

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DE MESTRADO DEFENDIDA PELA ALUNA ANA PAULA BISPO
DA SILVA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA
11/03/98
L. Carlos Barbosa

**Fabricação e
Caracterização dos Sistemas vítreos
 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$
para Dispositivos Ópticos nas
Janelas de $1.3\mu\text{m}$ e $1.5\mu\text{m}$**

por

Ana Paula Bispo da Silva

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DE MESTRADO DEFENDIDA PELA ALUNA ANA PAULA BISPO
DA SILVA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA

11/03/98

L. Carlos Barbosa

Orientador

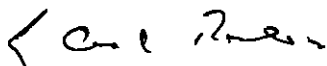
**Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa
UNICAMP**

Campinas, fevereiro de 1998

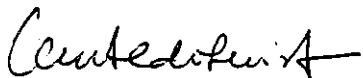
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
ANA PAULA BISPO DA SILVA

DATA : 16 / 02 / 98

BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Orientador da Candidata)



- Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves



- Profa Dra. Ana Maria de Paula

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

**A minha família: Bispo, Nair, Malu e Beto;
juntos sempre**

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Luiz Carlos Barbosa, pela orientação e incentivo constante.

Ao Professor Dr. Carlos Lenz Cesar, Maria Carolina e Gaston pela ajuda nas medidas e cálculos de tempo de vida.

Ao técnico Raimundo, pela amizade e ajuda imprescindível com o computador.

A Raul e Edgar, colegas de grupo, pela ajuda no laboratório e troca de idéias.

A Klécio, pela ajuda na hora do sufoco.

A Simone, pelo apoio durante todo o trabalho.

A Romano e Waldemar, técnicos essenciais no início do trabalho e, infelizmente ausentes no final.

A Norberto Aranha e Janúncio, pelas discussões e sugestões durante o trabalho.

A Renato e Antenor pela interação na química.

Aos funcionários da CPG, pela paciência nestes dois anos.

A Tersio, Dari, Luiz (gaúcho), Ana Cláudia, Malu e Beto, pelo apoio irrestrito.

A todas as pessoas que passaram pela minha vida e que, como não poderia deixar de ser, influenciaram no meu trabalho. Às vezes de maneira ruim, desviando minha concentração, mas, na maioria das vezes, de maneira boa, fazendo críticas e ajudando.

“Todos estão loucos neste mundo? Porque a cabeça da gente é uma só e as coisas que há e que estão para haver são demais de muitas, muito maiores diferentes, e a gente tem de necessitar de aumentar a cabeça, para o total. Todos os sucedidos acontecendo, o sentir forte da gente, o que produz os ventos”.

Guimarães Rosa em “Grande sertão: veredas”

Resumo

Nesta dissertação apresentamos a síntese dos sistemas vítreos $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$, visando obter dispositivos ópticos nas janelas de 1.3 e 1.5 μm . As amostras foram dopadas com Érbio, Praseodímio e Itérbio, que emitem nos comprimentos de onda de interesse. Os sistemas foram caracterizados estruturalmente utilizando-se técnicas de difração de raios-X, densimetria e espectroscopia Raman. A caracterização óptica das amostras foi feita por índice de refração linear, fotoluminescência, tempo de vida de decaimento e espectroscopia UV-Vis-IV. As propriedades térmicas foram caracterizadas por dilatométrica, análise térmica diferencial e viscosidade.

Estes sistemas apresentaram alta estabilidade térmica, com a diferença entre as temperaturas de transição vítrea e cristalização em torno de 100 °C. Na viscosidade de puxamento de fibra, em $10^{5.5}$ e 10^6 poise, os sistemas não apresentaram picos de cristalização, o que nos permitiu fazer o puxamento das fibras dopadas com terras raras com sucesso.

O alto valor de índice de refração apresentado, 2.2, indica um material óptico não linear importante para aplicações em dispositivos ópticos de chaveamento. Os espectros de fotoluminescência mostraram uma largura de banda de 100 nm, muito mais larga que as de sílica dopada com Er, que têm 30 nm. A alta solubilidade das terras raras nos sistemas vítreos permitiu-nos dopá-los com até 70000 ppm, duas ordens maior do que a suportada pelas fibras comerciais existentes, que têm sua luminescência prejudicada pelo efeito de relaxação cruzada. O tempo de vida de decaimento ficou entre 2 e 4 ms, mostrando que nos sistemas estudados o efeito de relaxação cruzada é bem menor que na sílica. Os resultados mostraram a possibilidade de se fabricar amplificadores ópticos integrados de pequenas dimensões com altas concentrações de terras raras e 3 vezes mais canais que os amplificadores existentes.

Abstract

In this thesis we presented the synthesis of the vitreous systems, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ and $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$, in our search for materials to be used in optical devices in the communication windows of 1.3 and 1.5 μm . The samples were doped with Erbium, Praseodymium and Ytterbium, which show light emission in the wanted wavelength windows. These systems were structurally and physically characterized by X-ray diffraction techniques, Raman and density measurements. The optical characterizations of the bulk samples were made by linear refraction index, photoluminescence and photoluminescence decay lifetime measurements and UV-VIS-IR absorption spectroscopy. The thermal properties were characterized by dilatometry and viscosity measurements. These systems presented a high thermal stability, with a 100°C temperature difference between the crystallization and the softening point temperatures. The viscosity was in the range $10^{5.5}$ to 10^6 poise between these temperatures indicating the possibility to draw optical fibers, therefore we developed a capillar suction method to make the nucleus of a core-cladding optical fibers, which allowed us to successfully draw rare earth doped optical fibers.

The very high linear refraction index, 2.2, indicates a highly non linear optical material, important for ultrafast optical devices applications. The photoluminescence spectra show light emission in a 100 nm wavelength bandwidth, much larger than the 30 nm usually obtained with Er doped silica fibers. Because of the high rare earth solubility in these systems we have been able to dope our glass up to 70,000 ppm, two orders of magnitude above the usual commercial doped fibers doping levels, which are limited by the luminescence quenching due to cross relaxation effects. The photoluminescence decay lifetime in the range of 2 to 4 ms show that the cross-relaxation effects in these rare earth glass hosts is much smaller than in silica. These results show the possibility to manufacture small, integrated optical amplifiers with very high rare earth concentration with 3 times more wavelength channels than the commercially used amplifiers.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	1
ÍNDICE DAS TABELAS.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
LISTA DE SÍMBOLOS.....	8
Capítulo1 - Introdução.....	11
1.1 Introdução Histórica.....	11
1.2 Vidros de Óxido de Telúrio.....	12
1.3 Estrutura dos Vidros Teluretos.....	13
1.4 Dopagem.....	15
1.5 Sistemas Estudados.....	15
Capítulo 2 - Experimental.....	19
2.1 Introdução.....	19
2.2 Preparação das amostras.....	19
2.3 Eliminação de OH.....	21
2.4 Dopagem das amostras.....	23
2.5 Fabricação de pre-formas.....	23
2.6 Fabricação de fibras.....	25
2.7 Técnicas de Caracterização.....	26
Capítulo 3 – Resultados e Discussão.....	31
3.1 Caracterização Estrutural.....	31
3.1.1 Difração por Raios-X.....	31
3.2.2 Espectroscopia Infravermelho de Pó.....	32
3.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	35
3.2.4 Densidade.....	39
3.2.5 Índice de refração.....	41
3.3 Caracterização Térmica.....	43
3.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	43
3.3.2 Dilatometria (TMA).....	46

3.3.3 Viscosidade	48
3.4 Caracterização Óptica	50
3.4.1 Espectroscopia Infravermelho de Lâmina.....	50
3.4.2 Espectroscopia UV-Vis-IV.....	52
3.4.3 Espectroscopia de Absorção.....	54
3.4.4 Fotoluminescência.....	56
3.4.5 Medidas do tempo de vida.....	59
3.5 Fabricação de Pre-formas e Fibras.....	67
Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas.....	73
4.1 Introdução.....	74
4.2 Caracterização Estrutural	74
4.3 Caracterização Térmica.....	74
4.4 Caracterização Óptica	74
4.4 Fabricação das Amostras, Pre-formas e Fibras	75
4.5 Perspectivas Futuras	75
Apêndice A	76
A.1 O íon de Er^{3+}	76
A.2 O Processo de Relaxação Cruzada.....	77
Apêndice B.....	80
B.1 A Teoria de Judd-Ofelt	80
B.2. Cálculo de $\Xi(t, \lambda)$	83
B.3. Cálculo de A_{φ} , B_i e Ω_{λ}	86
B.3. Cálculo da distância R entre os íons de Er^{3+}	87
B.4. Cálculo da taxa de relaxação cruzada $P^{(RC)}$	88
B.5. Exemplos.....	89
5. Bibliografia	92

ÍNDICE DAS TABELAS

<i>Tabela 1 1 Comparação entre propriedades de vários vidros⁸.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 1 2 Máxima energia de fonons para vários vidros⁸.</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 2 1 Composições do sistema $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 2 2 Composições do sistema $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 2 3 Precurssores utilizados na fabricação das amostras.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3 1 Modos ativos no infravermelho do sistema TZN segundo a concentração de Na_2O.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 3 2: Modos ativos no infravermelho do sistema TZN segundo a concentração de ZnO.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 3 3 Modos ativos no infravermelho do sistema TNB segundo a concentração de Bi_2O_3.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 3 4 Modos ativos no infravermelho do sistema TNB segundo a concentração de Nb_2O_5.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 3 5 Modos ativos Raman para o sistema TZN segundo a concentração de Na_2O.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 3 6 Modos ativos Raman para o sistema TZN segundo a concentração de ZnO.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 3 7 Modos ativos Raman para o sistema TNB segundo a concentração de Bi_2O_3.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 3 8 Modos ativos Raman para o sistema TNB segundo a concentração de Nb_2O_5.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 3 9 Eventos térmicos para o sistema TZN por DTA.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 3 10 Eventos térmicos para o sistema TNB por DTA.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela B 1 Símbolos 3-j e 6-j para $l=3$ e $l'=2$.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela B 2 Integrais radiais para o íon Er^{3+}.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela B 3 $\Xi(t, \lambda)$ para o íon Er^{3+}.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela B 4 Elementos de matriz reduzida para o íon Er^{3+}.</i>	<i>88</i>
<i>Tabela B 5 Parâmetros que dependem da matriz vítrea com as unidades.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela B 6 Parâmetros obtidos na planilha do Excel, com as respectivas unidades.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela B 7 Parâmetros utilizados na simulação.....</i>	<i>89</i>

<i>Tabela B 8 Configuração de cargas utilizada na simulação.</i>	<i>90</i>
--	------------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 1 (a) estrutura do cristal α-TeO₂⁶; (b) estrutura do sistema binário TeO₂-ZnO⁶.....	1
Figura 1.2 Estruturas do óxido de Telúrio em vidros: a) TeO₄ bipirâmide trigonal; b) TeO₃₊₁, c) TeO₃, pirâmide trigonal.	15
Figura 2 1 Diagramas de região de formação vítrea delimitada pela linha : a) sistema TZN; b) sistema TNB. As regiões de formação vítrea estão delineadas em vermelho.....	19
Figura 2 2: Método 1 para eliminação de OH.....	22
Figura 2 3 Método 2 para eliminação de água.....	22
Figura 2 4 Método 1 de fabricação da pre-forma	24
Figura 2 5 Método 2 de sucção do vidro para fabricação da pre-forma.....	25
Figura 2 6 Montagem para medida de tempo de vida de amostra “bulk” dopada com Érbio.....	29
Figura 3 1 Difrátogramas para o sistema TZN, com escala arbitrária para cada curva; a) aumentando a concentração de Na₂O; b) aumentando a concentração de ZnO.	31
Figura 3 2 Difrátogramas para o sistema TNB, com escala arbitrária para cada curva; a) aumentando a concentração de Bi₂O₃; b) aumentando a concentração de Nb₂O₅.....	32
Figura 3 3 Espectros do sistema TZN, com escala arbitrária para cada curva: a) aumentando a concentração de Na₂O; b) aumentando a concentração de ZnO..	33
Figura 3 4 Espectros do sistema TNB, com escala arbitrária para cada curva: a) aumentando a concentração de Bi₂O₃; b) aumentando a concentração de Nb₂O₅.....	35
Figura 3 5: Espectros Raman do sistema TZN: a) aumentando a concentração de Na₂O; b) aumentando a concentração de ZnO. Curvas normalizadas pela banda em 750 cm⁻¹ e deslocadas verticalmente.	36
Figura 3 6 Espectros Raman do sistema TNB: a) aumentando a concentração de Bi₂O₃; b) aumentando a concentração de Nb₂O₅. Curvas normalizadas pela banda em 750 cm⁻¹ e deslocadas verticalmente.....	38
Figura 3 7 Densidade do sistema TZN pela variação de concentração: a) de Na₂O; b) de ZnO.....	40
Figura 3 8 Densidade do sistema TNB pela variação de concentração: a) de Bi₂O₃; b) de Nb₂O₅.	41
Figura 3 9 Índice de refração linear para o sistema TZN: a) segundo a concentração de Na₂O; b) segundo a concentração de ZnO.....	42
Figura 3 10 Índice de refração para o sistema TNB: a) segundo concentração de Bi₂O₃; b) segundo concentração de Nb₂O₅.	43

Figura 3 11 Termogramas :a) sistema TZN com diferentes concentrações de Na_2O ; b) sistema TNB com diferentes concentrações de Bi_2O_3	45
Figura 3 12 Curvas dilatométricas: a) sistema TZN; b) sistema TNB.	46
Figura 3 13 Eventos dilatométricos do sistema TZN: a) T_g e T_d ; b) α	47
Figura 3 14: Eventos dilatométricos do sistema TNB: a) T_g e T_d ; b) α	48
Figura 3 15 Viscosidade versus temperatura; a) sistema TZN; b) sistema TNB.	49
Figura 3 16 Viscosidade e sinal DTA das amostras mais estáveis: a) sistema TZN; b) sistema TNB.	50
Figura 3 17 Espectros de infravermelho do sistema TZN: a) segundo a concentração de Na_2O ; b) segundo a concentração de ZnO	51
Figura 3 18: Espectros de infravermelho do sistema TNB: a) segundo a concentração de Bi_2O_3 ; b) segundo a concentração de Nb_2O_5	52
Figura 3 19 Espectros de transmitância do sistema TZN: a) segundo a concentração de Na_2O ; b) segundo a concentração de ZnO	53
Figura 3 20 Espectros de transmitância do sistema TNB: a) segundo concentração de Bi_2O_3 ; b) segundo concentração de Nb_2O_5	54
Figura 3 21 Espectros de absorção: a) sistema TZN com Er^{3+} ; b) sistema TNB com Er^{3+}	55
Figura 3 22 Espectros de absorção: a) sistema TZN com $\text{Pr}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$; b) sistema TNB com Pr^{3+}	56
Figura 3 23: Fotoluminescência das amostras dopadas com Er^{3+} : a) sistema TZN; b) sistema TNB.	57
Figura 3 24: Fotoluminescência: a) sistema TZN com $\text{Pr}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$; b) sistema TNB com Pr^{3+}	58
Figura 3 25 Níveis de energia das terras raras usadas como dopantes em vidros soda-lime com geometria cúbica ³⁹ : (a) Er^{3+} , (b) Pr^{3+} e (c) Yb^{3+}	58
Figura 3 26: Tempos de descida em função da concentração inicial no nível excitado (N_1^0): (a) 7; (b) 5; (c) 3; (d) 1; (e) 0.5.	61
Figura 3 27 Sinal obtido no osciloscópio e a curva de ajuste para obtenção do tempo de subida e de descida em função da concentração.	62
Figura 3 28 Tempo de descida em função da concentração de Érbio: (a) resultados experimentais; (b) resultados teóricos.	63
Figura 3 29 Tempos de vida em função da concentração dos íons Er^{3+} implantados com 500 keV em vidro soda lime por Snoeks et al.....	67
Figura 3 30: Cascas cilíndricas do sistema TZN sem dopagem.	68
Figura 3 31: Pre-formas do sistema TZN com 5.0 %wt de Érbio.....	68
Figura 3 32: Fabricação da fibra pelo método de sucção por capilar.....	69
Figura 3 33 Região de transição (menisco) entre a fibra e a pre-forma.....	69
Figura 3 34 Curvas dilatométricas onde (a) casca e (b) núcleo	70
Figura 3 35 Termograma onde (a) casca (b) núcleo.....	71
Figura 3 36 Fotografia obtida da fibra dopada, obtida por microscópio óptico passando-se luz pela casca da fibra. Destacado pela seta está o núcleo da fibra..	72
Figura A 1 Distribuição eletrônica do elemento químico Érbio ($Z = 68$).....	76

