-se de uma torre pequena com 2,5 metros adaptada para puxamento de fibras poliméricas pelo método de extrusão. A amostra

vítrea na forma de uma panqueca com 4 mm de espessura e 25 mm de diâmetro era alojada no "die" da câmara de extrusão, no qual, após atingir a temperatura desejada, dava-se início ao processo pelo avanço do pistão.



Figura 3.51. Torre de puxamento adquirida após instalação no laboratório.

Foram realizados inúmeros ensaios procurando utilizar vidros teluritos da família, TeO₂-ZnO-LiO₂-Bi₂O₃-CsCl, dopados com íons de Er^{3+} na proporção de 5000 ppm. A função do CsCl conforme nossos estudos tinha como objetivo aumentar a estabilidade térmica do vidro, pois com o aumento de sua concentração aumentava a diferença entre a temperatura de cristalização ("onset") e a temperatura de transição vítrea T_g caracterizadas pela Análise Térmica Diferencial (DTA) à taxa de 10 °C/min. Por sua vez, a função do Bi_2O_3 teve como objetivo controlar o índice de refração entre a casca e o núcleo da fibra.

Após inúmeras tentativas sem sucesso, conseguimos encontrar os principais parâmetros do processo para os diversos sistemas vítreos mencionados acima e assim realizar a extrusão com o puxamento de 10 metros de fibra óptica com estrutura de somente núcleo com diâmetro constante de 200 microns (abertura do "die" da extrusora). A figura 3.52 (a) ilustra a secção reta da fibra e a figura 3.52 (b) ilustra a superfície da fibra após a extrusão. De imediato encontramos que após algumas horas as fibras apresentavam a estranha propriedade de se tornarem extremamente frágeis e quebradiças, indicativo de que algum problema do processo estava entrando em jogo, o que nos estava informando que necessitávamos de algum processo de recobrimento na superfície das mesmas.



Figura 3.52 (a): Secção reta da fibra óptica ilustrando a circularidade perfeita sem a acorrência de formas alongadas muito comuns com outros métodos de puxamento.

Examinando com mais detalhes a superfície das fibras observamos que a mesma apresentava estrias, indicativo de que o processo de extrusão produzia na superfície das mesmas fraturas, onde se iniciava o processo de quebra provocando sua fragilidade. Isto provavelmente era proveniente do "die" quando a matéria era extrudada.



Figura 3.52 (b): Secção longitudinal das fibras ópticas após processo de extrusão.

Conseguimos, também, observar que a própria câmara de extrusão, feita de aço inoxidável, era uma fonte de contaminação e foi necessário realizar algum processo de recobrimento para eliminar este problema.

Para a realização do processo de recobrimento, necessita-se de equipamentos adequados os quais não foram oferecidos durante a aquisição da torre. Iniciamos, então, o projeto de um sistema para aplicação de recobrimento em fibras ópticas.

Existem dois tipos de recobrimento que são aplicados em fibras ópticas: recobrimento térmico da família dos silicones já em desuso e recobrimentos primários ("soft") e secundários ("hard") da família dos acrilatos.

Para que o recobrimento esteja bem aderido à superfície da fibra, necessita-se eliminar a presença de oxigênio próximo da mesma. No projeto, fez-se uso de gás hélio de alta pureza e para a curagem, necessitou-se confeccionar um funil adequado e com o bocal adaptado em sua extremidade. A além disso, para que a curagem seja realizada com sucesso, é necessário que a luz ultravioleta seja aplicada com a maior potência possível na superfície da fibra, fato este solucionado com a confecção de um espelho elíptico no qual em um foco situa-se a lâmpada ultravioleta e no outro passa-se a fibra durante processo de puxamento.

A figura 3.53 ilustra as primeiras modificações que fomos obrigados a realizar na torre de extrusão.



Figura 3.53 Modificações realizadas na extrusora para aplicação de recobrimentos na fibra óptica. Em (1) câmara de extrusão, (2) sistema de eliminação de O_2 com He, (3) Lâmpada ultravioleta e (4) sistema funil de aplicação de recobrimentos.

A fibra que sai em alta temperatura deve entrar em contacto com o acrilato na temperatura de 33°, o que exigiu um trocador de calor entre o forno e o sistema de recobrimentos que utilizava um gás de refrigeração. Experimentando com diferentes gases, notamos que a ausência de oxigênio à superfície da fibra era um dos fatores de maior importância para que o acrilato aderisse na superfície. Outro fator importante foi a velocidade de puxamento.

Experimentalmente encontramos uma velocidade crítica para que o recobrimentos aderissem à superfície sem a presença de rugosidades ou deformações. Além desses fatores, o alinhamento de todo o sistema, isto é, saída da fibra no "die" da câmara de extrusão, e saída do funil de aplicação do recobrimentos foram fatores preponderantes para que o acrilato aderisse uniformemente à fibra, conforme ilustra a figura 3.54.



Figura 3.54 Fibra superior extrudada em vista longitudinal com recobrimentos e fibra óptica inferior com recobrimento primário, ilustrando o efeito do não alinhamento perfeito da fibra com o recobrimento.

Com este primeiro processo conseguimos fabricar com algum sucesso fibras ópticas providas de núcleo com casca de acrilato, mas encontramos uma dificuldade bem maior quando tentamos realizar a extrusão de fibras com casca/núcleo, conforme ilustra o esquema da figura 3.55. Nesse caso ocorria uma contaminação do vidro proveniente das paredes da câmara de extrusão que era de aço inoxidável especial.



Figura 3.55. Método de fabricação de fibras ópticas por extrusão. Fibra óptica casca/núcleo.³⁹

Para evitar esta contaminação e, simultaneamente, tentar a eliminação dos danos provenientes da saída do "die" da extrusora de aço inoxidável, fabricamos a câmara de extrusão de inconel e o "die" de diamante, conforme ilustram as figuras 3.56 (a) e (b), respectivamente. Além disso, utilizando plasma spray depositamos uma camada de carbeto de tungstênio extremamente dura em toda a câmara (já mencionado) evitar qualquer contaminação.



Figura 3.56 (a): Câmara e pistão de extrusão de inconel com recobrimento de carbeto de tungstênio.



Figura 3.56 (b): Detalhe do "die" de diamante na parte inferior da câmara de extrusão.

Com esse processo conseguimos eliminar a contaminação que influenciava todo o processo de extrusão. Apesar disso, o método de extrusão ainda não foi satisfatório, agora, devido à completa falta de controle dos diâmetros da casca e da fibra no puxamento de fibra óptica casca/núcleo. Uma variação drástica para comprimentos de fibra tão pequenos quanto 10 cm tornava esse processo muito ineficiente.

3.7.2.3 Método "Rod in Tube"

Em vista destes fatos, optamos pela utilização de outro método, denominado por "rod in tube" na literatura, o qual consiste em inserir uma barra de vidro dopada com íons de Érbio, o núcleo, no interior de um tubo de vidro da casca.

Percebendo que uma fibra óptica monomodo é basicamente constituída de vidro da casca, aparentemente 99% da fibra, decidimos manter a proporção casca/núcleo de 20:1. Como o diâmetro externo das preformas seria em torno de 6-7 mm, o núcleo precisaria ter diâmetro ao redor de 0,3 mm e, portanto, o diâmetro interno ou o furo no vidro da casca teria, no máximo, 0,5 mm. O comprimento de 10 cm seria mais do que suficiente para nossos propósitos.

Com isto em mente, desenvolvemos o processo em três etapas: (1) fabricação do vidro do núcleo ou semente e (2) fabricação da casca ou tubo com as dimensões mencionadas acima e finalmente (3) o puxamento da fibra óptica.

(1) Fabricação do vidro do núcleo

Para obter o vidro do núcleo utilizamos o método denominado por "glass-on-glass", no qual uma barra de vidro é puxada do vidro telurito através de uma barra semente, um método muito semelhante ao que se realiza no puxamento de monocristais de silício na industria microeletrônica. A dimensão do vidro puxado depende da temperatura e da velocidade de puxamento que forma os parâmetros de controle que utilizamos.



Figura 3.57. Método de fabricação do vidro do núcleo pelo método "glass on glass". Um bastão de vidro é usado como semente para puxar o core glass do vidro fundido do interior do cadinho³⁹.

A figura 3.57 ilustra o método em forma esquemática e as figuras 3.58 (a) e (b) mostram em maior detalhe os equipamentos desenvolvidos.

A temperatura de puxamento foi determinada através de um teste conhecido como "wetability" que consiste em tentar o puxamento colocando uma barra semente em contato com a superfície do vidro fundido e registrar as temperaturas em que isso é possível. Utilizamos a temperatura média entre as temperaturas mínima e máxima de puxamento.