Figura A 2 Distribuição dos spins na subcamada f do Érbio.....	77
Figura A 3 Níveis de energia do íon Er^{3+}.....	77
Figura A 4 Processo de relaxação cruzada.....	77
Figura A 5 Configuração dos íons A e B.....	78
Figura A 6 Gráfico teórico do tempo de vida efetivo τ_{ef} vs a concentração C de Er^{3+} para dois valores de k.	79
Figura B 1 Gráfico do tempo de vida efetivo τ_{ef} vs a concentração C de Er^{3+}.	90
Figura B 2 Gráfico da taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} vs a distância r entre o íon e as cargas vizinhas.	91

LISTA DE SÍMBOLOS

- n : índice de refração linear em $\lambda = 632,8$ nm
- n_d : índice de refração linear na linha d do sódio
- T_g : temperatura de transição vítrea
- T_x : temperatura de cristalização
- T_c : temperatura de pico
- T_f : temperatura de fusão
- η : viscosidade [poise]
- H_r : número de Hruby
- T_d : temperatura de amolecimento ou “softening dilatométrico”
- α : coeficiente de expansão térmica
- M : carga aplicada + massa da placa de alumina
- g : aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$)
- h : altura da amostra
- V : volume da amostra
- dh/dt : variação da altura em função do tempo
- N : população total de íons
- N_0 : população no nível fundamental
- N_1 : população final no nível excitado
- N_1^0 : população inicial no nível excitado
- σ : constante de proporcionalidade
- τ_b : tempo de bombeio
- τ_0 : tempo de vida intrínseco
- t : tempo de vida da transição
- P_{AB} : taxa de relaxação cruzada
- H_{AB} : hamiltoniano de interação coulombiana
- R : separação entre dois íons A e B
- C : concentração de íons

e : carga do elétron

ϵ : constante dielétrica

r : distância entre um íon e outra carga

$g(E)$: função densidade de estados

$\vec{S}$: momento angular de spin

$\vec{L}$: momento angular orbital total

$\vec{J}$: momento angular total

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Introdução Histórica

1.2 Vidros de Telúrio

1.3 Estrutura do Vidro Telureto

1.4 Dopagem

1.5 Sistemas estudados

Capítulo 1 - Introdução

O objetivo deste trabalho de tese foi fabricar e caracterizar dois sistemas vítreos a base de óxido de telúrio, que podem ser usados como materiais para a fabricação de dispositivos ópticos, utilizados tanto na forma de fibras como guias de onda planares. As regiões de interesse estudadas para a amplificação foram em 1.3 e 1.5 μm .

Métodos que procuravam otimizar o processo de fabricação das amostras em formato “bulk” e de fibras, bem como melhorar a sua eficiência quando fosse feita a dopagem, foram desenvolvidos durante o período de trabalho, proporcionando resultados satisfatórios.

No Capítulo 1 fazemos uma breve descrição dos aspectos históricos da fabricação de vidros, as vantagens dos vidros teluretos e, em particular, dos sistemas estudados.

No Capítulo 2 apresentamos a parte experimental envolvida na fabricação das amostras, das pre-formas e das fibras e os métodos de eliminação de íons hidroxilas das amostras. Também são descritas as técnicas de caracterização das amostras e o procedimento para a medida de tempo de vida das transições das terras raras utilizadas na dopagem.

No Capítulo 3 mostramos os resultados das caracterizações realizadas e a discussão destes resultados em relação ao objetivo do trabalho.

No Capítulo 4 mostramos as conclusões sobre o trabalho realizado e as perspectivas do projeto.

1.1 Introdução Histórica

Entre os materiais ópticos, os vidros sempre se destacaram, pois apresentam um papel extremamente importante, tanto na ciência como na tecnologia. Na antigüidade, os vidros foram usados primeiro na região da Mesopotâmia como objetos decorativos, antes de 3000 a.C.. A arte de fazer vidros era conhecida, aproximadamente em 1500 a. C., no Egito e Oriente¹.

Não é claro como surgiu a idéia de fabricar vidro à partir do resfriamento de um líquido. Segundo um conto da história romana, a descoberta do vidro ocorreu quando um grupo de pescadores fenícios fizeram uma fogueira em uma praia, usando blocos de soda (carbonato de sódio), que eles levavam no navio, para servir como suporte. Depois, quando a soda derreteu junto com a areia, eles observaram um líquido transparente que resfriado endureceu.

Este conto está historicamente errado, pois os fenícios aprenderam as técnicas de fazer vidros com os egípcios e mesopotâmicos, mas confirma os constituintes de um vidro à base de sílica.

A importância do vidro como material óptico, no moderno significado deste termo, veio certamente com Galileu Galilei, no começo do século XVII, quando, para fabricar seus telescópios, ele tinha muito cuidado na seleção de vidros com alta transparência e homogeneidade, e também aperfeiçoando técnicas e ferramentas para o

polimento das lentes. Desde então, o progresso na manufatura de vidros tem sido contínuo, porém lento.

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

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

Alguns materiais quando na forma vítrea apresentam, além das propriedades lineares, outras não lineares associadas com a intensidade da luz incidente. Estas propriedades não lineares adicionadas às lineares e também às mecânicas dos vidros, têm mostrado que eles podem ser empregados na fabricação de dispositivos ópticos com excelentes qualidades.

Os vidros teluretos começaram a ser estudados por Stanworth² na década de 50 e com o aumento do interesse nos vidros para lasers e dispositivos ópticos, as pesquisas neste sistema vítreo, vêm se desenvolvendo cada vez mais nesta área.

1.2 Vidros de Óxido de Telúrio

Os vidros teluretos têm sido estudados por vários pesquisadores e aparecem como muito promissores para comunicações ópticas. Na década de 70 já se estudou lasers de sistemas com telúrio, Nd e outras terras raras, como mostram algumas patentes^{3,4}. Sistemas binários e ternários envolvendo óxido de telúrio, como os que combinam alcalinos, MoO_3 , TiO_2 , PbO , foram estudados visando-se a fabricação de novos materiais^{5,6,7}. Eles apresentam diversas propriedades para aplicação como dispositivos ópticos. Têm uma região de transmissão larga, boa estabilidade vítrea e resistência à corrosão, altos índices de refração linear e não linear. Alta solubilidade com relação à dopagem com íons de terras raras, principalmente o Érbio e o Praseodímio. Além disso, não necessitam de atmosfera especial para a produção da fase vítrea possuindo baixa temperatura de transição vítrea, o que facilita a sua fabricação na forma de fibra. Nas tabelas 1.1 e 1.2 abaixo mostramos de maneira comparativa os vidros teluretos e os outros tipos de vidros estudados ultimamente⁸.

As tabelas 1.1 e 1.2 mostram bem as qualidades dos vidros teluretos em relação aos demais. Os índices de refração linear e não linear só são menores que os dos vidros chalcogenetos, mas estes sistemas apresentam a desvantagem de necessitar de atmosfera especial para fusão e têm região de formação vítrea bem restrita. A maior energia de fonons e o valor da constante dielétrica são importantes na dopagem do material. Convém ressaltar que a energia de fonons que está ligada à emissão não radiativa, produz perdas de energia do material. A constante dielétrica é importante porque dela depende a taxa de relaxação cruzada do íon dopante. Como a taxa de relaxação é inversamente proporcional à constante dielétrica, o alto valor desta constante para os vidros teluretos em comparação

com o valor para os vidros silicatos, mostra sua superioridade na quantidade de dopante que pode ser utilizada.

Propriedade	Teluretos	Silica	Fluoretos	Chalcogenetos
Propriedades ópticas				
índice de refração (n_d) (589.9 nm)	1.8 - 2.3	1.46	1.5	2.83
número de Abbe (v)	10 - 20	80	60 - 110	
índice de refr. não linear (n_2 , m^2/W)	2.5×10^{-19}	10^{-20}	10^{-21}	alto
janela de transmissão (μm)	0.4 - 5.0	0.2 - 2.5	0.2 - 7.0	0.8 - 16
energia de fonon mais alta (cm^{-1})	800	1000	500	300
compr. de onda fluorescente mais longo (μm) em vidros dopados	2.8	2.2	4.4	7.4
gap (eV)	≈ 3	≈ 10		1 - 3
Propriedades físicas				
transição vítrea (T_g , °C)	300	1000	300	300
expansão térmica (10^{-7} °C)	120 - 170	5	150	140
densidade (g/cm^3)	5.5	2.2	5.0	4.51
constante dielétrica (ϵ)	13 - 35	4.0		
atenuação (dB/km)	0.02 (1.9 μm)	0.2 (1.5 μm)	15-25 (1.5- 2.75 μm)	0.4 (6.5 μm)
ligação	covalente- ionica	ionica- covalente	ionica	covalente
solubilidade em água	$< 10^{-2}$	$< 10^{-3}$	solúvel	$< 10^{-4}$

Tabela 1 1 Comparação entre propriedades de vários vidros⁸

Vidros	λ_0 (cm^{-1})
borato	1350-1480
fosfato	1100-1350
silicato	1000-1100
germanato	800-975
telureto	600-850
fluoreto	500-600
chalcogeneto	200-300
LaBr ₃	175

Tabela 1 2 Máxima energia de fonons para vários vidros⁸.

1.3 Estrutura dos Vidros Teluretos

Muitas propriedades dos vidros teluretos são explicadas através da análise da estrutura da rede vítrea. Para esta análise, têm-se como referência a estrutura do cristal α -TeO₂. Segundo Neov et al⁶, o cristal α -TeO₂ é formado basicamente por TeO₄ na forma de bipirâmides trigonais, como vemos na figura 1.1a. Ainda segundo este mesmo autor, os elementos modificadores de rede, como no caso dos alcalinos terrosos, entrariam a partir da região quimicamente mais ativa do cristal (onde estão os “lone pairs”), quebrando as ligações entre as bipirâmides, deixando o óxido de telúrio na forma TeO₃, pirâmide trigonal. Com isto, a rede se tornaria mais aberta. No estudo do sistema binário TeO₂-ZnO, Neov⁶ mostra que o Zinco entraria na rede e se ligaria entre as bipirâmides na

forma octaedral, como vemos na figura 1.1b. A forma octaedral do óxido de zinco anula, de certo modo, o fato da rede do TeO_2 ficar mais aberta, pois esta forma também é muito empacotada, como o TeO_4 . Como foi confirmado pelos nossos estudos de espectroscopia Raman e densidade, este fato realmente acontece.

Na análise da adição de elementos alcalinos, Neov et al.⁹, falha ao afirmar que estes elementos entrariam na rede, rompendo as bipirâmides, deixando o TeO_2 na forma tetraedral e criando oxigenios não ligados (non-bridgin). Na análise feita por XPS de sistemas TeO_2 -alcalinos¹⁰, não foram encontrados O não-ligados (non-bridging), o que não confirma a afirmação de Neov.

O que pode-se afirmar com relação a estrutura da rede de sistemas vítreos contendo TeO_2 ¹¹, é que a adição de outros elementos é feita a partir da região quimicamente mais ativa da rede e rompe as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 , na forma pirâmide trigonal, como vemos na figura 1.2. Com isto, já temos efeitos na densidade e no índice de refração, que diminuem. Porém a diminuição pode ser menor ou maior, dependendo do peso atômico, estrutura ou polarizabilidade do elemento que está sendo adicionado. Estas propriedades foram observadas nos sistemas estudados, como será melhor discutido no capítulo 3.

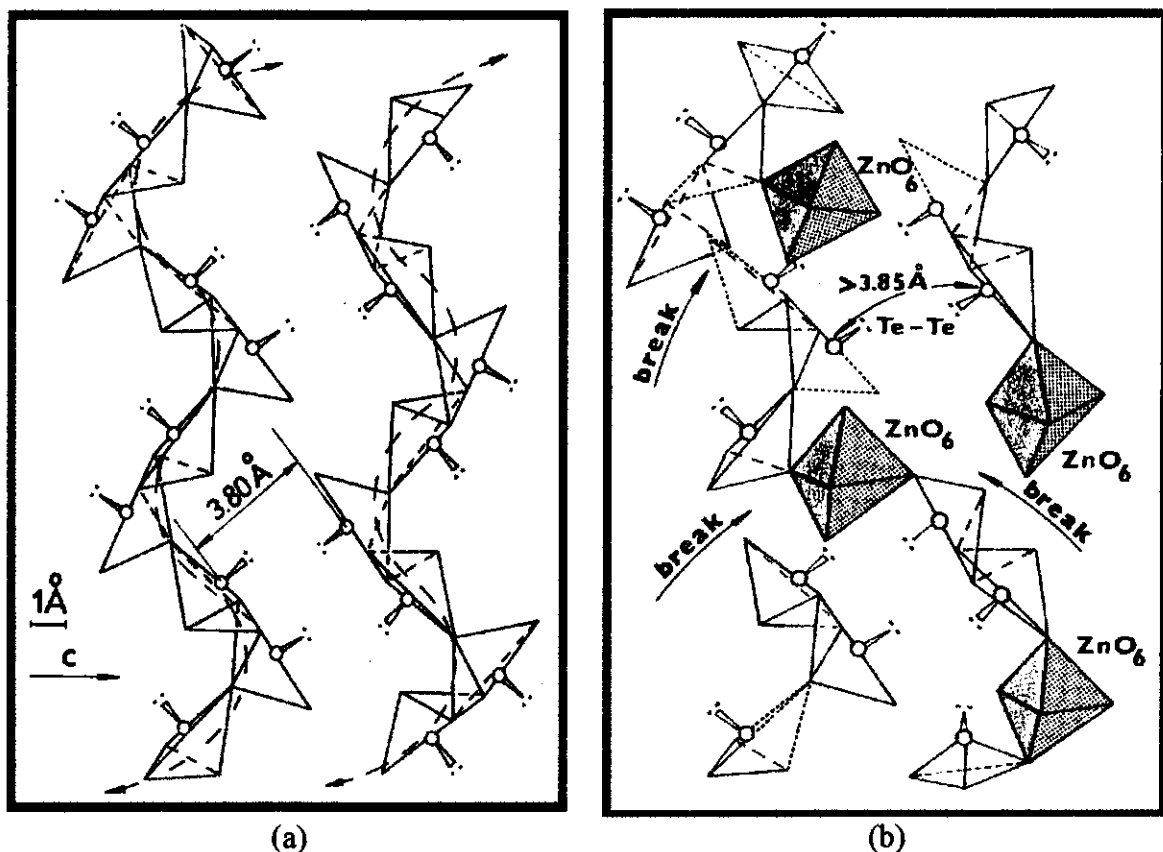


Figura 1.1 (a) estrutura do cristal $\alpha\text{-TeO}_2$ ⁶; (b) estrutura do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ ⁶

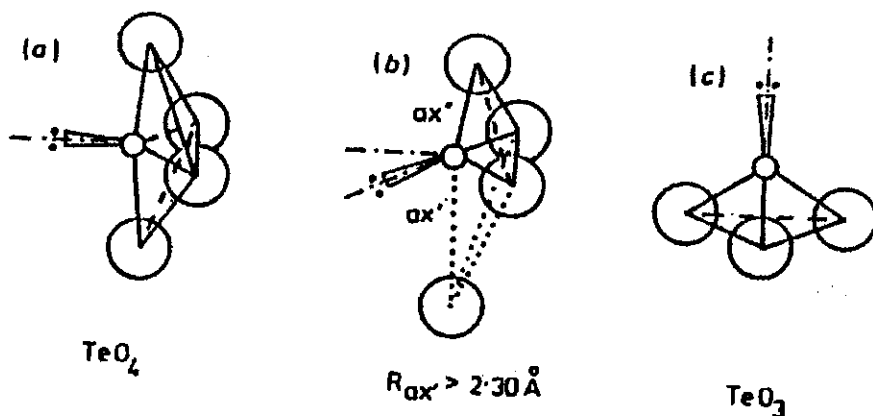


Figura 1.2 Estruturas do óxido de Telúrio em vidros: a) TeO_4 bipirâmide trigonal; b) TeO_{3+1} ; c) TeO_3 , pirâmide trigonal¹².

1.4 Dopagem

A dopagem de vidros com íons de terras raras é utilizada visando a fabricação de dispositivos para amplificação de sinal. Para tornar os circuitos de telecomunicações totalmente ópticos, retirando os dispositivos eletrônicos que necessitam de conversão do sinal, ocasionando perdas, buscaram-se materiais que possam ser dopados com íons de terras raras que emitem em 1.5 e 1.3 μm . Para o caso da amplificação em 1.5 μm , a terra rara utilizada é o Érbio; para 1.3 μm , utiliza-se o Praseodímio, muitas vezes co-dopado com Itérbio.

Vários trabalhos têm sido feitos que mostram a vantagem dos vidros teluretos na dopagem com terras raras^{13, 14, 15}. Para a emissão na região de interesse, muitos fatores influenciam. Segundo Judd¹⁶ e Ofelt¹⁷, o material que está servindo como hospedeiro é um fator importante. Neste aspecto os vidros teluretos apresentam muitas vantagens em relação à sílica. Eles possuem constante dielétrica com valor muito mais alto, o que diminui a taxa de relaxação cruzada, estrutura mais aberta, que permite melhor arranjo dos íons de terras raras, e energia de fonons mais baixa que a da sílica, o que torna possível a dopagem com Pr^{+3} sem que haja perda da energia por emissão não radiativa¹⁸.

1.5 Sistemas Estudados

Em vista de todas estas propriedades dos vidros teluretos, neste trabalho de tese nos concentramos no estudo de dois sistemas à base de óxido de telúrio. São eles: $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN) e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (TNB). O primeiro deles já aparece em vários trabalhos na literatura como um importante material na fabricação de dispositivos. O segundo já não foi tão explorado assim e apenas encontramos na literatura alguns resultados sobre diagrama de fase mostrando somente a região de formação vítrea.

A escolha por óxidos é devida a estudos¹⁹ que mostraram que eles possuem uma larga faixa de formação vítrea, e índices de refração linear e não linear altos. Sabe-se que a adição de Na_2O e Bi_2O_3 melhoram a estabilidade do vidro⁵, e que a adição de ZnO e Nb_2O_5 aumentam o índice de refração linear⁶. Isto nos levou a fazer os estudo dos dois sistemas separadamente, variando suas composições, para definir a influência de cada elemento na matriz vítrea.

O objetivo final será o de fabricar fibras de vidros dopados com terras raras. Isto se deve ao fato que fibras ópticas dopadas com Érbio têm apresentado grandes potencialidades para serem utilizadas como amplificadores ópticos (EDFA), como fibras lasers e fontes de luz com grande largura de banda para trabalharem na região das telecomunicações ópticas, principalmente em 1500 nm. Vários sistemas vítreos foram pesquisados como íons Er^{3+} em “hosts” objetivando realizar operações com alta eficiência e grande largura de banda. Recentemente, amplificadores ópticos planares de vidros fosfatos dopados com Er^{3+} e co-dopados com íons Yb^{3+} , e fibras fluoradas dopadas com Er^{3+} foram fabricadas com objetivos de se estudar suas características de amplificação óptica^{20,21}. Ressalta-se que os vidros fosfatos podem ser dopados com altas concentrações (2.5%) dos íons Er^{3+} sem produzirem o que se denomina de “quenching”, isto é a interação entre dois íons, tornando possível a fabricação de amplificadores planares com comprimentos extremamente curtos, da ordem de 10 mm. Por sua vez, vidros fluorados dopados com íons Er^{3+} na forma de amplificadores ópticos à fibra óptica foram capazes de eliminar o que se denomina de “flateness” ou ganho plano sobre uma ampla largura de banda em 1530-1560 nm. Entretanto, nenhum sistema vítreo dopado com íons de Er^{3+} foi registrado na literatura com a capacidade adicional de suportar grandes concentrações de íons de terras raras podendo realizar operações com ampla largura de banda.

É extremamente importante aumentar a largura de banda dos amplificadores ópticos dopados com íons Er^{3+} , com objetivos de aumentar a capacidade de transmissão dos sistemas WDM na banda de 1500 nm²². Por isso, a largura de banda dos amplificadores (EDFA) é esperada ser cada vez mais larga devido ao crescente aumento da capacidade de transmissão WDM dos modernos sistemas de comunicações ópticas.

Um fato altamente promissor ocorreu no início do ano de 1997, quando pesquisadores japoneses^{23,24} conseguiram fabricar amplificadores ópticos com grande largura de banda baseados exatamente nos vidros objeto deste trabalho de tese. A vantagem deste sistema vítreo no campo dos amplificadores ópticos na janela de 1500 nm é que a largura de banda pode ser facilmente alargada a um comprimento de onda maior do que se pode realizar com qualquer sistema vítreo conhecido. Com isto, a capacidade de transmissão dos modernos sistemas WDM sofrerão um drástico aumento com o advento dos EDFA baseados em nosso sistema vítreo à base de óxido de telúrio ou TeO_2 .

Em vista de todos estes fatos, resolvemos estudar por completo nossos sistemas vítreos dopados com íons Er^{3+} e realizar sua completa caracterização, principalmente no que tange as medidas de tempo de vida e fabricação de fibras ópticas de baixo custo e eficiência.

Para a caracterização do sistemas diversas técnicas foram utilizadas. Difração de raios-X, espectroscopia Raman, infravermelho e UV-Vis-IV, densimetria e dilatação

térmica são algumas das técnicas que foram utilizadas para a caracterização estrutural e térmica dos sistemas. Após a obtenção destes resultados, a composição mais estável dos sistemas foi escolhida para a dopagem com Érbio e Praseodímio e para o puxamento de fibra. Com a caracterização óptica das amostras dopadas, através de espectroscopia de absorção, fotoluminescência e medidas de tempo de vida, ficou comprovada a utilidade de tais sistemas em telecomunicações ópticas, e então foi desenvolvido um método para a fabricação da preforma e da fibra, finalizando o trabalho proposto.

Capítulo 2 - Experimental

2.1 Introdução

2.2 Preparação das amostras

2.3 Eliminação de OH⁻

2.4 Dopagem das amostras

2.5 Fabricação da preforma

2.6 Fabricação da fibra

2.7 Técnicas de Caracterização

Capítulo 2 - Experimental

2.1 Introdução

A parte experimental deste trabalho de tese consiste da fabricação das amostras em “bulk”, eliminação de íons hidroxilas (OH), com objetivos de aumentar a transmissão na região de operação das comunicações ópticas, ou seja na região de 1300 a 1500 nm, dopagem dos sistemas com íons de terras raras, mais importantes para estas duas janelas, como Er_2O_3 , Pr_2O_3 e Yb_2O_3 após a verificação da composição que apresentava melhor estabilidade vítrea, fabricação de pre-formas e fibras ópticas das amostras dopadas. Neste capítulo apresentaremos os métodos utilizados nas fabricações, as composições preparadas e as técnicas de caracterização utilizadas.

As composições foram escolhidas de maneira a situarem dentro da região de formação vítrea dos sistemas, mostrada nas figuras 2.1 a e b.

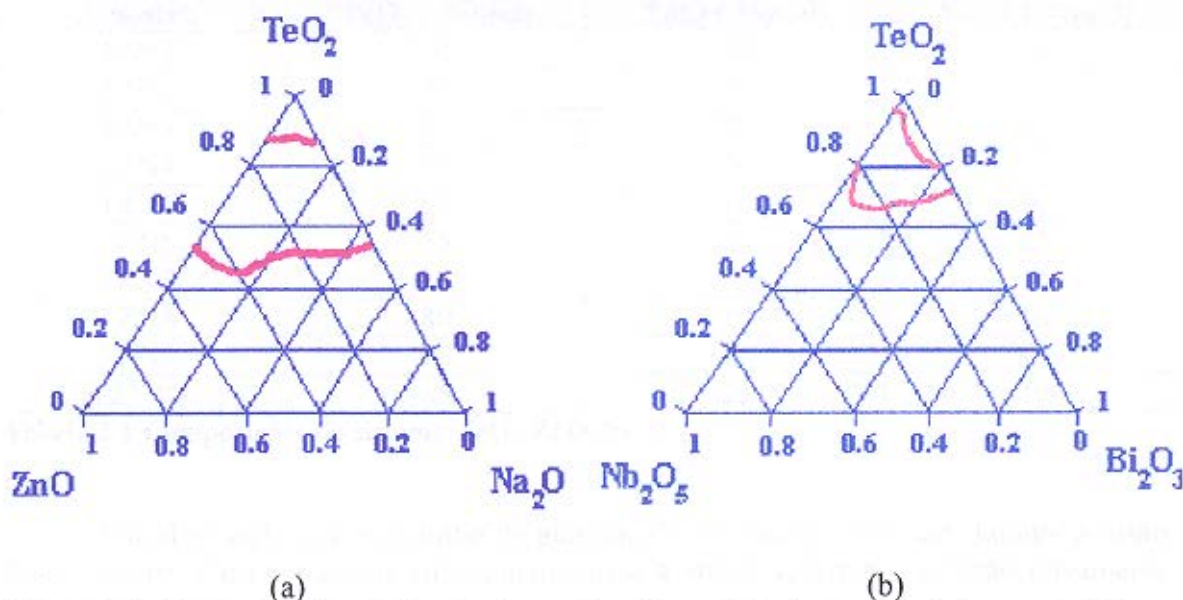


Figura 2.1 Diagramas de região de formação vítrea delimitada pela linha : a) sistema TeO_2 - ZnO - Na_2O ²⁵; b) sistema TeO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 ²⁶. As regiões de formação vítrea estão delineadas em vermelho

2.2 Preparação das amostras

Sistema TZN

Para este sistema, amostras na forma de pó, com granulometria específica segundo fornecedor (precursores ilustrados na tabela 2.3) e composição especificada na tabela 2.1, foram colocadas em cadinhos de alumina e levadas a um forno de resistência que foi aquecido da temperatura ambiente até 800 °C é deixado para fusão nesta temperatura por duas horas. Foi realizado o vazamento em moldes de aço inoxidável e então a amostra foi levada a uma mufla previamente aquecida a 210 °C por duas horas para reduzir tensões, e então, no interior da mufla, resfriado até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as amostras foram preparadas no formato de lâminas e pó (64 µm) de acordo com as necessidades das caracterizações.

Na tabela 2.1 temos as composições utilizadas, sendo que procurou-se sempre manter um dos constituintes fixos e variou-se os outros dois.

Amostra	TeO ₂ (%mol)	ZnO (%mol)	Na ₂ O (%mol)
TZN1	72	28	0
TZN2	75	20	5
TZN3	70	20	10
TZN4	65	20	15
TZN5	60	20	20
TZN6	55	20	25
TZN7	86	0	14
TZN8	80	10	10
TZN9	75	15	10
TZN10	65	25	10

Tabela 2 1 Composições do sistema TeO₂-ZnO-Na₂O

Foi observado que o cadinho de alumina foi levemente corroído durante a fusão deste sistema. Para evitar que isto contaminasse a amostra, fizemos a fusão novamente utilizando um cadinho de ouro.

Sistema TNB

Para este sistema, utilizamos a temperatura de 850 °C por 20 minutos para a fusão em forno de resistência e cadinhos de alumina. Uma mufla foi previamente aquecida a 300 °C, e a amostra, que foi vazada em moldes de aço inoxidável, e colocada para reduzir as tensões internas. Após resfriar até a temperatura ambiente no interior da mufla, a amostra foi preparada para as caracterizações.

Na tabela 2.2 temos as composições utilizadas, inicialmente fixando o Nióbio e depois o Bismuto.

Amostra	TeO ₂ (%mol)	Nb ₂ O ₅ (%mol)	Bi ₂ O ₃ (%mol)
TNB1	85.31	11.04	3.65
TNB2	83.31	11.04	5.65
TNB3	80.31	11.04	8.65
TNB4	77.31	11.04	11.65
TNB5	75.31	11.04	13.65
TNB6	73.31	11.04	15.65
TNB7	83.31	8.04	8.65
TNB8	77.31	14.04	8.65
TNB9	75.31	16.04	8.65

Tabela 2 2 Composições do sistema TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃

Os precursores utilizados na fabricação das amostras foram o de máxima pureza possível, como vemos na tabela 2.3.

Precursores	Fabricante	Pureza
TeO ₂	CERAC	99.999%
Nb ₂ O ₅	CBMM	99.999%
Bi ₂ O ₃	Aldrich	99.9995%
ZnO	Alfa Aesar	99.99%
Na ₂ O	Merck	99.9999%
Er ₂ O ₃	Aldrich	99.999%
Pr ₂ O ₃	Aldrich	99.999%
Yb ₂ O ₃	Cerac	99.99%

Tabela 2 3 Precursores utilizados na fabricação das amostras

2.3 Eliminação de OH⁻

Após as medidas de infravermelho de lâminas, notamos a presença de bandas em 3200 nm, provocadas pela presença de íons OH⁻ nas amostras. Este íon pode causar “quenching” na amostra dopada, fazendo com que haja perdas da eficiência quântica devido ao fenômeno de transferência de energia, portanto é de extrema importância serem eliminados. Sendo assim, desenvolvemos um método para retirada dos íons hidroxilas durante a fusão das amostras.

Método 1: Este método utilizado para retirar hidroxilas das amostras consiste de passar uma atmosfera de O₂ a 2.5 l/min através de Tetracloreto de Carbono (CCl₄), aquecido a 120 °C. A função do CCl₄ é servir como fonte de cloro, que ao ser borbulhado no vidro líquido, tem sua estrutura quebrada, reagindo com os íons de OH⁻, transformado-se em HCl e sendo eliminado na evaporação. O Oxigênio é passado durante o tempo de fusão

normal dos sistemas, sem haver mudança na temperatura e tempo de fusão destes. O esquema experimental pode ser visto na figura 2.1.