Figura 3.58 (a): Equipamentos para puxamento do vidro do núcleo pelo método glass-on-glas. (1) puxador; (2) medidor de diâmetro laser mike.



Figura 3.58 (b): Equipamentos para puxamento do vidro do núcleo pelo método glass-on-glas. (1) puxador; (2) medidor de diâmetro laser mike.

(2) Fabricação da casca ou tubo

Para a produção de um tubo com as dimensões de diâmetro externo de 6-7 mm, comprimento de 10 cm e diâmetro interno de 0,5 mm utilizamos o método de sucção a vácuo. Nesse método sugamos o vidro fundido para o interior de um tubo de sílica com diâmetro externo de 10 mm e interno de 6-7 mm.

O controle do diâmetro interno foi obtido controlado do vácuo. Com vácuo mais forte pode-se obter até um bastão. Dessa forma foi possível produzir o tubo com as dimensões adequadas.

A figura 3.59 ilustra o equipamento utilizado no qual o vácuo foi obtido com um salivador odontológico. A superfície interna do tubo foi o suficientemente lisa para não apresentar problemas durante o puxamento da fibra. A figura 3.60 ilustra as preformas núcleo e casca usados para o puxamento da fibra óptica pelo método "Rod in Tube".



Figura 3.59. Método de produção de tubo por sucção. Em (1) tubo de sílica a ser preenchido com vidro na forma líquida, em (2) cadinho com vidro da casca da fibra, em (3) salivador odontológico que funciona como sucção a vácuo.



3.60. (a) Preformas, núcleo e casca. Em (b) preforma pronta para puxamento de fibra pelo metodo "Rod in Tube"

(3) Puxamento da fibra pelo método "Rod-in-tube"

Para o sucesso dessa etapa foi fundamental uma revisão da literatura junto com nossos estudos experimentais. A literatura mostrou que a forma do que se denomina neste campo de "gota líquida" é fundamental para se obter uma fibra com secção reta com boa circularidade.

Por outro lado variações de diâmetro tanto do núcleo quanto da casca significarão variações do diâmetro da fibra ao longo de seu comprimento.

A figura 3.61 ilustra três tipos de puxamento com três diferentes formas da gota líquida, ou seja, puxamento por fonte de aquecimento a laser, puxamento por forno de resistência e puxamento com super-aquecimento.

Podemos observar três tipos de zona: zona de puxamento, zona final e zona de produção da fibra óptica. O processo de aquecimento a laser não traz qualquer contaminação e o aquecimento é altamente focalizado espacialmente, o que o tornaria o processo ideal a não ser pelo custo.



Figura 3.61. Tipos de aquecimento e formas da gota líquida durante o puxamento de fibras ópticas³⁹.

Já no processo de aquecimento por forno de resistência o comprimento da zona aquecida é muito importante, pois se for muito pequena não haverá produção de fibras e se for muito grande, como no caso de super aquecimento em (c), haverá instabilidades durante o puxamento, causando não uniformidades no diâmetro das fibras puxadas.

Experiência acumulada pelos fabricantes de fibra óptica no exterior e no Brasil mostra que o comprimento da zona aquecida deve ser no máximo igual ao diâmetro da preforma. Sabendo disso, projetamos e construímos um forno para que comprimento da zona aquecida seja da ordem de 6-7 mm. Decidimos pela utilização de um forno de grafite especial para forno de puxamento de fibras ópticas dada a facilidade na sua usinagem e baixo custo.

O perfil de temperatura depende da resistência na condição de corrente constante, a qual depende da espessura do grafite ($R = \rho L/A$). Além disso, foi necessário usar flanges refrigeradas a água e atmosfera de argônio que se projeta diferencialmente pelo interior do

forno. A figura 3.62 (a) mostra o perfil de temperatura do forno e a figura 3.62 (b) mostra, de maneira esquemática, o projeto do forno.



Figura 3.62 (a): Perfil de temperatura do forno. Z = comprimento da zona de aquecimento.



Figura 3.62 (b): diagrama esquemática do forno de grafite para puxamento.

As figuras 3.63 (a) e (b) mostram as fotos da torre de puxamento após todas as modificações que realizamos para conseguir puxamento de fibra óptica casca núcleo com sucesso.



Figura 3.63 (a): Detalhe do forno de grafite com as tubulações de gases e refrigeração.



Figura 3.63 (b): Torre de puxamento final com forno de grafite (1), eliminação de oxigênio com He (4), funil de alimentação do acrilato (2), espelho elíptico com lâmpada UV em um foco e fibra passando pelo outro foco (3) e alimentador de preforma (5).

Conforme mencionado anteriormente, a forma da "gota líquida" obtida no início do processo de puxamento, intimamente relacionada com a zona de aquecimento, é muito importante para o sucesso do puxamento. O perfil de aquecimento do forno foi projetado para otimização dessa gota. As figuras 3.64 (a) e (b) mostram as "gotas líquidas" obtidas para dois vidros diferentes, além do menisco e da região de transição até fibra óptica. Podese notar que não ocorreu o processo de super aquecimento e que o tamanho da zona aquecida foi da ordem do diâmetro da preforma, mostrando o sucesso do projeto.



Figura 3.64 (a): Forma do menisco na transição preforma fibra óptica do vidro TeZnNaBiCsCl.



Figura 3.64 (b): Idem para tres outras preformas do vidro TeZnLiBiCsCl.

Finalmente, após resolver passo a passo cada uma das dificuldades que foram aparecendo ao longo do processo foi possível obter a fibra óptica, conforme mostram as fotos das figuras 3.65 (a) e (b). Na figura 3.65(a) mostra-se a secção em corte da fibra do vidro TeZnLiBiCsCl dopada com 4000 ppm de Er_2O_3 e 8 % wt de Bi_2O_3 no núcleo e como casca somente vidro TeZnLiBiCsCl.



Figura 3.65 (a): Secção reta da fibra TeZnLiBiCsCl com núcleo dopado com 8 mol% de Bi_2O_3 e 4000 ppm de Er_2O_3 e casca de vidro TeZnLiBiCsCl. Diâmetro do núcleo 10 µm, diâmetro da fibra 126 µm.



Figura 3.65 (b): Carretel com a fibra mostrada na parte (a) com "coating" primário de acrilato. A parte superior do carretel apresenta corrugação na superfície do acrilato, indicativo de má curagem devido à velocidade de puxamento inadequada.

Na figura 3.65 (b) mostramos o carretel com a fibra com "coating" primário do tipo duro. Na parte superior do carretel vemos o aspecto corrugado do acrilato indicando que estávamos com velocidade pequena para que o acrilato seja curado com sucesso A velocidade de puxamento adequada, determinada experimentalmente, foi de 2,5 m/min. Com as dimensões da preforma utilizadas conseguimos puxar até 30 metros de fibra, o suficiente para realizar as caracterizações pertinentes no campo da transmissão de fibras ópticas.

Através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, realizamos medidas das dimensões das fibras ópticas além de análises por EDX da presença ou não dos íons de Er^{3+} e Bi_2O_3 no núcleo da fibra óptica, com feixe de elétrons em torno de 1 µm. A figura 3.66 (a) mostra a fibra óptica da figura 3.65(a) e na figura 3.66(b) mostramos a fibra desta mesma figura com o acrilato como recobrimento duro.



Figura 3.66 (a): Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra casca/núcleo da figura 3.65 (a), mostrando a ótima circularidade.



Figura 3.66 (b): Mesma fibra da figura anterior com o recobrimento de acrilato duro na superfície.

A figura 3.67 ilustra o perfil de composição obtida pela Microscopia Eletrônica de Varredura pela espectroscopia EDX em diferentes posições dentro do núcleo e da casca da fibra, mostrando a presença do Érbio e do Bismuto somente no núcleo e não na casca da fibra óptica.

Como não dispúnhamos de padrões apropriados para a análise realizamos processo semiquantitativo, considerando como padrões, espectros de comparações EDX de Bi_2O_3 e E_2O_3 na forma de pó. Apesar dos erros devido a efeitos de diferentes matrizes, os resultados bateram com as concentrações nominais colocadas nas matérias primas originais 8 wt% e 4000 ppm, respectivamente.

O gráfico da figura 3.67 mostra um perfil degrau apresentado por estes dois elementos no núcleo da fibra óptica. Podemos observar que o perfil é degrau como é esperado no processo rod-in-tube.



Figura 3.67 Perfil de concentração em wt% de Er_2O_3 e Bi_2O_3 concentrados somente no núcleo da fibra, a presença de Bi_2O_3 é para aumentar o índice de refração do núcleo em relação ao da casca e o Er_2O_3 é para amplificação por ser um íon ativo na região de 1500 nm.