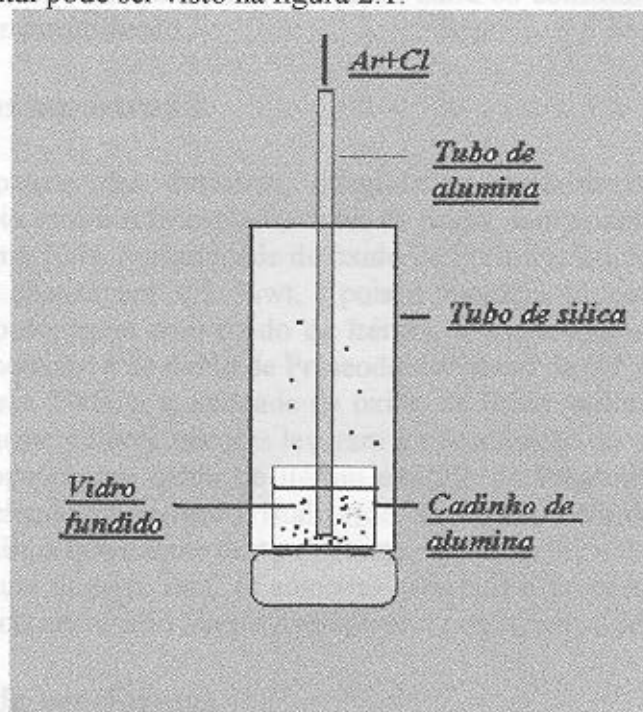


Figura 2 2: Método 1 para eliminação de OH^- .

Método 2: O método 2 consiste em colocar a amostra ainda em pó dentro de um recipiente de vidro de sílica, fazendo-se vácuo durante 2 horas a temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e depois seguindo o processo normal de fusão, com o aumento da temperatura e posterior vazamento dos sistemas. Com isso eliminamos a água das amostras, melhorando a sua qualidade óptica. Na figura 2.2 apresentamos o sistema deste método para eliminação de água.



Figura 2 3 Método 2 para eliminação de água

Os dois métodos atingiram o objetivo desejado, porém o segundo, por ser bem mais simples e não envolver uma possível reação entre os constituintes do sistema e os gases usados, foi o mais utilizado.

2.4 Dopagem das amostras

Para a dopagem das amostras, quantidades variáveis de óxido de Érbio, Praseodímio e Itérbio foram acrescentadas antes da fusão, com as amostras ainda em pó.

Para o sistema TZN, a quantidade de óxido de Érbio variou de 0.2 a 7.0% wt, a de Praseodímio ficou apenas em 0.5 %wt, pois a amostra já começou a apresentar cristalização. Na co-dopagem com óxido de Itérbio, a quantidade deste elemento ficou fixa em 5.0 %wt, enquanto a de óxido de Praseodímio variou de 0.1 a 1.0 %wt.

Para o sistema TNB, a quantidade de óxido de Érbio variou de 0.1 a 1.5 %wt, sem haver cristalização; valores maiores levaram à cristalização da amostra. Este sistema não pôde ser co-dopado com óxido de Itérbio e óxido de Praseodímio, pois a mínima quantidade destes elementos causou cristalização da amostra. Na dopagem apenas com óxido de Praseodímio, a quantidade deste elemento variou de 0.2 a 2.0 %wt.

Após a mistura da terra rara, as amostras sofreram o processo normal de fusão e vazamento, não sendo necessário alterar a temperatura ou o tempo de fusão.

2.5 Fabricação de pre-formas

Dois métodos de fabricação de pre-forma foram desenvolvidos neste trabalho de tese.

Método 1: Utilizamos um montagem que fez uso de uma bomba de vácuo. Após sofrer o processo de fusão, o vidro, ainda em estado líquido foi sugado através de um tubo de sílica acoplado a uma bomba de vácuo (60 TORR). A pressão a que o líquido é submetido permite obter tanto uma barra cilíndrica compacta, como uma casca cilíndrica. Na figura 2.3 vemos o processo de fabricação da pre-forma através deste método. O tubo utilizado foi de sílica.

Método 2: A inovação apresentada por este método reside no fato de existir uma razoável diferença de viscosidade entre o vidro da casca e o vidro do núcleo em uma temperatura apropriada, com o vidro do núcleo apresentando menor temperatura de softening T_d do que o da casca. Esta diferença sendo tal que o vidro do núcleo apresente viscosidade relativamente baixa (podendo estar na fase líquida) nesta determinada temperatura enquanto que o vidro da casca esteja no estado relativamente rígido a uma determinada temperatura. Para fabricar a preforma por este método, basta então termos um vidro que será a casca da fibra, e outro vidro que será o núcleo da fibra. A viscosidade e o índice de refração do vidro do núcleo devem ser menor e maior, respectivamente do que o da casca. Se o vidro da casca for um vidro na forma tubular com um capilar com diâmetro menor do que 1 mm de diâmetro em seu núcleo, e se através de uma bomba de vácuo, realizarmos processo de sucção, conseguiremos alojar o vidro do núcleo no estado fundido dentro do tubo capilar. Isto é, realizaremos processo de fabricação a temperaturas na faixa de fusão do vidro do núcleo e na temperatura em que o vidro da casca esteja na

faixa de temperatura onde a sua viscosidade esteja em torno de $10^{5.5}$ poise. O problema da diferença de expansão térmica entre o vidro do núcleo e o vidro da casca que poderia produzir tensões que podem levar a trincas e quebra da fibra, é suplantado pelo fato de que sendo o diâmetro do capilar muito fino menor do que 1 mm (ideal em torno de 300 μm), elimina este sério problema. Fizemos a sucção do vidro TZN ainda em estado líquido, através de um tubo Corning 7740 com $\alpha=32.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $T_d=820 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ponto de recozimento: $565 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $n_d=1.474$, com um capilar interno de 1mm de diâmetro. O tubo com capilar foi posicionado na vertical dentro do cadinho e a sucção foi feita na outra extremidade do tubo, a uma pressão de 60 TORR. A seguir o tubo com o vidro no interior do capilar foi levado a uma mufla para eliminar as tensões internas. Este método é mostrado na figura 2.5.



Figura 2 4 Método 1 de fabricação da pre-forma

Método 2: consistiu em puxar a fibra a partir do tubo com capilar utilizado na fabricação da pre-forma (método 2 da seção anterior). Depois de resfriado, o conjunto do tubo com capilar preenchido com o vidro de telúrio foi levado a uma torre de puxamento, onde este sofreu processo de puxamento de fibra óptica, utilizando-se a temperatura de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidade de 2.5 m/min. Com isso obtemos uma fibra com casca de vidro Corning 7740.

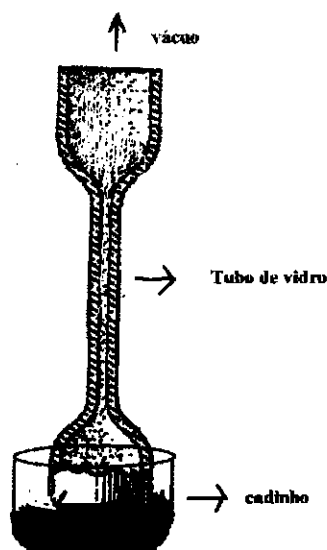


Figura 2.5 Método 2 de sucção do vidro para fabricação da pre-forma.

2.6 Fabricação de fibras

Para a fabricação de fibras ópticas, as condições necessárias e suficiente são: na temperatura onde a viscosidade alcance valor de $10^{5.5}$ não deve ocorrer presença de nenhum pico de cristalização, nos termogramas obtidos por análise térmica diferencial. Se isto ocorrer, deve-se realizar o puxamento de fibras em temperaturas acima da temperatura de cristalização. Para isto o método de fabricação de pre-formas descrito acima, é de capital importância. Devido a isto neste trabalho de tese, desenvolvemos dois métodos de produção de fibras ópticas:

Método 1: consistiu no puxamento direto da pre-forma fabricada através do método 1 descrito na seção anterior. Porém com este método, onde a temperatura de puxamento foi de $413\text{ }^{\circ}\text{C}$, tivemos problemas, pois necessita-se de recobrimento primário de silicone específico, mas este material não existe mais no comércio e acrilatos mostraram não aderirem bem na superfície da fibra óptica, e como não encontramos outro material similar para fazer o revestimento, havia sempre o problema da quebra da fibra.

Método 2: consistiu em puxar a fibra a partir do tubo com capilar utilizado na fabricação da pre-forma (método 2 da seção anterior). Depois de resfriado, o conjunto do tubo com capilar preenchido com o vidro de telúrio foi levado a uma torre de puxamento, onde este sofreu processo de puxamento de fibra óptica, utilizando-se a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidade de 2.5 m/min . Com isso obtemos uma fibra com casca de vidro Corning 7740.

2.7 Técnicas de Caracterização

Após o processo de fusão, vazamento e resfriamento das amostras, estas foram cortadas, polidas ou moídas, de acordo com a caracterização que seria feita. À seguir temos os aparelhos utilizados em cada caracterização.

2.7.1 Caracterização Estrutural

- Difração de Raios-X

Para a difração de raios-X utilizamos um Difractômetro marca Shimadzu, modelo 3XC-DA, de 30 kV e 20 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), no Instituto de Química desta Universidade. As amostras foram cortadas, e lingotes de, aproximadamente, 1.0 cm x 0.5 cm x 0.5 cm, foram moídos em almofariz de ágata e, em seguida, peneirados através de uma peneira de 0.053 mm de granulação.

- Espectroscopia Infravermelho de Pó

Para a espectroscopia infravermelho de pó, um lingote de cada amostra de, aproximadamente 0.3 cm x 1.5 cm x 0.3 cm, foi moído em almofariz de ágata e peneirado através de uma peneira de 0.053 mm de granulação, até obtermos 2.0 gramas de pó de vidro. À 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 IVTF marca Nicolet, modelo 60 SX-B, a temperatura ambiente, na faixa de 1000 a 400 cm^{-1} , no Instituto de Química desta Universidade..

- Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para a espectroscopia de espalhamento Raman, foi utilizado um pedaço não uniforme de cada amostra com tamanho 0.5 cm x 0.5 cm. As medidas foram feitas utilizando-se o método de back scattering, bombeando-se com laser de Ar na linha 514.5 nm, no Laboratório de Espectroscopia do Prof. Dr. Sanjurjo (Departamento de Eletrônica Quântica – IFGW)

- Densimetria

Para as medidas de densidade, foram utilizadas amostras de formato não uniforme e massa mínima de 1.0 g, e um Multivolume Picnometer 1305 Sample Data Sheet, com arraste de gás Hélio, a temperatura ambiente, no Instituto de Química desta Universidade..

- Índice de Refração Linear

Para estas medidas, fez-se uso do método do ângulo de Brewster, incidindo, a temperatura ambiente, um laser de He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) em amostras de 1.0 cm x 1.5 cm x 0.5 cm, polidas em ambos os lados por óxido de Cério. As medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica e Espectrofotometria do IFGW.

2.7.2 Caracterização Térmica

- Análise Térmica Diferencial

Para a caracterização pela Análise Térmica diferencial (DTA), utilizamos pedaços de cada amostra, variando-se de 10 a 30 mg, em cadinhos especiais para DTA de alumina de ultra alta pureza da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 6 °C/min. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Vítreos (Departamento de Eletrônica Quântica – IFGW).

- Dilatometria

Para as medidas dilatométricas foi usado o Thermomechanical Analyser (TMA50) marca Shimadzu, a taxa de 6 °C/min em amostras cilíndricas com diâmetros de 2.5 mm e altura de 2.0 mm. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Vítreos (Departamento de Eletrônica Quântica – IFGW).

- Viscosidade

Para a análise da viscosidade, utilizamos amostras cortadas em formato cilíndrico com 5mm de diâmetro cada. Tais cilindros foram colocados entre duas placas de alumina de formato circular cm 6mm de diâmetro, no aparelho TMA50, do Laboratório de Materiais Vítreos (Departamento de Eletrônica Quântica – IFGW).

2.7.3 Caracterização Óptica

- Espectroscopia Infravermelho de Lâmina

Para a espectroscopia infravermelho de lâmina foram utilizadas amostras de 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados com óxido de Cério. O espectrofotômetro foi o JASCO IR, faixa de 4000 a 1000 cm^{-1} , a temperatura ambiente, do Laboratório de Óptica e Espectrofotometria do IFGW.

- Espectroscopia de Transmissão e Absorção UV-Vis-IV

Para a espectroscopia de transmissão UV-Vis-IV foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer $\lambda 9$, na faixa de 300 a 3200 nm, temperatura ambiente, e amostras de tamanho 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados com óxido de Cério. Os espectros de absorção foram tirados das amostras dopadas com Érbio, Praseodímio e Itérbio do dois sistemas. Para isso utilizamos o espectrofotômetro acima, na faixa de 250 a 2500 nm, temperatura ambiente, e amostras de tamanho 1.0 cm x 1.5 cm x 0.1 cm, polidas em ambos os lados com óxido de Cério. As medidas de espectroscopia UV-Vis-IV foram realizadas no Laboratório de Óptica e Espectrofotometria do IFGW.

- Fotoluminescência

Para as medidas de luminescência foram utilizadas amostras dopadas com formato irregular e superfície polida, bombeadas com laser de Ar (sistema TZN com Érbio) em $\lambda=488$ nm e laser de He-Cd (demais amostras) em $\lambda=440$ nm, com potência de 3 mW, detetor de Ge e temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas (Departamento de Estado Sólido – Prof. Dr. Fernando Ikawa) no IFGW.

- Medida de Tempo de vida

Para a medida de tempo de vida, amostras no formato de lâminas de 1,0 x 1,5 x 0,1 cm, sofreram processo de polimento em ambos os lados com óxido de cério.

Dopagem com Er^{+3} : Para o bombeio foi utilizado um laser de Ar e $\lambda=514$ nm, um chopper, um filtro que deixava passar apenas o infravermelho, e um detetor de Ge, o sinal foi visto no osciloscópio e registrado no microcomputador através de uma placa GPIB. A frequência do chopper foi mantida em 50Hz. Na figura 2.6 ilustramos a montagem utilizada para as medidas das amostras dopadas com Érbio.

Dopagem com Pr^{+3} e Yb^{+3} : Para o bombeio foi usado um laser Nd:YAG pulsado, em $\lambda=1064$ nm, com frequência de 20 Hz e duração do pulso de 4.55 ns. O detetor foi o de Ge e o método para captação do sinal foi o mesmo.