3.7.3 Fabricação da fibra na torre de puxamento HEATHWAY.

Para a torre de puxamento HEATHWAY, fabricamos fibras ópticas monomodo e multimodo pelo mesmo método "rod in tube". Para o núcleo se fabricou uma barra com a seguinte composição $68Te_2O_3$ -15.5ZnO-5Li₂O-2Bi₂O₃-9.5CsCl (mol%) dopado com 10000ppm de Érbio e no caso da casca se fez um tubo cilíndrico onde neste caso se usou o sistema $68.5Te_2O_3$ -15.5ZnO-5Li₂O-1.5Bi₂O₃-9.5CsCl (mol%).

Após este procedimento a barra e o tubo foram levados para o tratamento térmico com temperatura de 240^{0} C durante duas horas, passado esse tempo foram resfriados à temperatura ambiente.

A barra foi introduzida dentro do tubo cilíndrico e este sistema casca-núcleo foi puxado nesta torre de puxamento com velocidade de puxamento 2.3 m/min obtendo-se a fibra óptica, com diâmetro externo de 125 μ m e diâmetro do núcleo que dependeu das características desejadas.

A seguir, esta fibra sofreu processo de recobrimento de acrilato para a sua proteção e flexibilidade. Com os dados dos valores dos índices de refração dos vidros da casca e do núcleo foram calculadas a abertura numérica (NA) e a freqüência normalizada ou simplesmente parâmetro V.⁵¹

A seção reta das fibras ópticas feitas neste trabalho é mostrada na figura 3.68 (a) e 3.68 (b), o diâmetro externo apresentado pelas fibras ópticas foi de 125µm e o diâmetro do núcleo foi em (a) fibra multímodo 35µm, (b) fibra monomodo de 12µm. Não se observa a presença de bolhas nem cristalizações quando observado pelo microscópio óptico.



Figura 3.68 (a) Seção reta da fibra multimodo dopada com Érbio, raio do núcleo 35µm, raio da casca 125 µm.



Figura 3.68 (b) Seção reta da fibra mono-modo dopada com Érbio, raio do núcleo 12 μ m, raio da casca 125 μ m.

Alguns dados importantes a serem levados em conta, foram medidos tanto para a casca como para o núcleo, estes são o coeficiente de expansão térmica (α_T), o "softening point" dilatométrico T_d, e o índice de refração para o comprimento de onda de 1536mn da casca (n_{cas}) e para o núcleo (n_{nuc}), os dados obtidos são mostrados na tabela 3.42.
Tabela 3.42. Valores do coeficiente de expansão térmica (α_T), transição vitrea (T_g), e o índice de refração (n) para o comprimento de onda de 1536mn da casca assim como do núcleo do vidro TeZnLiBiCsCl-d, dopado com 10 kppmde Er₂O₃.

	$\alpha_{\rm T} (10^{-5} {\rm K}^{-1})$	n	$T_{g}(^{o}C)$
Casca	2.095	1.9407	273
Núcleo	2.320	1.943	272

Usando as equações conhecidas para a abertura numérica (NA) e o parâmetro V,⁵¹ e levando em consideração os dados correspondentes, obtém-se o valor de NA para o núcleo de 0.09 e o parâmetro V de 2.2, isto para a fibra monomodo; já para fibra multímodo, o valor do parâmetro V é 6.4.

Segundo o gráfico do fluxo da potência relativa para a casca e o núcleo em função de V^{52} mostrada na figura 3.69, podemos concluir que para o valor encontrado no caso da fibra monomodo V = 2.2, esta estaria transmitindo 22% pela casca e 78% pelo núcleo da potência de entrada.



Figura 3.69 Fluxo da potência relativa para a casca e o núcleo em função do parâmetro V.²

Por fim, acoplamos a luz de um laser HeNe com uma objetiva de microscópio de 10 X na fibra para demonstrar o guiamento somente pelo núcleo. Com uma lâmpada branca adaptada a um analisador de espectro de nosso laboratório estudamos as perdas apresentadas por estas fibras. As figuras 3.70 mostram os dados da atenuação apresentada por esta fibra óptica, tanto para o caso dos íons de Er^{3+} , quanto para o caso dos íons de Tm^{3+} .

A figura 3.70(a) mostra os resultados obtidos com nossa fibra TeZnLiBiCsCl dopada com íons de Tm³⁺ e a figura 3.70(b) mostra os resultados dos picos de absorção, para nossa fibra TeZnLiBicsCl dopada com 10000 ppm de íons de Er³⁺. Estes resultados são similares aos obtidos por outros laboratórios internacionais com vidros similares, principalmente ao consórcio LOBSTER, como é mostrado na página da Web.⁵³



Figura 3.70(a) Curva de atenuação para a fibra TeZnLiBiCsCl dopada com 10000 ppm de íons de Tm^{3+} .



Figura 3.70 (b) Curva de atenuação para a fibra TeZnLiBiCsCl dopada com 4000 ppm de íons de Er^{3+} .

3.8 Conclusões.

Através da adaptação de uma pequena torre de puxamento de fibras ópticas por extrusão de laboratório, conseguimos realizar com sucesso o puxamento de fibras ópticas de vidros teluritos dopados com altas concentrações de íons de Er³⁺ apresentando grande largura de banda em torno de 1500 nm.

Conseguimos estudar as propriedades principais do sistema vítreo à base de TeO₂, mostramos que a adição de CsCl na estrutura vítrea proporciona maior estabilidade térmica para o sistema vítreo TeO₂-ZnO-Li₂O-Bi₂O₃-CsCl. Conseguimos, com sucesso aplicar cobertura dura à superfície das fibras ópticas. Com uma lâmpada branca adaptada a um analisador de espectro de nosso laboratórios, estudamos as perdas apresentadas por estas fibras.

3.9 Referências Bibliográficas.

1 Mazali I. O., Barbosa L. C., Alvez O. L., J. Mat. Sci 39, 1995.(2004)

2. Eyzaguirre G.C.R., Fernandez E., César C.L. and Barbosa L.C., Thermal Properties of Tellurite Glasses on the Presence of Net Modifiers". Annual Meeting of the International Commission on Glasses, 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2nd International Symposium on Non-Crystalline and V Latin American Technical Symposium on Glass-SIMPROVI". Setembro 2003, Campos de Jordão-S.P.-Brasil, 18, (2003).

3 Eyzaguirre C. G., Barbosa L.C., "Mudança das Propriedades Térmicas de Vidros Teluritos na Presença de Modificadores de Rede do tipo Haleto". XXVI Encontro Nacional de Fisica da Matéria Condensada, Maio 2003, Caxambu, MG-Brasil. 259. (2003).

4 Eyzaguirre G.C.R., Fernandez E., César C.L. and Barbosa L.C., Thermal Properties of Tellurite Glasses on the Presence of Net Modifiers" Submitted J. Non-Cryst. Sol. (2004).

5 Barbosa L. C. and Cesar C. L., "Rare earth and CsCl doped Tellurite glasses optical fibers for optical amplifiers" EP P17078 (2002).

6 A. Hrubý; Czech. J. Phys., B22, 1187 (1972).

7 V. C, Reynoso, L. C. Barbosa, O. L. Alves, N. Aranha and C. L. César. J. Mater. Chem. 4 629 (1994).

8 J. E. Canale, R. A. Condrate Sr., K. Nassau and B. C. Cornilsen, J. Can. Cer. Soc. 55, 50 (1986).

9 J. E. Canale, R. A. Condrate and K. Nassau; Mat. Res. Symp. Proc., 88, 169 (1987).

10 S. Sakida, S. Hayakawa and T. Yoko, "Parte 2. Non-Cryst. Sol. 243, 13-25 (1999).

11 M. Mazzuca, J. Portier, B. Tanguy, F. Romain. A. Fadli and S. Turrel, J. Mol. Struc. 349, 413-416 (1995).

12 [T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka and M. Tonokawa. J. Ceram. Soc. Jpn. 97, 1435 (1989)

13 T. Kosuge et al I J. Non- Cryst. Sol. 242 154 (1998).

14 H. Burger and W. Vogel, Infr. Phys. 25(12) 395 (1985).

15 A. A. Higazy and B. Bridge, J. Mat. Sci. 20, 2345 (1985).

16 Bridge B. and Round R.. J. Mat. Sci. Let. 7, 63 (1988).

17 Adams D. M. and Lloyd M. H., J. Chem. Soc A, 878 (1971).

18 Jha A., Shen S. and Naftaly M.; Phys. Rev. B 62(10), 6215 (2000).

19 Peter M. and Houde-Walter S. N., J. Non-Crystal. Sol. 239, 162 (1998).

20 Neto N. M. S., Ramos A. Y., Cesar C. L. and Barbosa L. C., J. Non-Cryst.Sol., 304, 195 (2002).

21 Brese N. E. and O'Keefe M., Act. Cryst. B47, 192-197 (1991).

22 Brown I.D., Altermatt D., Act. Cryst. B41 (1985) 244.

23. Wemple S. H, J. Chim. Phys., 67-5, (1977), 2151

24 Payne D.N. and Gambling W.A., Elec. Lett. 11, 176 (1675)

25 Lines, M. E.; Phys. Rev. B43, 14, 11978 (1991)

26 Poignant H., Elet. Lett. 17 pg. 527 (1981)

27 Eyzaguirre G.C.R., Fernandez E., César C.L. and Barbosa L.C.. "Dispersion Refractivite Index Propierties of Tellurite Optical Fiber Glasses". Annual Meeting of the International Commission on Glasses, 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2nd International Symposium on Non-Crystalline and V Latin American Technical Symposium on Glass-SIMPROVI". Setembro 2003, Campos de Jordão-S.P.-Brasil, 19, (2003).

[28] Jha A and Naftaly M; Phys. Rev. B62, (10), 6215 (2000)

[29] M.C. de O. Aguiar, C. Mazzali, A.M. de Paula, H.L. Fragnito, L.C. Barbosa e C.L. Cesar; "Medidas de tempo de vida em fibras dopadas com Érbio", em "Óptica - XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: Anais", pag.16, Ed. A.S. Gouveia-Neto, Caxambú, MG, Junho/1995. 238 (1995).

[30] Shen S., Jha A., Zhang E. and Wilson S. J; C. R. Chim., 5, 921-838 (2002).

[31] Barbosa L. C. and Cesar C. L., "Glass for Optical Amplifier Fiber WO28790 (2004).

[32] L.D. Vila, L. Gomes, G.C.R. Eyzaguirre, Gonzalez, E.R. and L.C. Barbosa. "Time Resolved Luminescence in (Tm:Ho)- Doped Tellurite Glasses". Annual Meeting of the International Commission on Glasses, 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2nd International Symposium on Non-Crystalline and V Latin American Technical Symposium on Glass-SIMPROVI". Setembro 2003, Campos de Jordão-S.P.-Brasil. 46. (2003).

[33] L.D. Vila, L. Gomes, G.C.R. Eyzaguirre, Gonzalez, E.R. and L.C. Barbosa. "Time Resolved Luminescence in (Tm:Ho)- Doped Tellurite Glasses". Submitted Opt. Mat. (2004)

[34] Taylor E. R., J. Appl. Phys. 92 (1), 115 (2002)

[35] Weber M. J., J. Chem Phys. 48, 4774 (1968).

[36] Weber M. J., Phys Rev. 157, 262 (1968).

[37] Jha A., Shen S. and Naftaly M; Phys. Rev. B62, (10), 6215 (2000)

[38] E. B. Shand, "Chimical Durability". In Glass Engineering Handbook, McGraw-Hill Ed. London, 92 (1958).

[39] Sanghera J.S., Busse L.E., Aggarwal I.D. and Rapp C., Fluoride Glass-Based Fibers. In: Infrared Fiber Optics. Sanghera J.S, Aggarwal I.D., Ed. CRC Pres, New York 75-142 (1998).

[40] Busse L.E. and Aggarwal I.D., J. Lightwave Technol., 9, 829 (1991).

[42] El Mallawayny, R.A.H. Optical Propierties. In: Tellurite Glasses Handbook, CRC Press Ed. London 2002, 365-532 (2002)

[43] Mori A., Ohishi Y. and Sudo S., Elect. Let. 33(10), 863-864 (1997).

[44] Yamada M., Mori A., Kobaiashi K., Ono H., Kanamori T., Oikawa K., Nishida Y. and Ohishi Y., IEEE Photon. Technol. Lett. 10, 1244-1246 (1998).

[45] Yamada M., Mori A., Ono H., Kobayashi K., Kanamori T. and Ohishi Y., Elec. Let.34, 370 (1998).

[46] Mori A., Kobayashi K., Yamada M., Kanamori K., Oikawa K., Nishida Y. and Ohishi Y., Elec. Let. 34, 887 (1998).

[47] Nakai T., Noda Y., Tani T., Miura Y., Sudo T. and Ohno S., "980 nm Pumped Erdoped Tellurite Fiber Amplifier", Optical Amplifiers and Their Applications, D. M. Baney, K. Emura and J. M. Wiessenfeld Eds., vol 25 of OSA Trends in Optics and Photonics Series (Optical Society fo America, Washington DC, 82-85 (1998).

[48] E. Snitzer, E. M. Vogel and J. Wang, US Patent 5,251,072, (1993).

[49]K. Schuster, J. Kokielbe, A. Schwuchow, J. Kirchhof, R. Sprengard and U. Peuchert, "Composition and Rare Earth Concentration Effects on Tellurite Glasses and Fibers for Amplifier Aplications"; Proc. Int. Congress on Glass-Edinnburg, 1-6 july, P. 741 (2001).

[50] Roeder E., Philips tech. Rev. 32, 96 (1971).

[51] Keiser G., Mac-Graw Hill (Ed). In: Optical Fiber Communication, 36 (1991)

[52] D. Gloge, Appl. Opt. 10, (1971) 2252.

[53]http://www.intec.rug.ac.be/horizon/pdf/network/pres_ecoc2001/LOBSTER_ECOC200 1.pdf

4 Capitulo IV: Conclusões

A análise dos resultados obtidos da fabricação e produção de fibras ópticas de vidros teluritos das famílias TeZnNaBiCsCl e TeZnLiBiCsCl dopados com íons de Er³⁺ e Tm³⁺, com os equipamentos e processos de caracterização utilizados, permite-se apresentar os seguintes agrupamentos de conclusões:

4.1 Fabricação dos Vidros

A presença do composto CsCl nas famílias de vidros estudados neste trabalho de tese, TeZnNaBiCsCl e TeZnLiBiCsCl, foi de grande ajuda no sentido de que os processos de fusão dos mesmos, foram realizados a menores temperaturas do que vidros teluritos ilustrados na literatura, facilitando a eliminação de bolhas e estrias do que os vidros sem a presença do CsCl. Os difratogramas de raio-X não mostraram a presença de picos de cristalização.

Comparando os processos de fabricação entre estes dois sistemas vítreos, o sistema TeZnLiBiCsCl foi o que apresentou maior facilidade de fusão e pela observação visual e com microscopia óptica apresentou maior transparência, e livre da presença de bolhas e estrias, condição um pouco mais dificultosa com o sistema TeZnNaBiCsCl.

A presença nestas matrizes do composto Bi_2O_3 serviu para controlar o índice de refração e a presença do composto CsCl e serviu, de maneira inédita neste campo da ciência dos vidros, para aumentar a estabilidade térmica inédita neste campo da ciência dos vidros, para aumentar a estabilidade térmica. Serviu, também, com grande sucesso para a despopulação do nível ${}^{3}F_4$ dos íons de Tm³⁺ no sistema TeZnLiBiCsCl codopado com íons de Ho³⁺, não ocorrendo o mesmo com o sistema vítreo TeZnNaBi.

4.2 **Propriedades Térmicas**

Pela análise térmica diferencial (DTA), conseguimos mostrar a presença de um grande aumento da estabilidade térmica, dada pela diferença $T_x - T_g$, nas matrizes vítreas

estudadas. Realizamos alguns estudos relacionados com o processo DTA, como efeitos da massa do vidro nos termogramas e efeitos dos tamanhos de grão nos mesmos, encontrando que o tamanho de grão tem grande influência, mostrando a presença de eventos endotérmicos relacionados com os processos de sinterização destas partículas.

Para o sistema TeZnLiBiCsCl a temperatura T_g diminui com a presença de CsCl na mesma, T_x apresenta um ligeiro aumento com o incremento da concentração de CsCl e devido a isto a estabilidade térmica aumenta.

O decréscimo de T_g indica fortemente que o composto CsCl quebra as estruturas TeO₄ da rede vítrea aumentando a presença de estruturas TeO₃.

Esta diminuição de T_g é de grande importância, tanto no processo de puxamento de fibras ópticas pelo método de extrusão, quanto no processo de puxamento pelo método " rod in tube", pois necessita-se menor temperatura de puxamento por extrusão e menor temperatura durante o processo de puxamento de fibras ópticas pelo método " rod in tube" para realizar o colapsamento do núcleo com a casca da preforma, evitando o perigoso processo de nucleação e crescimento de cristais.

Os vidros do sistema TeZnNaBiCsCl não apresentaram a mesma performance.

Pela análise termomecânica (TMA) observamos que para ambos os sistemas vítreos, o coeficiente de expansão térmica aumenta com o aumento do composto CsCl na matriz vítrea, sendo que para o sistema TeZnLiBiCsCl a mesma é menor. Novamente, isto é um forte indício de que estão ocorrendo quebras das estruturas TeO₄ transformando-se em estruturas TeO₃.