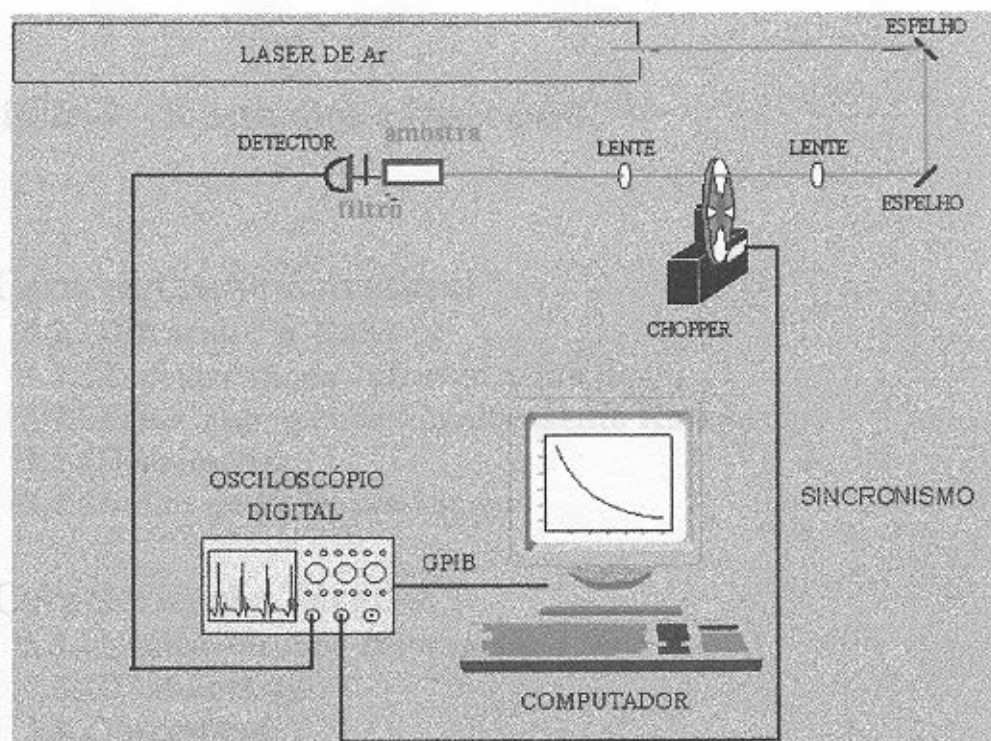


Figura 2 6 Montagem para medida de tempo de vida de amostra “bulk” dopada com Érbio

3.3 Caracterização Óptica

3.4.1 Espectroscopia Infravermelho de lâmina

Após passar pela amostra dopada, o sinal do laser é detectado e enviado ao osciloscópio, que está conectado a um computador. Podemos então obter, no computador, o gráfico de N_1 vs tempo, tanto para o caso da “descida” como para a “subida”. Através do programa Excel num ambiente Windows 95, na tela do computador, podemos facilmente simular os vínculos da equação acima e encontrar os tempos de vida das amostras dopadas com Er^{3+} . Convém lembrar que a vantagem de se utilizar o “chopper” é que obtemos um pulso quadrado, onde o valor mínimo da potência é nula (laser bloqueado) e assim obtemos diretamente o tempo de vida do primeiro estado excitado.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Estrutural

3.2.1Difração por Raios-X

3.2.2Espectroscopia Infravermelho de Pó

3.2.3Espectroscopia de Espalhamento Raman

3.2.4Densimetria

3.2.5Índice de Refração Linear

3.2 Caracterização Térmica

3.3.1Análise térmica Diferencial

3.3.2Dilatometria

3.3.3Viscosidade

3.3 Caracterização Óptica

3.4.1Espectroscopia Infravermelho de lâmina

3.4.2Espectroscopia UV-Vis-IV

3.4.3Espectroscopia de Absorção

3.4.4Fotoluminescência

3.4.5Medida de Tempo de Vida

3.4 Fabricação das Pre-formas e Fibras

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Estrutural

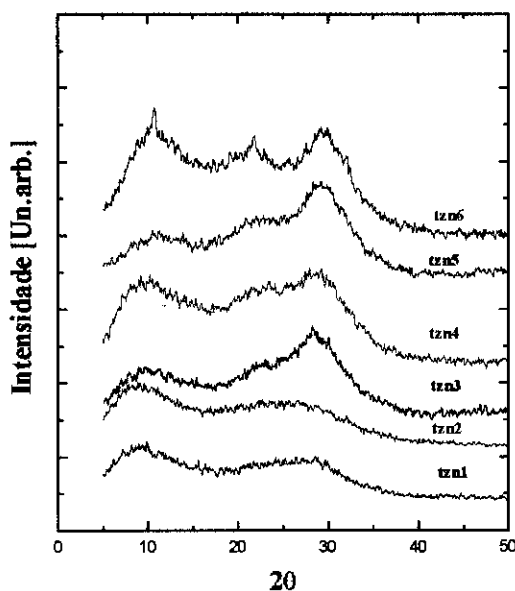
3.1.1 Difração por Raios-X

Como a característica de um sistema vítreo é não apresentar ordem à curta distância, como os cristais, não são esperados picos nos difratogramas, que indicariam a presença de fases cristalinas, mas halos característicos da presença de uma fase amorfa.

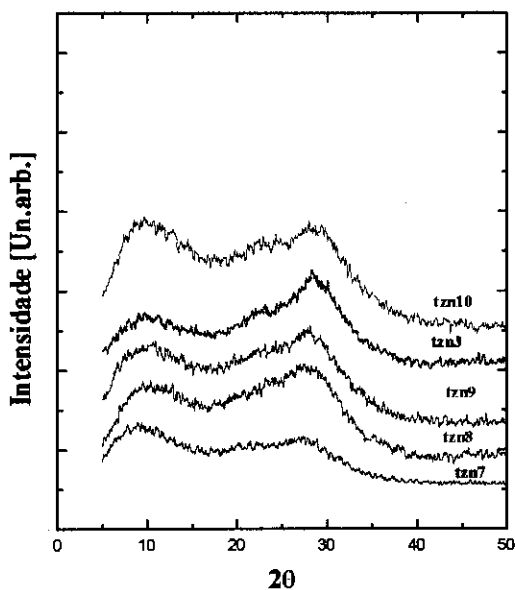
Resultados

Sistema TZN

Como podemos ver nas figuras 3.1 *a* e *b*, o sistema TZN não chegou a apresentar picos de cristalização para as composições utilizadas. Tanto para o aumento de Na_2O , como para o de ZnO , o sistema apresenta o halo em $2\theta=28^\circ$, característico da presença de fase vítreo. O halo em $2\theta=10^\circ$ é característico de sistemas vítreos teluretos, que apresentam ligações altamente covalentes, as quais provocam o aparecimento de halos extras²⁷.



(a)



(b)

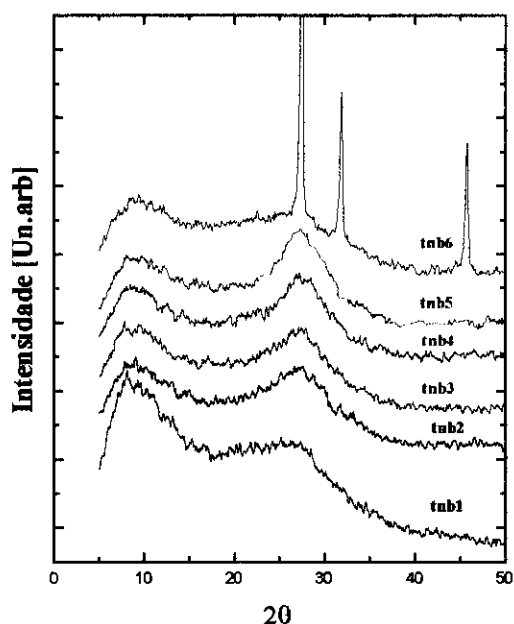
Figura 3.1 Difratogramas para o sistema TZN, com escala arbitrária para cada curva; a) aumentando a concentração de Na_2O ; b) aumentando a concentração de ZnO .

Sistema TNB

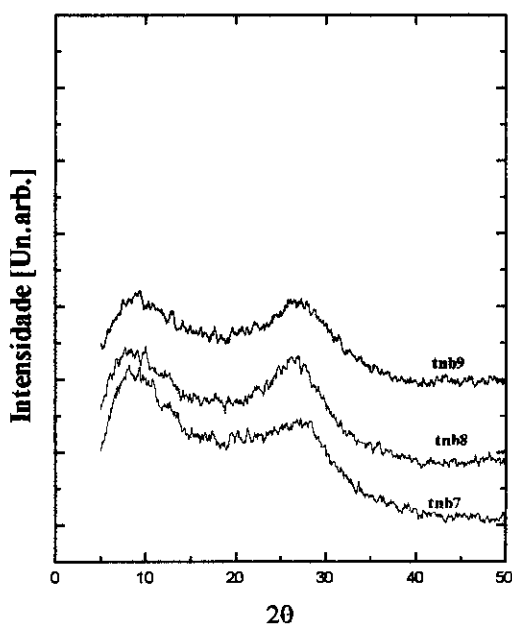
Para o sistema TNB obtivemos um caso em que o aumento da concentração de um dos constituintes do sistema causou a cristalização. Foi o que aconteceu com a amostra TNB6 com 15.65 %mol de Bi_2O_3 . Isto é comprovado com a presença de picos no difratograma, como vemos na figura 3.2a.

Os demais difratogramas presentes nas figuras 3.2 a e b não se apresentam muito diferentes daqueles do sistema TZN: há a presença dos halos em $2\theta = 25^\circ$ e 10° , indicando fase vítrea e a característica de vidros teluretos, respectivamente.

A presença dos picos de cristalização no sistema TNB, mostrou o limite aceitável de Bi_2O_3 sem haver perda da qualidade do vidro, e que estávamos trabalhando com um sistema em que o diagrama de fase é mais restrito que no caso do outro sistema.



(a)



(b)

Figura 3 2 Difratogramas para o sistema TNB, com escala arbitrária para cada curva; a) aumentando a concentração de Bi_2O_3 ; b) aumentando a concentração de Nb_2O_5 .

3.2.2 Espectroscopia Infravermelho de Pó

Através da espectroscopia infravermelho de pó foi possível verificar os tipos de estruturas do óxido de telúrio presentes e como a adição dos modificadores de rede as influencia.

Resultados

Sistema TZN

As bandas situadas em 700 cm^{-1} e 600 cm^{-1} que observamos nas figuras 3.3 *a* e *b* são características de sistemas vítreos teluretos²⁸ e aparecem em todos os espectros. A banda em 600 cm^{-1} está associada à presença na estrutura vítrea do telúrio na forma TeO_4 , ou bipirâmide trigonal. A banda em 700 cm^{-1} está associada a TeO_3 , ou pirâmide trigonal. Podemos ver que o aumento da concentração de Na_2O (figura 3.3 *a*) ou de ZnO (figura 3.3 *b*) influencia o sistema diminuindo a intensidade da banda em 600 cm^{-1} e aumentando a intensidade da banda em 700 cm^{-1} . Isto é uma indicação que a adição destes elementos provoca uma quebra de ligações entre as bipirâmides, como foi mostrado no capítulo 1, alterando as propriedades do sistema vítreo.

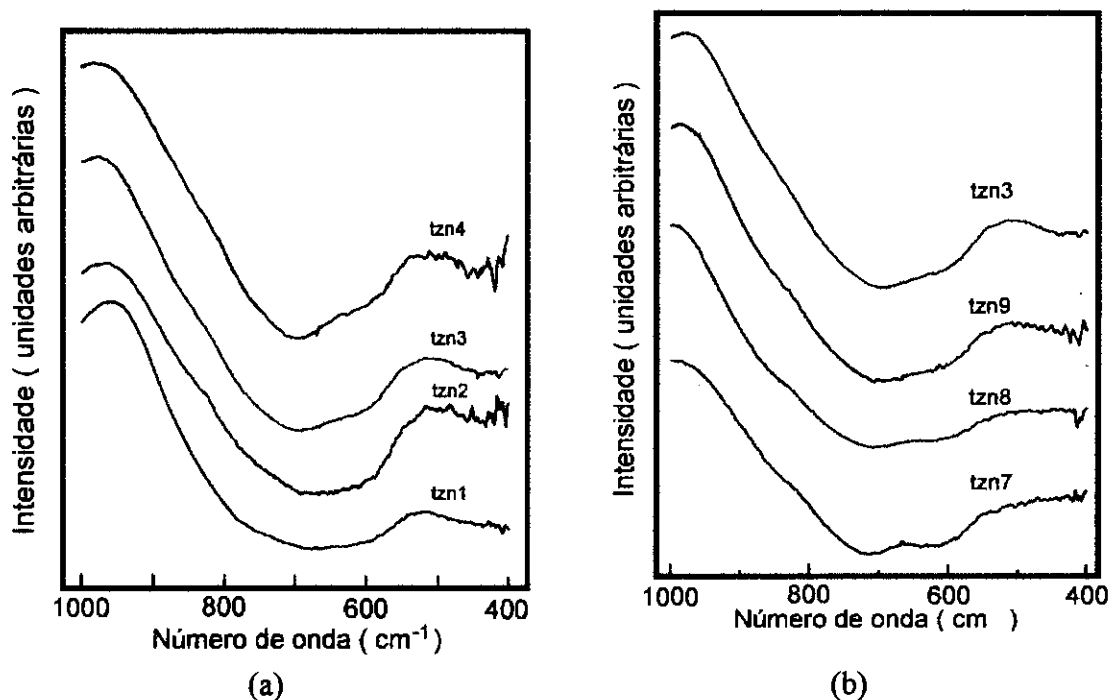


Figura 3.3 Espectros do sistema TZN, com escala arbitrária para cada curva: a) aumentando a concentração de Na_2O ; b) aumentando a concentração de ZnO

Nas tabelas 3.1 e 3.2 apresentamos a intensidade dos principais modos ativos no infravermelho que são detectáveis para o sistema TZN.

Intensidade	Concentração de Na ₂ O			
Bandas	0	5	10	15
880	om	om	om	om
700	for	for	for	for
600	for	for	for	for
450	fr	fr	fr	fr

Tabela 3 1 Modos ativos no infravermelho do sistema TZN segundo a concentração de Na₂O.

Intensidade	Concentração de ZnO			
Bandas	0	10	15	20
850	om	om	om	om
710	for	for	for	for
600	for	for	for	for
420	fr	fr	fr	fr

Tabela 3 2: Modos ativos no infravermelho do sistema TZN segundo a concentração de ZnO.

om = ombro; for = banda forte; fr = banda fraca

Sistema TNB

Nos espectros deste sistemas, nas figuras 3.4 *a* e *b*, vemos que as bandas foram deslocadas para números de onda maiores. A banda correspondente ao TeO₃ está agora em 780 cm⁻¹ e desloca-se para números de onda maiores com o aumento da concentração de Bi₂O₃ e Nb₂O₅. A banda correspondente ao TeO₄ está agora em 650 cm⁻¹, também deslocando-se para números de onda maiores com o aumento das concentrações de Bi₂O₃ e Nb₂O₅. Temos também a presença de uma banda em 900 cm⁻¹ que tem sua intensidade aumentada com o aumento concentração de Bi₂O₃ e que não se altera com o aumento da concentração de Nb₂O₅.

A intensidade das bandas em 780 e 650 cm⁻¹ praticamente não é alterada com a variação das concentrações de Bi₂O₃ e Nb₂O₅. Isto mostra que estes elementos não alteram muito as ligações entre as bipirâmides. Este fato é melhor mostrado na análise dos espectros Raman de ambos os sistemas.