4.3 Caracterização Estrutural

Da literatura, conforme exposto na parte introdutória deste trabalho de tese, mostra-se que a presença na matriz vítrea de sistemas de vidros teluritos, de Na₂O e ZnO, produzem a quebra das estruturas TeO₄ produzindo estruturas TeO₃₊₁ e posteriormente TeO₃, mas até o presente momento nada se conhecia dos efeitos da presença do telurito de CsCl na matriz vítrea. Este composto apresenta um comportamento idêntico, isto é, a quebra das estruturas TeO₄ que se transforman em TeO₃₊₁ e posteriormente TeO₃.

Pela espectroscopia Raman conseguimos mostrar que este processo ocorria nas matrizes estudadas deste composto. A presença de Bi_2O_3 , além dos íons de Er^{3+} , também produze esta quebra.

Pela deconvolução das bandas do espectro Raman, correspondente a diversos espectros vibracionais destas duas estruturas nestes vidros, conseguimos mostrar, para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl, a existência de duas bandas, não encontradas em sistemas vítreos teluritos, sem a presença de CsCl que provavelmente era proveniente de ligações Te-Cl. Isto somente foi confirmado pela espectroscopia no infravermelho do pó na região 600-100 cm⁻¹.

Pela primeira vez, em vidros teluritos, conseguimos mostrar pela técnica EXAFS a presença de dois sítios diferentes com diferentes números de coordenação dos íons de Er^{3+} , a saber, um sítio com número de coordenação 8 e outro com número de coordenação 9, com diferentes distâncias Te-O.

4.4 Densidade e Índice de Refração Linear

A densidade do sistema vítreo TeZnNaBiCsCl apresentou uma ligeira diminuição com o aumento da concentração dos íons Er³⁺, enquanto para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl, apresentou um incremento com o aumento da concentração dos íons Er³⁺.

Tanto para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl quanto para o TeZnNaBiCsCl, o índice de refração sofreu um decréscimo com o aumento do composto CsCl. Por outro lado, o aumento da concentração de Bi₂O₃ produziu um aumento no índice de refração linear em ambos os sistema vítreos.

Fazendo o uso do modelo de Wemple, encontramos os valores dos três parâmetros de Sellmeier: o gap de Sellmeier E_o , E_d o parâmetro de dispersão de índice E_d e o denominado parâmetro de rede E_l . Com estes valores, encontramos a dispersão do índice de refração para ambos os sistemas vítreos e com estes parâmetros encontramos a dispersão material, de grande importância no campo das fibras ópticas e o comprimento de onda de corte. Ficou demonstrado, então, que estes dois sistemas vítreos servem para aplicação na região do infravermelho.

Realizamos algumas comparações destes parâmetros com outros vidros concorrentes neste campo, como a sílica e os vidros fluoretos.

Estes mesmos estudos foram feitos quando variamos a concentração dos compostos Bi₂O₃ e Er₂O₃.

Conseguimos mostrar que a adição do composto Bi₂O₃ tinha como objetivo o controle do índice de refração entre o vidro do núcleo e o vidro da casca de nossas fibras ópticas.

Realizamos medidas do índice de refração do sistema vítreo TeZnLiBiCsCl dopados com íons de Tm^{3+} e vidros dopados com Tm^{3+} e codopados com íons de Ho³⁺, encontrando que com o aumento de Tm^{3+} e a codopagem com íons de Ho³⁺ ocorria aumento do mesmo.

4.5 Espectroscopia de Emissão

Fazendo uso da espectroscopia de emissão com bombeio com laser de Argônio em 515 nm e potência de 140 mW, realizamos medidas do espectro de emissão na região de interesse para os dois sistemas vítreos de nosso trabalho.

Para ambos os sistemas, realizamos estudos do efeito de grandes concentrações de íons de Er^{3+} nestas matrizes vítreas, como a posição do pico máximo de absorção e principalmente largura de banda à meia altura, encontrando que os picos máximos praticamente não foram influenciados pela presença destas grandes concentrações e que a largura de banda para o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl era maior do que para o sistema TeZnNaBiCsCl, além de aumentar com o aumento dos íons Er^{3+} .

Realizamos, também espectroscopia à baixa temperatura até 4 K, encontrando o interessante fato do deslocamento da banda em 1550 nm para maiores comprimentos de onda, provavelmente devido ao fato de que os níveis Stark $4I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$ são assimétricos, o que comprova os trabalhos de A. Jha.

4.6 Estudos do Tempo de Vida

Fazendo uso de um sistema de laser de bombeio em 980 nm com potência de 50 mW, realizamos medidas dos tempos de vida para os dois sistemas de vidros. Encontramos que o sistema vítreo TeZnNaBiCsCl, apresentava valores não condizentes com o que se esperava ocorrer com o aumento da concentração dos íons de Er³⁺ nesta matriz vítrea. Por sua vez, com o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl, encontramos que com o aumento da concentração dos íons de Er³⁺ nesta matriz vítrea. Por sua vez, com o sistema vítreo TeZnLiBiCsCl, encontramos que com o aumento da concentração dos íons de Er³⁺, os tempos de vida inicialmente aumentavam, passando por um máximo em 30 Kppm de íons de Er³⁺, para finalmente cair devido provavelmente a processos de relaxação cruzada.

Os valores encontrados foram condizentes com dados registrados na literatura com outros sistemas vítreos teluritos.

4.7 Espectroscopia de Emissão dos Íons de Tm³⁺

Com laser de bombeio de Ti:Safira em 796 nm e potência de 1,4 W realizamos medidas do espectro de luminescência e também estudos dos tempos de vida dos íons de Tm^{3+} e íons de Tm^{3+} codopados com íons de Ho^{3+} em matrizes vítreas TeZnNaBiCsCl e TeZnLiBiCsCl. Observamos que a presença de íons de Tm^{3+} codopados com íons de Ho^{3+} na matriz vítrea provocava o processo de " quenching" da banda em 1700 nm, enquanto a banda em 1470 nm, objetivo do trabalho, praticamente não sofria influência. Pelas medidas dos tempos de vida destes íons nas duas matrizes vítreas, conseguimos mostrar pela primeira vez em matrizes de vidro telurito, os processos de transferência de energia, no qual ocorria o processo de depopulação do nível ${}^{3}F_{4}$ invertendo os tempos de vida em relação ao nível ${}^{3}H_{4}$. Conseguimos mostrar que somente com a presença na matriz vítrea do composto CsCl este processo foi realmente eficiente. Isto provavelmente é devido ao fato de que com as ligações Te-Cl, mostradas pelas medidas da espectroscopia infravermelho de pó, ocorrem processos não radiativos em torno dos íons de Tm³⁺ e íons Ho³⁺, facilitando a de transferência de energia entre estes dois íons. Este processo, até o presente momento somente foi observado em vidros fluoretos e sílica.

4.8 Espectroscopia de Absorção e Parâmetros de Judd-Ofelt.

Com a espectroscopia de absorção, conseguimos encontrar os três parâmetros de Judd-Ofelt, a intensidade do oscilador teórica e experimental e calcular os tempos de vida com a ajuda destes três parâmetros. Encontramos valores condizentes com a literatura para sistemas teluritos.

Realizamos estudos da eficiência quântica em função da concentração dos íons de Er^{3+} na matriz vítrea TeZnLiBiCsCl encontrando que as concentrações de Er^{3} até 20 Kppm eram ideais para a dopagem, pois apresentaram as maiores eficiências quânticas.

Foram também realizados estudos semelhantes para o sistema vítreo TeZbLiBiCsCl dopado com íons de Tm³⁺, onde se encontrou os valores dos três parâmetros de Judd-Ofelt, além da força do oscilador teórica e experimental, valores estes condizentes com dados da literatura em vidros teluritos.

4.9 Eliminação dos íons de OH⁻ e Durabilidade Química

Através de atmosfera de $O_2 + Cl_2$ e com a espectroscopia infravermelho de lâminas, conseguimos mostrar a eficiência da eliminação destes íons da matriz vítrea TeZnLiBiCsCl que era maior quando tínhamos na matriz a presença do composto CsCl. Realizando medidas da perda de peso em função do tempo, com três valores de PH (ácido, neutro e alcalino), mostramos que a durabilidade química destes vidros era melhor do que, por exemplo, dos vidros fluoretos, igualando-se em alguns casos com os vidros de sílica.

4.10 Puxamento de Fibras Ópticas

Finalmente conseguimos fabricar e caracterizar fibras ópticas monomodo e multimodo com estes sistemas vítreos dopadas com altas concentrações de íons de Er^{3+} .