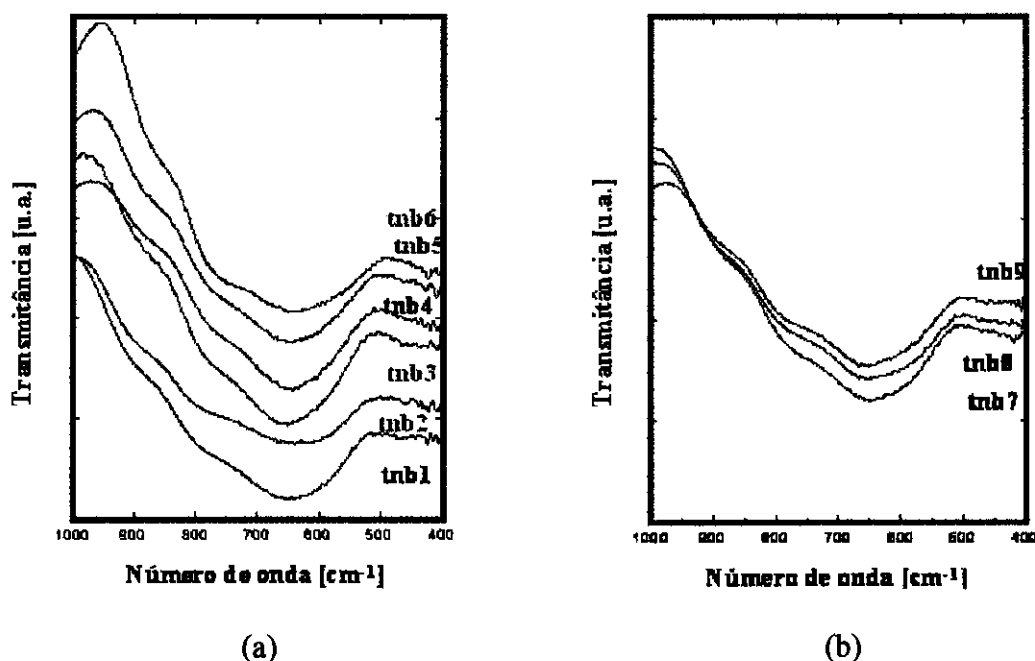


Figura 3.4 Espectros do sistema TNB, com escala arbitrária para cada curva:
a) aumentando a concentração de Bi_2O_3 ; b) aumentando a concentração de Nb_2O_5 .

Nas tabelas 3.3 e 3.4 apresentamos a intensidade dos principais modos ativos no infravermelho para o sistema TNB, segundo a concentração de Bi_2O_3 e Nb_2O_5 .

Bandas	Intensidade Concentração de Bi_2O_3					
	3.65	5.65	8.65	11.65	13.65	15.65
900	om	om	om	om	om	om
780	for	for	for	for	for	for
680	for	for	for	for	for	for
480	fr	fr	fr	fr	fr	fr

Tabela 3.3 Modos ativos no infravermelho do sistema TNB segundo a concentração de Bi_2O_3 .

Bandas	Intensidade Concentração de Nb_2O_5		
	8.04	14.04	16.04
900	om	om	om
780	for	for	for
650	for	for	for
480	fr	fr	fr

Tabela 3.4 Modos ativos no infravermelho do sistema TNB segundo a concentração de Nb_2O_5 .

om = ombro; for = banda forte; fr = banda fraca

3.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Através da espectroscopia de espalhamento Raman pode-se confirmar a presença das estruturas TeO_4 e TeO_3 e a influência dos outros elementos constituintes dos sistemas na quebra das ligações entre as bipirâmides, como foi mencionado no capítulo 1.

Resultados

Sistema TZN

Este sistema apresenta modos ativos em torno de 420 cm^{-1} , 650 cm^{-1} e 750 cm^{-1} quando variamos as concentrações de ZnO e Na_2O , como podemos ver nas figuras 3.5 a e b e nas tabelas 3.5 e 3.6.

As bandas em 750 cm^{-1} estão associadas às estruturas TeO_3 , ou pirâmide trigonal. Podemos ver pelas figuras, que a intensidade desta banda aumenta com o aumento da concentração de ZnO e Na_2O , indicando que estes elementos estão entrando na estrutura vítrea e quebrando ligações entre as bipirâmides, como no modelo de Neov. Isto porque, com o aumento destas concentrações, as bandas em 420 e 650 cm^{-1} , correspondentes a diferentes modos de vibração²⁹ do TeO_4 , ou bipirâmide trigonal, estão tendo sua intensidade diminuída.

A quebra das ligações entre as bipirâmides, levando o TeO_4 a se transformar em TeO_3 , torna a rede mais aberta. Isto influenciará a densidade e o índice de refração linear do sistema

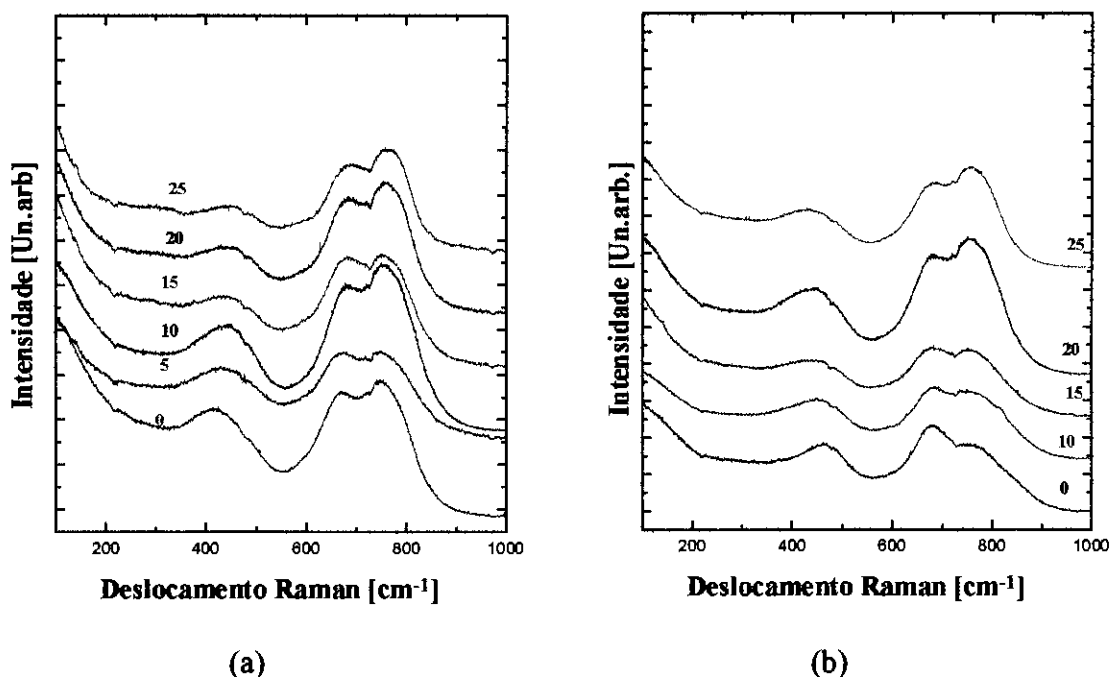


Figura 3.5: Espectros Raman do sistema TZN; a) aumentando a concentração de Na_2O ; b) aumentando a concentração de ZnO . Curvas normalizadas pela banda em 750 cm^{-1} e deslocadas verticalmente.

Modos ativos	Concentração de Na ₂ O					
Bandas	0	5	10	15	20	25
1	220	220	220	220	220	220
2	420	420	420	420	420	420
3	670	670	670	650	650	650
4	750	750	760	770	770	770

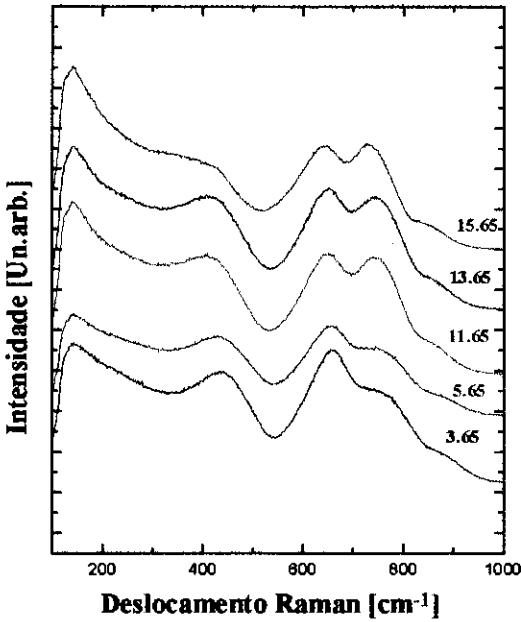
Tabela 3 5 Modos ativos Raman para o sistema TZN segundo a concentração de Na₂O

Modos ativos	Concentração de ZnO				
Bandas	0	10	15	20	25
1	220	220	220	220	220
2	420	420	420	420	420
3	670	670	670	650	650
4	770	770	760	750	750

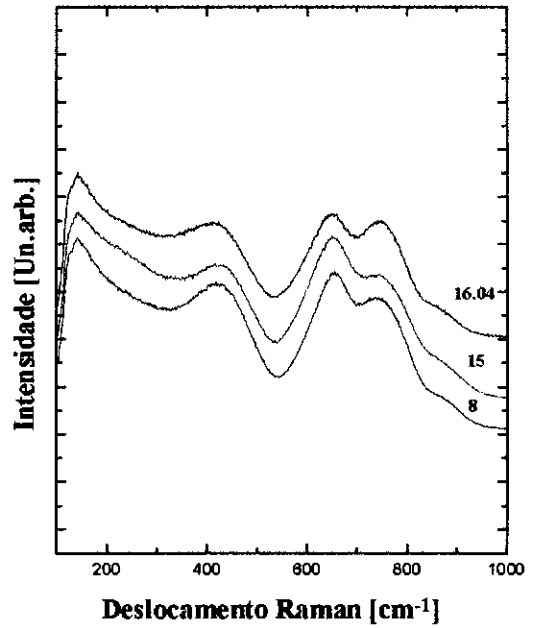
Tabela 3 6 Modos ativos Raman para o sistema TZN segundo a concentração de ZnO.

Sistema TNB

Este sistema também apresenta modos ativos em 420 cm⁻¹, 650 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹, como podemos notar nas tabelas 3.7 e 3.8 e nas figuras 3.6 *a* e *b*. Neste caso também é possível ver claramente a mudança na intensidade das bandas em 650 e 750 cm⁻¹. A diminuição da intensidade das bandas em 650m e 420 cm⁻¹ e o aumento da intensidade da banda em 750 cm⁻¹, indicam que o aumento na concentração de Bi₂O₃ e Nb₂O₅ provoca quebra das ligações entre as bipirâmides, levando a um aumento do número de estruturas TeO₃ e diminuição de estruturas TeO₄.



(a)



(b)

Figura 3 6 Espectros Raman do sistema TNB: a) aumentando a concentração de Bi_2O_3 ; b) aumentando a concentração de Nb_2O_5 . Curvas normalizadas pela banda em 750 cm^{-1} e deslocadas verticalmente.

Modos ativos		Concentração de Bi_2O_3				
Bandas		3,65	5,65	11,65	13,65	15,65
1		100	100	100	100	100
2		220	220	220	220	220
3		420	420	420	420	420
4		670	670	670	650	650
5		770	770	760	750	750
6		800	800	800	800	800

Tabela 3 7 Modos ativos Raman para o sistema TNB segundo a concentração de Bi_2O

Modos ativos	Concentração de Nb ₂ O ₅		
Bandas	8	15	16.04
1	100	100	100
2	220	220	220
3	420	420	420
4	670	670	670
5	750	770	770
6	800	800	800

Tabela 3.8 Modos ativos Raman para o sistema TNB segundo a concentração de Nb₂O₅

Através da espectroscopia de espalhamento Raman também é possível saber a maior energia de fonon. Para os dois sistemas, esta energia fica em 800 cm⁻¹, o que já era esperado para vidros que contém óxido de telúrio¹³.

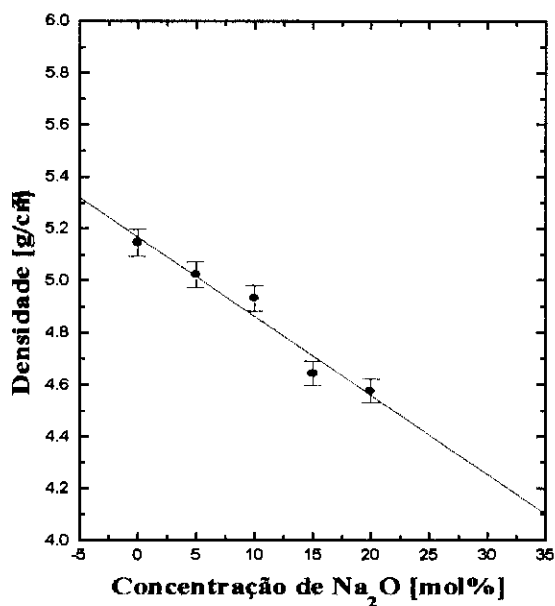
3.2.4 Densidade

Resultados

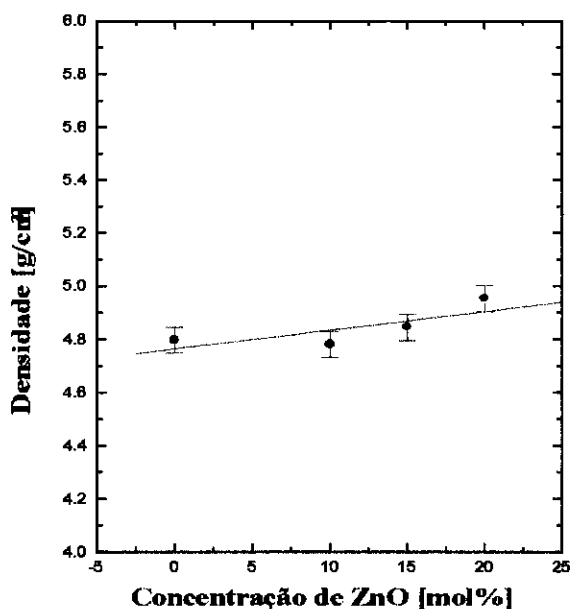
Sistema TZN

Quando variamos a concentração de Na₂O neste sistema, mantendo fixa a concentração de ZnO. Segundo o modelo de Neov, isto torna a estrutura mais aberta, como foi mostrado pelas técnicas de Raman e infravermelho, diminuindo a densidade do sistema. É o que podemos confirmar na figura 3.7 *a*.

Já o aumento da concentração de ZnO não causa tanta diferença na densidade do sistema. Apesar de também influenciar na quebra das ligações entre as bipirâmides trigonais do tipo TeO₄, transformando em pirâmides trigonais do tipo TeO₃ indica que a rede deve ser mais aberta, o Zn se infiltra na rede na forma octaedral, como foi mencionado no capítulo 1, não afetando tanto a densidade do sistema, como podemos ver na figura 3.7 *b*.



(a)



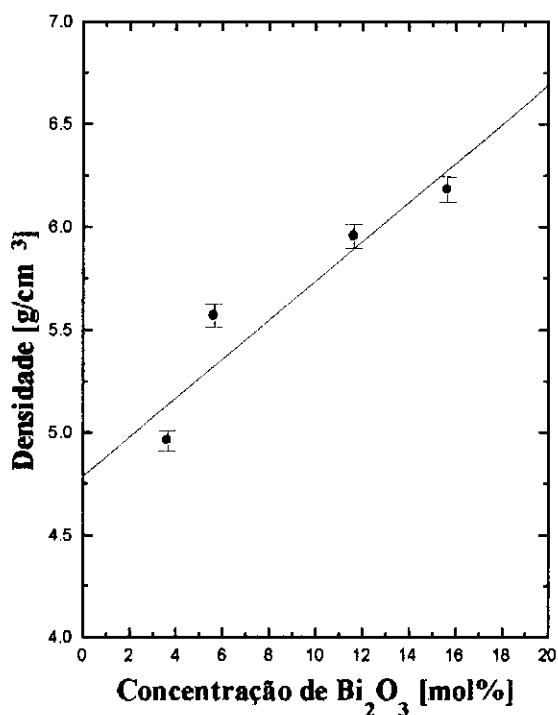
(b)

Figura 3 7 Densidade do sistema TZN pela variação de concentração: a) de Na_2O ; b) de ZnO .

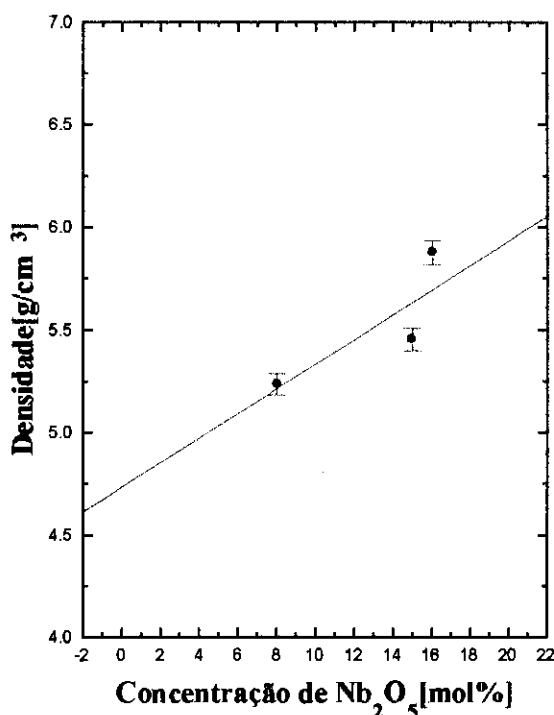
Sistema TNB

Apesar de influenciar na quebra de ligações entre as bipirâmides do tipo TeO_4 que se transforma em pirâmides trigonais do tipo TeO_3 tornando a rede vítrea mais aberta, o peso atômico do Bi é o fator que mais influencia na variação da densidade. Quando aumentamos sua concentração, estamos colocando um elemento mais “pesado” ($\text{PM:Bi}_2\text{O}_3 = 464$; $\text{PM:TeO}_2 = 159$) que o Te entre a rede e, portanto, aumentando a densidade do sistema, como mostra a figura 3.8 *a*. Outra possibilidade é que o Bi esteja atuando como formador de rede, o que é possível quando estamos trabalhando com metais pesados³¹.

Com o Nb, a situação é semelhante à do Zn para o sistema TZN. Porém, não podemos afirmar de que forma o Nb está entrando na rede. Sua adição ocasiona uma mudança mais significativa na densidade do sistema, como podemos ver na figura 3.8 *b*.



(a)



(b)

Figura 3 8 Densidade do sistema TNB pela variação de concentração: a) de Bi_2O_3 ; b) de Nb_2O_5 .

3.2.5 Índice de refração

Os efeitos da densidade e da mudança ocorrida na estrutura do sistema afetam diretamente o índice de refração linear dos sistemas.

Resultados

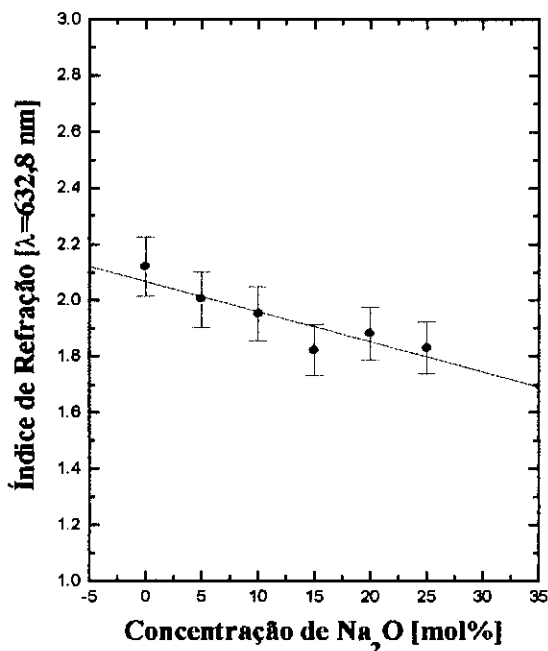
Sistema TZN

Este sistema apresentou índice de refração linear entre 1.8 e 2.1 no comprimento de onda utilizado, o que é um valor bem alto comparado com o da sílica ($n=1.4$).

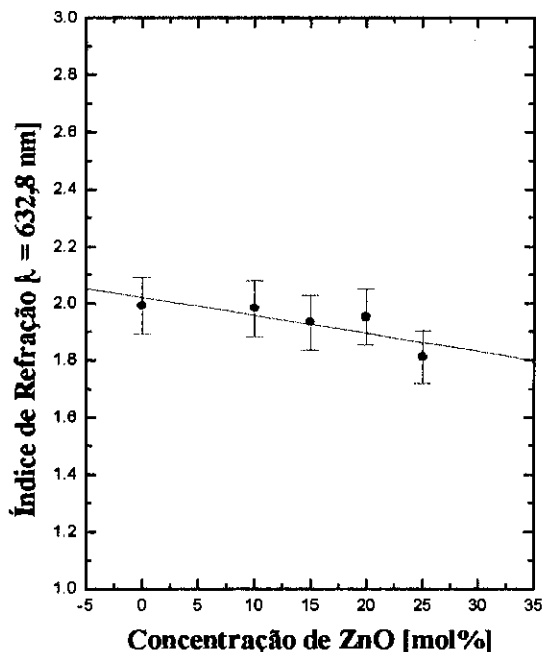
Vemos na figura 3.9 *a*, que, como esperado, o aumento da concentração de Na_2O diminui o índice de refração. Isto está ligado ao fato da densidade do sistema também diminuir com este elemento e a rede ficar mais aberta.

O aumento da concentração de ZnO não causa muita mudança no valor do índice, semelhantemente ao que aconteceu com a densidade, como podemos ver na figura 3.9 b.

Com isso, podemos confirmar a influência da estrutura nas propriedades dos sistemas vítreos.



(a)



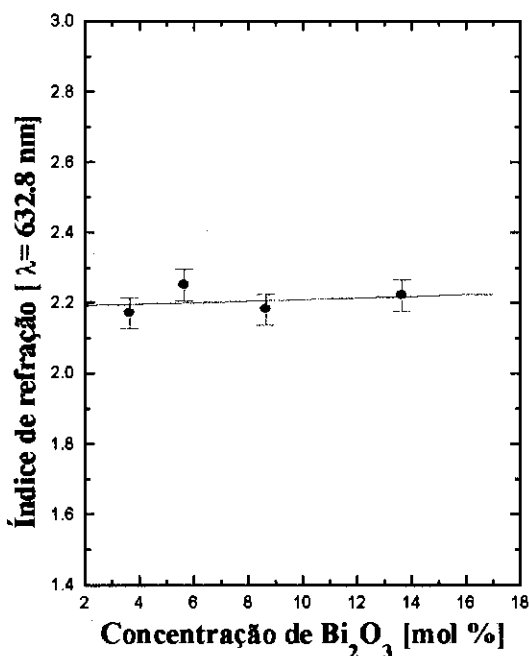
(b)

Figura 3 9 Índice de refração linear para o sistema TZN: a) segundo a concentração de Na₂O; b) segundo a concentração de ZnO.

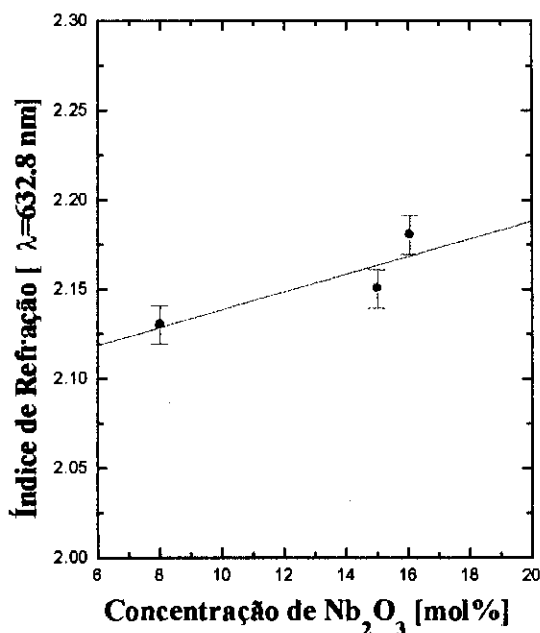
Sistema TNB

Como vemos na figura 3.10 a, o índice de refração para este sistema, com a variação da concentração de Bi₂O₃, apresenta um valor bem mais alto do que para o sistema TZN, ficando em 2.2. Como era esperado pelo resultado obtido para a densidade, o índice está aumentando com o aumento da concentração. Porém este aumento não é muito significativo.

Já com o Nióbio, a mudança no índice de refração segue o resultado esperado através da análise da densidade. Ou seja, ele está aumentando significativamente, de 2.13 para 2.18.



(a)



(b)

Figura 3 10 Índice de refração para o sistema TNB: a) segundo concentração de Bi_2O_3 ; b) segundo concentração de Nb_2O_5 .

3.3 Caracterização Térmica

3.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Obtemos com este método, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x) medida pelo método “onset”, a temperatura de pico (T_c), a temperatura de fusão (T_f).

Defini-se T_g como a temperatura onde o fluxo da estrutura vítrea pode ser observado durante tempos relativamente longos e a viscosidade é relativamente baixa ($\eta=10^{13}$ poise), isto é, a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular. Está associada ao mínimo endotérmico que surge dos aumentos de calor específico devido a alta mobilidade dos elementos estruturais do vidro.

A temperatura T_x é o início do máximo evento exotérmico do sistema, onde ocorre a cristalização.

A temperatura de fusão T_f é definida como a menor temperatura na qual a viscosidade é baixa ($\eta=10^3$ poise) onde é possível realizar o vazamento do vidro. É o último evento endotérmico do sistema.

Para determinarmos a estabilidade térmica do sistema, utilizamos parâmetros como T_x-T_g ³⁰ e número de Hruby (Hr), definido pela equação³¹:

$$Hr = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

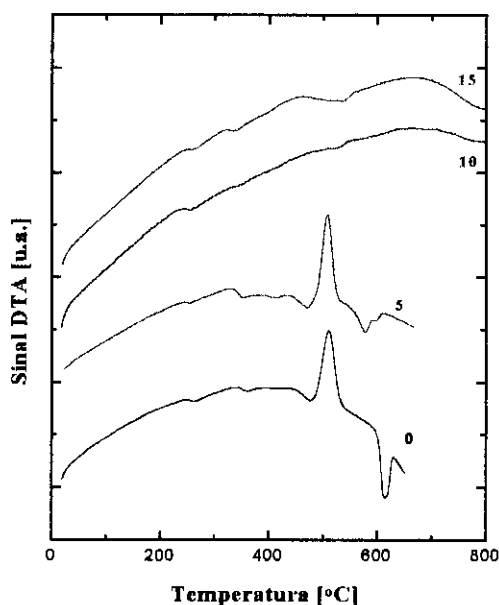
Curtos intervalos de T_x-T_g significam que o vidro contém unidades estruturais com altas tendências à cristalização; curtos intervalos de temperaturas T_f-T_x indicam que a fase cristalina formada em T_x apresenta ponto de fusão relativamente baixo e assim o fundido original apresenta baixa temperatura de “solidificação”. Esta tendência é favorável à formação vítrea. Em vista destes casos, Hruby formulou três regras clássicas:

- i) todos os vidros devem estar com T_g em estados comparáveis.
- ii) O intervalo T_x-T_g é diretamente proporcional a tendência à formação vítrea.
- iii) O intervalo T_f-T_x é indiretamente proporcional a tendência à formação vítrea.

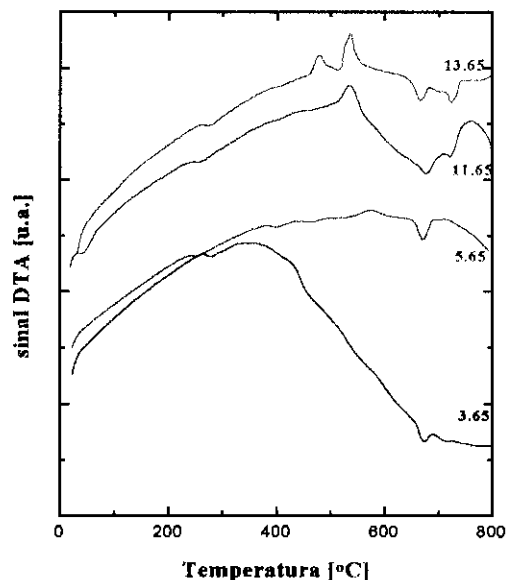
Segundo este autor, valores deste número em torno de 0,1 ou menos significam que o vidro sempre sofrerá processo de cristalização. Valores acima de 0,4 indicam vidros produzidos com facilidade sem presença de cristalização, e vidros com valores de Hr acima de 1,0 indicam que sua estrutura é polimérica com peso molecular grande^{32,33}.

Nas figuras 3.11 *a* e *b* temos os termogramas de algumas amostras dos sistemas TZN e TNB. Como podemos ver por estas figuras e pelas tabelas 3.9 e 3.10, os valores de T_g não variam muito com a mudança nas concentrações, ficando em torno de 330 °C para o sistema TZN e 390 °C para o sistema TNB.

A temperatura de fusão média ficou em torno de 650 °C para os dois sistemas, confirmando o fato de não precisarmos de temperaturas muito altas para a fabricação destes vidros.



(a)



(b)

Figura 3 11 Termogramas :a) sistema TZN com diferentes concentrações de Na_2O ; b) sistema TNB com diferentes concentrações de Bi_2O_3 .

Amostras	T_x	T_g	T_c	T_f	$T_f - T_g$	Hr
TZN1	341	478	508	599	137	1,13
TZN2	335	470	509	562	135	1,47
TZN3	325	-	-	710	-	-
TZN4	324	-	-	716	-	-

Tabela 3 9 Eventos térmicos para o sistema TZN por DTA.

Amostra	T_x (°C)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	$T_f - T_g$	Hr
TNB1	430	-	-	655	-	-
TNB2	387	539	572	655	152	1,31
TNB3	391	512	535	646	121	0,90
TNB4	395	460	476	642	65	0,36

Tabela 3 10 Eventos térmicos para o sistema TNB por DTA.

O principal objetivo da análise térmica diferencial era identificar as composições dos sistemas que apresentavam um comportamento térmico mais estável para a fabricação da fibra. Isto foi detectado nas amostras $70\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$ (TZN3) e $83.31\text{TeO}_2\text{-}11.04\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5.65\text{Bi}_2\text{O}_3$ (TNB2), onde não é possível distinguir T_x e não há

picos de cristalização. Sendo assim, o intervalo T_x-T_g é grande e o sistema apresenta estabilidade para o puxamento da fibra.

3.3.2 Dilatometria (TMA)

Por este método, obtemos a temperatura de amolecimento ou “softening point” dilatométrico (T_d), equivalente a uma viscosidade em toro de 10^{11} poise. Também obtemos o coeficiente de expansão térmica (α) para ambos os sistemas com suas diferentes concentrações.

Nas figuras 3.12 *a* e *b* temos duas curvas típicas obtidas nas medidas de dilatometria dos sistemas, onde é possível identificar T_d .