Realizamos dois métodos para puxamento das mesmas. Com o método de puxamento por extrusão, tivemos sérias dificuldades para extrudar fibras ópticas com casca e núcleo.

Entretanto, com o método denominado de "rod in tube" tivemos sucesso. Foi realizado todo um desenvolvimento para transformar a torre de extrusão em uma torre de puxamento, onde se destaca o desenvolvimento de aplicação na casca da fibra óptica de acrilato, objetivando aumentar a resistência mecânica das mesmas.

Com um sistema de medida apropriado onde se destaca um analisador de espectro, medimos as atenuações de duas fibras ópticas do sistema vítreo TeZnLiBiCsCl dopados com íons de Er^{3+} e também com íons de Tm^{3+} , encontrando valores condizentes com nossos resultados experimentais.

Conforme mencionado na figura 1.4 do capitulo 1, pudemos fabricar um amplificador óptico com duas fibras ópticas dopadas com Érbio e Túlio para conseguirmos uma largura de banda de 230 nm.

5 Apêndices

5.1 Apêndice A: Fundamentos Teóricos do EXAFS

A espectroscopia de absorção de raio-X é uma técnica que pode fornecer informações de um elemento especifico em uma amostra que está sendo estudada (Érbio em nosso caso). Portanto, deve-se obter as posições relativas dos átomos além de informações adicionais sobre a estrutura.

Quando uma amostra contém um elemento específico de interesse que absorve radiação eletromagnética, cujo fóton tem suficiente energia para excitar um elétron de um nível profundo a um estado excitado vacante ou ao estado continuo, surge um brusco aumento na intensidade da absorção.

Este aumento é considerado ser uma borda de absorção. Após a qual são observadas oscilações nas medidas de absorção relacionadas com a interferência dos elétrons ejetados com os elétrons dos átomos vizinhos.

O coeficiente de absorção linear $\mu(E)$ é dado por:

$$\mu = \ln \left(\frac{I_{o}}{I_{r}} \right)$$
(A1) para o mod o de transmissao
$$\mu = \frac{I_{o}}{I_{r}}$$
(A2) para o mod o fluorescente

onde I_o é a intensidade inicial do feixe de luz, I_T é a intensidade do feixe após passar pela amostra e I_F é a taxa de contagem do detector de fluorescência. Como resultado, o coeficiente da borda de absorção é definido como:

$$\boldsymbol{\mu}_{total} = \boldsymbol{\mu}_{o} (1 + \boldsymbol{\chi}) \qquad (A3)$$

Com μ_0 representando o background atômico, χ representa a parte oscilatória da absorção que contém informação do ambiente atômico absorvedor.

É a denominada função EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). A região de EXAFS do espectro de absorção mostra um decaimento monôtonico da absorção com oscilações suaves à frente da qual situa-se a região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Com a aproximação de uma distribuição Gaussiana de vizinhos em torno do átomo central, com a teoria simples de espalhamento e a aproximação de onda plana, a seguinte equação é obtida:

$$\chi(k) = \sum_{i} S^{2} \frac{N_{i}}{kR^{2}} e^{-2\sigma_{i}^{2}} e^{-\frac{2R_{i}}{\lambda}} |f_{i}(k)| sen(2kR_{i} + \Psi(k)) \qquad (A4)$$

onde:

k: número de onda do fotoelétron

χ: Coeficiente de absorção normalizado

i: índice da camada de coordenação

S_o: Fator de redução da amplitude

N_i: Número de coordenação de um dado elemento na camada de coordenação indexada por i.

R_i: Distância de ligação entre o átomo absorvido e a camada de absorção indexada por i>

 σ_i^2 : Fator de Debye-Waller.

λ: Caminho livre médio do fotoelétron

 $f_i(k)$: amplitude de retro-espalhamento devido aos átomos vizinhos

 $\psi_i(k)$: Fator de fase.

Baseado nos fundamentos da mecânica quântica, é conhecido que cada elemento apresenta uma estrutura de diferentes níveis, portanto, a borda de absorção é uma característica de cada elemento. Por exemplo, trabalhamos na borda L_{III} do Érbio, que corresponde à energia necessária para extrair um elétron do nível $2p_{3/2}$.

Conhecendo os parâmetros atômicos do composto de referência (Er_2O_3 neste caso) que deve ser estruturalmente similar ao da amostra e efetuando cálculos "ab initio" usando o software FEFF, a informação desejada (N_i , R_i , σ_i^2) pode ser obtida pelo ajuste experimental dos dados de χ com a equação (A4).

O parâmetro σ_i^2 na equação (A4) representa o grau de desordem da amostra, chamado de fator Debye-Waller. Incluem-se desordens dinâmicas e estáticas devido às desordens térmicas e estruturais. Às baixas temperaturas, será obtida uma contribuição da desordem estrutural somente para σ_i^2 . Para sistemas altamente desordenados, a aproximação Gaussiana na equação (A4) não é válida e algumas correções devem ser feitas⁶.

5.2 Apêndice B: Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt

5.2.1 Método dos Mínimos Quadrados para Encontrar os Parâmetros de Judd-Ofelt

Dada uma função que depende em geral de " x" $(x_1, x_2, ..., x_k)$ e pode ser expressa como combinação linear de n funções f_n , temos que:

$$y_{1} = a_{1}f_{1}(x_{1}) + a_{2}f_{2}(x_{1}) + \dots + a_{n}f_{n}(x_{1})$$

$$y_{2} = a_{1}f_{1}(x_{2}) + a_{2}f_{2}(x_{2}) + \dots + a_{n}f_{n}(x_{2})$$

$$y_{k} = a_{1}f_{1}(x_{k}) + a_{2}f_{2}(x_{k}) + \dots + a_{n}f_{n}(a_{k})$$

Na forma matricial, esta equação pode ser escrita como;

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ . \\ . \\ . \\ y_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1(x_1)f_2(x_1)...f_n(x_1) \\ f_1(x_2)f_2(x_2)...f_n(x_2) \\ . & ... & . \\ . & ... & . \\ f_1(x_k)f_2(x_k)...f_n(x_k) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ . \\ . \\ a_n \end{pmatrix}$$

As incógnitas são os parâmetros $a_1, a_2, ..., a_n$ que satisfazem esse sistema de equações. O método dos mínimos quadrados para encontrar os a_n 's propõe minimizar a magnitude de χ^2 , que é definido como:

$$\chi^{2} = \sum_{i}^{k} [y_{1} - a_{1}f_{1}(x_{i}) - a_{2}f_{2}(x_{1}) - \dots - a_{n}f_{n}(x_{i})]^{2}$$

Minimizando este χ^2 que por definição é derivar com respeito a cada uma das incógnitas a_i e igualar a zero., teremos:

$$\frac{\partial(\chi^2)}{\partial a_j} = \sum_{i=1}^{k} 2\{y_i - a_1 f_1(x_i) - a_2 f_2(x_i) - \dots - a_n f_n(x_i)\} \times (-f_j(x_i)) = 0$$

Obtém-se com isto o seguinte sistema de n - equações com n - incógnitas:

$$\sum_{i}^{k} y_{i} f_{j}(x_{i}) = a_{1} \sum_{i}^{k} f_{1}(x_{i}) f_{j}(x_{i}) + a_{2} \sum_{i}^{k} f_{2}(x_{i}) f_{j}(x_{i}) + \dots + a_{n} \sum_{i}^{k} f_{n}(x_{i}) f_{j}(x_{i})$$

Para j = 1, temos:

$$\sum_{i}^{k} y_{i} f_{1}(x_{i}) = a_{1} \sum_{i}^{k} f_{1}(x_{i}) f_{1}(x_{i}) + a_{2} \sum_{i}^{k} f_{2}(x_{i}) f_{1}(x_{i}) + \dots + a_{n} \sum_{i}^{k} f_{n}(x_{i}) f_{1}(x_{i})$$

Para j = 2, temos:

$$\sum_{i}^{k} y_{i} f_{2}(x_{i}) = a_{1} \sum_{i}^{k} f_{1}(x_{i}) f_{2}(x_{i}) + a_{2} \sum_{i}^{k} f_{2}(x_{i}) f_{2}(x_{i}) + \dots + a_{n} \sum_{i}^{k} f_{n}(x_{i}) f_{2}(x_{i})$$

Para j = 3, temos:

$$\sum_{i}^{k} y_{i} f_{3}(x_{i}) = a_{1} \sum_{i}^{k} f_{1}(x_{i}) f_{3j}(x_{i}) + a_{2} \sum_{i}^{k} f_{2}(x_{i}) f_{3}(x_{i}) + \dots + a_{n} \sum_{i}^{k} f_{n}(x_{i}) f_{3}(x_{i})$$

Finalmente, para j = n, temos:

$$\sum_{i}^{k} y_{i} f_{j}(x_{i}) = a_{1} \sum_{i}^{k} f_{1}(x_{i}) f_{n}(x_{i}) + a_{2} \sum_{i}^{k} f_{2}(x_{i}) f_{n}(x_{i}) + \dots + a_{n} \sum_{i}^{k} f_{n}(x_{i}) f_{n}(x_{i})$$

Este sistema de equações pode ser escrito na forma:

$$M \times \overline{a} = \overline{V}$$

onde:

$$M = \begin{pmatrix} \sum_{i}^{k} f_{1}f_{1}(x_{i})k\sum_{i} f_{1}f_{2}(x_{i})...\sum_{i}^{k} f_{1}f_{n}(x_{i}) \\ \sum_{i}^{k} f_{2}f_{1}(x_{i})\sum_{i}^{k} f_{2}f_{2}(x_{i})...\sum_{i}^{k} f_{2}f_{n}(x_{i}) \\ . \\ . \\ \sum_{i}^{k} f_{n}f_{1}(x_{i})\sum_{i}^{k} f_{2}f_{n}(x_{i})...\sum_{i}^{k} f_{n}f_{n}(x_{i}) \end{pmatrix}$$



A solução desse sistema de equações (vetor a) pode ser calculada, encontrando-se a inversa de M, isto é M x $\bar{a} = \overline{V}$. Finalmente, a solução é $\bar{a} = M^{-1}\overline{V}$.

Para faze-lo na planilha excel, temos o problema:

X	$f_1(x_k)$	$f_2(x_k)$		$f_n(x_k)$		а	Y
x ₁	$f_1(x_1)$	$f_2(x_1)$		$f_n(x_1)$		a ₁	Y1
x ₂	$F_1(x_2)$	$F_2(x_2)$	•••	$F_n(x_2)$	Х	a ₂	Y ₂
•	•	•		•		•	•
	•	-	•••	•		•	•
Xk	$f_1(x_k)$	$f_2(x_k)$		$f_n(x_k)$		a _n	Y _k

A partir do sistema de equação que temos, podemos criar intencionalmente a matriz A da forma que se mostra (matriz dos cofatores) e evidentemente a partir da mesma podemos obter A^T.

Temos então de:

	$f_1(x_1)$	$f_2(x_1)$	 $f_n(x_1)$
	$f_1(x_2)$	$f_2(x_2)$	 $f_n(x_2)$
A =			 -
	-	-	
	$f_1(x_k)$	$f_2(x_k)$	 $f_n(x_k)$

Que:

$$A^{T} = \begin{pmatrix} f_{1}(x_{1})f_{2}(x_{2})...f_{1}(x_{k}) \\ f_{2}(x_{1})f_{2}(x_{2})...f_{2}(x_{k}) \\ . \\ . \\ . \\ f_{n}(x_{1})f_{n}(x_{2})...f_{n}(x_{k}) \end{pmatrix}$$

Observa-se que multiplicando $A^T x A$, temos a matriz M anterior:

$$A^{T} \times A = \begin{pmatrix} \sum_{i}^{k} f_{1}f_{1}(x_{i})\sum_{i}^{k} f_{1}f_{2}(x_{i})...\sum_{i}^{k} f_{1}f_{n}(x_{i}) \\ \sum_{i}^{k} f_{2}f_{1}(x_{i})\sum_{i}^{k} f_{2}f_{2}(x_{i})...\sum_{i}^{k} f_{2}f_{n}(x_{i}) \\ ...\\ \sum_{i}^{k} f_{n}f_{1}(x_{i})\sum_{i}^{k} f_{2}f_{n}(x_{i})...\sum_{i}^{k} f_{n}f_{n}(x_{i}) \end{pmatrix} = M$$

Observamos também que se multiplicarmos $A^T \ge \overline{Y}$, temos o vetor V:

$$A^{T} \times \overline{Y} = \begin{pmatrix} f_{1}(x_{1})f_{1}(x_{2})...f_{1}(x_{k}) \\ f_{2}(x_{1})f_{2}(x_{2})...f_{2}(x_{k}) \\ . \\ . \\ f_{n}(x_{1})f_{n}(x_{2})...f_{n}(x_{k}) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} Y_{1} \\ Y_{2} \\ . \\ . \\ Y_{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i}^{i} Y_{i}f_{1}(x_{i}) \\ \sum_{i}^{k} Y_{i}f_{2}(x_{i}) \\ . \\ \sum_{i}^{k} Y_{i}f_{n}(x_{i}) \end{pmatrix} = \overline{V}$$

De maneira que no excel o procedimento é o seguinte:

- 1. formar a matriz A
- 2. Achar a transposta de A e multiplicar $A^T x A = M$
- 3. Multiplicar $\mathbf{A}^{\mathrm{T}} \mathbf{x} \ \overline{\mathbf{Y}} = \overline{\mathbf{V}}$
- 4. Multiplicar $M^{-1} \ge \overline{V} = \text{solução} = \overline{a}$.

5.2.2 "Worksheet" Excel para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt.

	Microsoft Excel - Ajuste Judd-OfeltCorreto30k											
8	<u>F</u> ile <u>E</u> dit	<u>V</u> iew <u>I</u> nse	ert F <u>o</u> rmat	<u>T</u> ools <u>D</u> a	ata <u>W</u> indow	<u>H</u> elp Acrob	jat		Тур	e a question f	or help	- 8 ×
	🖻 🔒 🔒) 🔁 🗇 🛛	🗟 💖 🐰	B B -	🖋 b - b	- 🍓 Σ	- 🔁 🛃 Z	i 🛍 🛷	100% -	2.		
*	i ta ta 🖂		🔊 👒 🙆	Reply v	vith Changes	 End Review						
							•					
= L2=	N2	•	fx									
	A	В	, С	D	E	F	G	Н		J	K	-
1												
2					n	Area	Constante					
3		Lambda	numer onda	J	30K	30K	30k					
4	⁴ I _{13/2}	1534	6518.905	6.5000	1.94E+00	0.00E+00	0.00E+00					
5	4l _{11/2}	976	10224.95	5.5000	1.95E+00	3.22E+02	4.31E-21					
6	⁴ l _{9/2}	801	12515.64	4.5000	1.96E+00	1.65E+02	1.49E-21					
7	⁴ F _{9/2}	652	15337.42	4.5000	1.98E+00	1.29E+03	9.37E-21					
8	⁴ S _{3/2}	544	18382.35	1.5000	2.01E+00	3.31E+02	7.86E-22					
9	² H _{11/2}	521	19193.86	5.5000	2.01E+00	5.21E+03	3.53E-20					
10	⁴ F _{7/2}	488	20491.8	3.5000	2.03E+00	1.06E+03	4.42E-21					
11	⁷ F _{3/2}	451	22172.95	1.5000	2.05E+00	2.98E+02	5.67E-22					
12	⁷ F _{5/2}	443	22573.36	2.5000	2.05E+00	1.11E+02	3.09E-22					
13	2H 9/2	407	24570.02	4.5000	2.08E+00	3.54E+02	1.48E-21					
14	⁴ G _{11/2}	379	26385.22	5.5000	2.11E+00	0.00E+00	0.00E+00					
15					101					1011		
16		Lambda			1Uk	20K			30K	4UK	X	У
17		976			0.00E+00						0.0	259
19		801			1 49E-21						0.0.	0
20	N	652	1 -1		9 37F-21						+	0.5
 →	() >)i ∖_Ab:	sorção Erbio	/ Sheet3 / Sheet3	Sheet1 / Sh	ieet4 ∖Resulta	do Judd-Ofe	<u>it/</u>]↓					
Rea	dy (I)	~	b La		1			-				
	Start 🔢 🚮	🖏 🗛 🖉) »] <u>G</u> aa	armen tese	Mic	rosoft Excel	Deskto	op » 😻 🍕	₽°) ()	🗞 🛃 💛 330	🗢 🕸	6:45 PM

Figura B1 Worksheet Excel relacionada com os cálculos dos três parâmetros de Judd-Ofelt. É suficiente colocar as áreas abaixo das bandas de absorção de cada nível e os índices de refração de cada comprimento de onda que o software imediatamente realiza os processos dos cálculos.

🔀 Microsoft Excel - Ajuste Judd-OfeltCorreto30k											
	<u>File</u> dit	<u>V</u> iew <u>I</u> nse	rt F <u>o</u> rmat <u>T</u> ools	Data <u>W</u> indow <u>H</u> e	elp Acro <u>b</u> at		Type a que	stion for help	8 ×		
l D) 🚯 🖾 🛛	3 🖤 🗶 🗈 🙉		🥘 Σ • 🔀 🌖	. 7 1 🌆 🔊 100%	6 🗸 ?				
			✓ 🖸 🚰 🖓 Rep	ly with <u>Changes</u> E <u>n</u>	d Review 🖕						
	N2	• j	f _x								
	L	M	N	0	Р	Q	R	S	T 🔒		
12											
13			Er content	1.62E+20	3.20E+20	4.76E+20	6.24E+20				
14			Espessuras (cm)	0.361	0.37	0.376	0.339				
15											
16	у	z	desvio quadrático	Força Teorica	Força Exper	δrms					
17	0	0	0	0	0	0	0.498542	0.289934	0.071732		
18	0.0001	0.3994	1.4483E-42	2.87413E-07	1.17155E-06	7.81696E-13	0.289934	0.537317	0.405016		
19	0.1452	0.0064	7.91972E-44	2.40256E-07	5.93603E-07	1.24854E-13	0.071732	0.405016	0.922604		
20	5.66E-01	4.65E-01	7.48964E-44	1.5148E-06	4.58476E-06	9.42465E-12					
21	0.00E+00	2.29E-01	1.30608E-43	5.7259E-07	1.15272E-06	3.36555E-13	3.255428	-2.34021	0.774227		
22	0.4109	0.087	1.95138E-45	6.13166E-06	1.79939E-05	1.40714E-10	-2.34021	4.463793	-1.77762		
23	0.1467	0.6273	2.39885E-43	1.36392E-06	3.60744E-06	5.03337E-12	0.774227	-1.77762	1.804058		
24	0	0.2237	3.10046E-43	6.76155E-07	1.0023E-06	1.06372E-13					
25	0	0.1204	8.73062E-44	2.46995E-07	3.71192E-07	1.54248E-14			10 k		
26	0.078	0.17	9.48135E-44	4.7652E-07	1.15885E-06	4.65577E-13			2.5E-20		
27	0	0	0	0	0	0			2.08E-20		
28			5.93658E-22			4.73592E-06			1.25E-20		
29	20K								20		
30	3.15E-21										
31	1.94E-21		е =	4.80E-10	esu						
32	7.67E-21		h=	6.63E-27	era.sea						
H 4	► N _Abs	sorção Erbio	/ Sheet3 / Sheet1 /	Sheet4 \Resultado	Judd-Ofelt /	•					
Read	dy										
	🛪 Start 🛛 🖄 🔿 🚳 » 🕞 Carmen t 🕅 Microsof 🗃 Document 🛛 Desktop » 🕵 🖉 🖏 🖓 🖓 🖏 🔂 🚱 💩 6:46 PM										

Figura A2 . Idem para os cálculos das forças dos osciladores para cada nível de absorção.

M	licrosoft Exe	cel - Ajuste Jud	d-OfeltCorreto3	0k						_ 8	X
8	<u>File E</u> dit	<u>V</u> iew <u>I</u> nsert	F <u>o</u> rmat <u>T</u> ools	<u>D</u> ata <u>W</u> indo	w <u>H</u> elp Ac	ro <u>b</u> at		Туре а	a question for h	ielp 👻 🗕 🗗	x
D	🖻 🔒 🚑	8 6 6	🎸 😵	l • ≪ ω •	- C4 + 🙆 -	Σ - 💽 🛃	Z. 100. 4	J 100% → [2		
1	ta ta Za		6 A 1	'v with Changes	End Review		. — .				
	-		Copy			•					
_	NZ V	▼ jx	V	v	7	0.0	0.0		10	0 -	
17	V	W	X	Ϋ́	L	AA	AB	AC	AU	AE	
17		0 101889013						Matriz Prod	uto Interno	(66)	-
19		0.101000010						0.509553	0.296809	0.106009	-
20					usamos			0.296809	0.522021	0.547022	
21								0.106009	0.547022	2.93667	
22]
23								Matriz dos (Cofatores (C)	_
24								-1.23E+00	8.14E-01	-1.07E-01	_
25	0.1	parametros	erro	erro relativo	1.145.10	A (eletrico)		8.14E-01	-1.49E+00	2.4/E-01	-
20	04-	4.24091E-20	3.29027E-22	0.0%	4.41E+40	9.70E+01		-1.07E-01	2.47 E-01	-1.70E-01	
27	06-	5 02346E 24	A A1088E 22	2.37				Tranenoeta	dae Cafatar	ree (C ^T)	
20	<u> </u>	J.02J40L-21	4.41JUUL-22	0.0 //				-1 2337703	0.8136408	-0 1070221	
30								0.8136408	-1 4851511	0.2472723	-
31								-0 1070221	0.2472723	-0.1779018	
32								2.10.0221		2.1110010	-
33			Trad =	5.8396F.03	sea						-
34				0.00002.00							-
35											
36											
37											-
H 4	► ► Ab:	sorção Erbio 🏒 Sł	neet3 / Sheet1 /	Sheet4 Res	ultado Judd-C)felt / 🔤 🚺	I			Þ	Г
Read	dy										
	start 🛛 🏹	🖏 🧿 🙆 »	🛛 🔄 Carmen t	. Microso	if 💌 Figura	sEx	top » 😻 🤇	k 🛯 🔊 🖓 🚷	🐨 🔖 302 🤿	🚯 6:47 PM	1

Figura A3 Parâmetros de Judd-Ofelt no worksheet Excel.

M	licrosoft Excel - Aju	ste A quadrada30k					_ 8 ×				
8	<u>File E</u> dit <u>V</u> iew	<u>I</u> nsert F <u>o</u> rmat <u>T</u> ool	ls <u>D</u> ata <u>W</u> indow	<u>H</u> elp Acro <u>b</u> at		Type a question for help	- 8 ×				
D	🛩 🔲 🔒 🔂 d	3 🖪 🖤 🗼 🖻	🛍 • 🛷 🗠 • 🖓	- 🤮 Σ - 🕃	2 I ZI 📶 📣 1009	~ · ? .					
1											
: ••••											
	○ ▲ □ ▼ A A26 ■ €(736*AM/26*0 0003±M/27*0 0081±M/28*0 64)*/0 000000004802(x2)										
	× ×	Y	7	AA	AB	AC	AD —				
29	Transição	T	-	Ade	Smg	Smg	Amg				
30	$ ^{4} _{13/2} \Rightarrow ^{4}_{115/2}$	5.95E-03	4.41E+40	9.38E+01	1.65E-39	4.50E+40	7.42E+01				
31											
32	${}^{4} _{11/2} \Rightarrow {}^{4} _{15/3}$		2.04E+41	1.11E+02							
33	${}^{4}I_{11/2} \Rightarrow {}^{4}I_{13/2}$	7.09E-03	7.89E+39	1.27E+01	2.18E-39	7.85E+39	1.71E+01				
34											
35	$4_{19/2} \Rightarrow 4_{15/2}$		3.00E+41	1.44E+02	-						
36	$4_{19/2} \Rightarrow 4_{13/2}$		3.22E+40	2.54E+01							
37	$^{4} _{9/2} \Rightarrow ^{4} _{11/2}$	5.82E-03	1.76E+39		1.17E-39	1.80E+39	2.10E+00				
38	4F . 4i		7 775 - 44	1.000							
39	¹ 9/2 ⇒ 115/2 4⊏ . 4		1.205+41	1.66E+03							
40	F9/2 ⇒ I13/2 4⊏ \ 4		1.396+41	7.92E+01	1 645 20	2.175.10	2 505 (01				
41	$\Gamma_{9/2} \Rightarrow I_{11/2}$ $4_{\Box} \rightarrow 4_{I}$	5 495 04	2.71E+40	4.020+01	0.54E-39	2.17 E #40	1 71 = 00				
42	19/2⇒ 111/2	5.450-04	4.002733	1.330+00	9.940-42	1.002+33	1.710-02				
44	${}^{4}S_{3/2} \Rightarrow {}^{4}I_{15/2}$		1.25E+42	3.43E+02							
45	${}^{4}S_{3/2} \Rightarrow {}^{4}I_{13/2}$		3.39E+41	1.41E+02							
46	${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \Rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{11/2}$		1.13E+41	1.18E+01							
47	⁴ S₂n⇒ ⁴ lon	1.93E-03	4.38E+40	2.24E+01			×				
JI4 4 Doce	H \ Absorção Eri 	DIO / Sheet3 / Sheet1		do Judd-Ofeit /	1						
Read	iy 	• »II			1. X #16 A 10 F.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
3 0	start 🛛 🗹 🖏 🗘	🖸 🙆 " 🗍 🔄 Carmen	t 💌 FigurasEx	Microsof)esktop 🎢 👋 📢 🏥 🤇) 🗇 🏠 📆 🖓 322 💙 💐	6:49 PM				

Figura A4 Worksheet excel mostrando os cálculos das probabilidades de emissão espontânea, devido a dipolos elétricos (de), dipolos magnéticos (mg), tempos de vida teóricos τ , razão de ramificação.