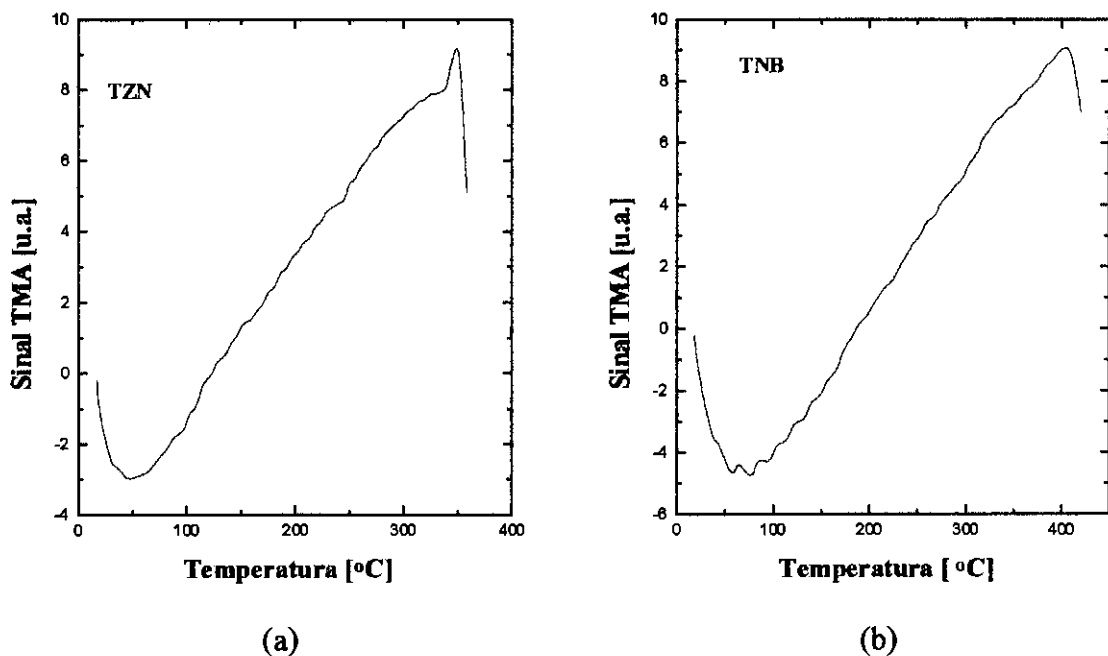


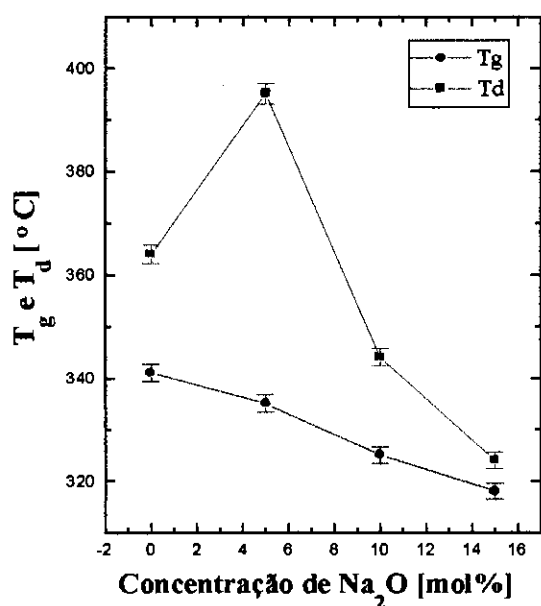
Figura 3.12 Curvas dilatométricas: a) sistema TZN; b) sistema TNB.

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

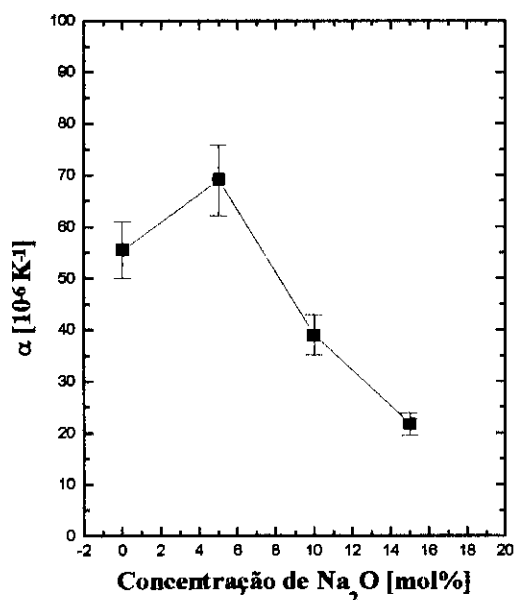
O decréscimo de T_g e T_d geralmente está associado a uma rede mais aberta, enquanto que o coeficiente de expansão térmica α está relacionado às ligações químicas, sendo que um decréscimo no seu valor significa enfraquecimento das ligações.

Nas figuras 3.13 *a* e *b* mostramos, respectivamente, o comportamento de T_g com T_d e α para o sistema TZN para diferentes concentrações de Na_2O . Exceto para a concentração de 5 %mol de Na_2O , T_g e T_d estão seguindo o que foi obtido na análise da densidade e de espectroscopia Raman: estão decrescendo, indicando rede mais aberta com a quebra das ligações entre as bipirâmides, passando de TeO_4 para TeO_3 . O coeficiente de expansão térmica também concorda com o obtido nas outras análises, pois

está decaindo com o aumento da concentração de Na_2O . Isto mostra que este elemento está rompendo ligações entre as bipirâmides, penetrando na rede vítrea e transformando-as em pirâmides trigonais.



(a)

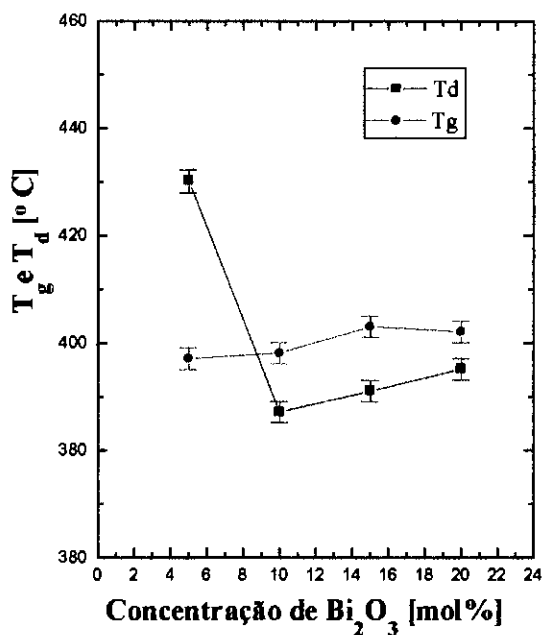


(b)

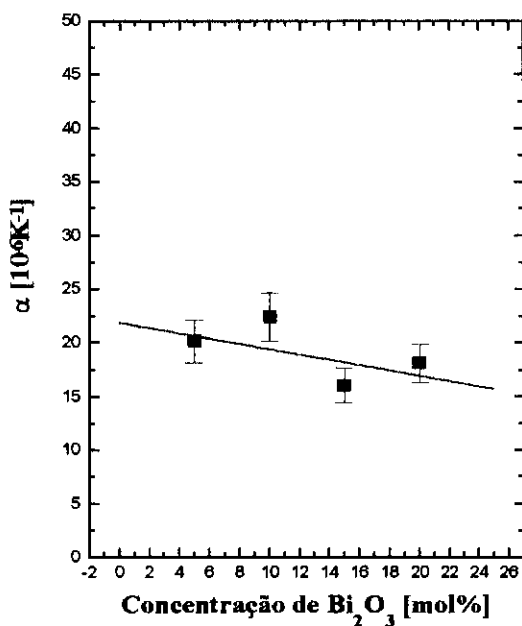
Figura 3.13 Eventos dilatométricos do sistema TZN: a) T_g e T_d ; b) α .

Nas figuras 3.14 *a* e *b* mostramos, respectivamente, o comportamento de T_g com T_d e α para o sistema TNB. Vemos que T_d apresenta um comportamento anômalo, pois para concentrações maiores que 10 %mol de Bi_2O_3 ela é ligeiramente menor que T_g , sendo que ambas aumentam com o aumento da concentração deste elemento. Isto está relacionado ao fato de estarmos introduzindo um óxido pesado e portanto a rede, apesar de estar mais aberta com a transformação do TeO_4 em TeO_3 , está tendo sua densidade aumentada. Observando a figura 3.14 *b*, onde temos o coeficiente de expansão térmica em função da concentração, confirmamos este fato. O coeficiente permanece praticamente constante, indicando que não há enfraquecimento das ligações e que o Bi está penetrando como modificador de rede.

Este fato influi muito na região de formação vítrea do sistema, tornando-a mais estreita do que no caso do sistema TZN, onde o comportamento de T_g , T_d e α seguem o que já é conhecido para os vidros que possuem larga região de formação vítrea, como a sílica.



(a)



(b)

Figura 3 14: Eventos dilatométricos do sistema TNB: a) T_g e T_d ; b) α .

3.3.3 Viscosidade

Um aspecto importante deste trabalho de tese foi encontrar a composição de cada sistema que apresentasse melhor estabilidade térmica para o puxamento da fibra. Para isso, depois das medidas de DTA, selecionamos as amostras mais estáveis, que apresentaram largo intervalo T_x - T_g , e fizemos as medidas de viscosidade.

Utilizando o TMA50, foram obtidas curvas para diferentes cargas e taxas aplicadas. Através deste método de placas paralelas é possível obter valores de viscosidade no intervalo de 10^4 a 10^9 poise³⁴. Para as diferentes cargas e taxas aplicadas a viscosidade é obtida em diferentes regiões pela fórmula:

$$\eta = \frac{2 \pi Mgh^5}{3V \frac{dh}{dt} (2 \pi h^3 + V)}$$

Onde:

M= carga aplicada +massa da placa de alumina

g= aceleração da gravidade (9.8 m/s^2)

h= altura da amostra

V= volume da amostra

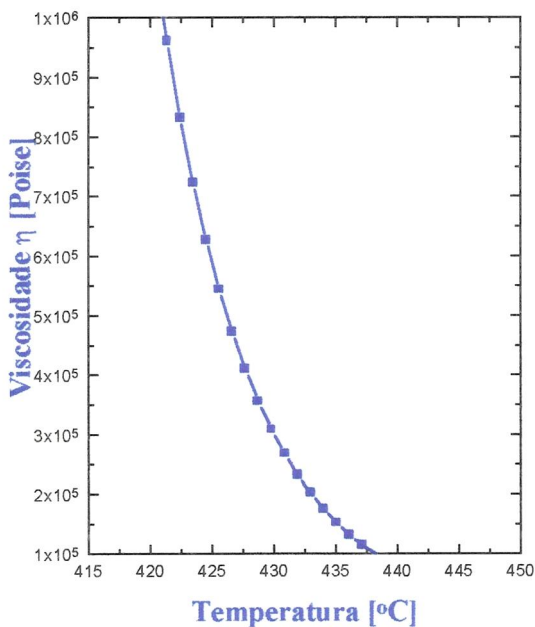
dh/dt = variação da altura em função do tempo.

Os dados são fitados utilizando-se uma função da forma^{17, 35, 36}:

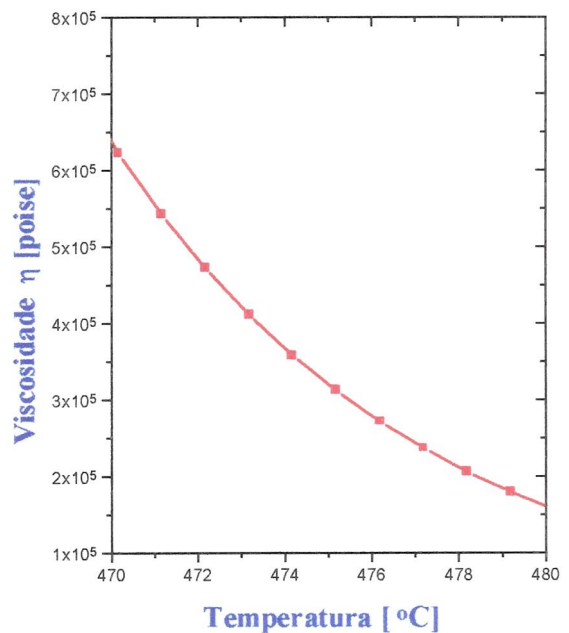
$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-C}}$$

Onde: η é a viscosidade, T é a temperatura em °C e A , B e C são constantes.

As curvas obtidas para a viscosidade dos dois sistemas estão ilustrados nas figuras 3.15 *a* e *b*.



(a)

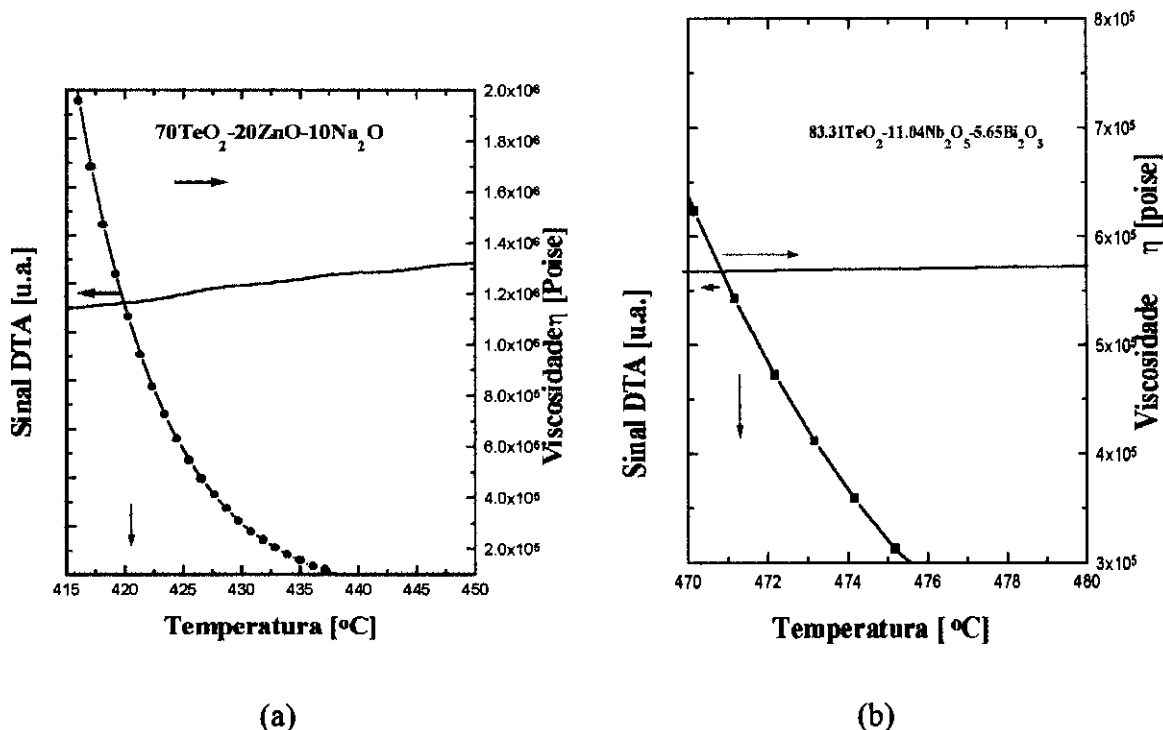


(b)

Figura 3.15 Viscosidade versus temperatura; a) sistema TZN; b) sistema TNB.

Nas figuras 3.16 *a* e *b* observamos as curvas de viscosidade de cada sistema, associadas ao sinal obtido por DTA.

A viscosidade necessária para o puxamento da fibra está na região de $10^{5.5}$ a 10^6 poise. Nesta região as temperaturas ficaram em 420 °C para o sistema TZN e 472 °C para o sistema TNB, e ambos os sistemas não apresentaram picos de cristalização. Com isso confirmamos que os sistemas estudados podem sofrer processo de puxamento de fibra sem que ocorra cristalização, o que foi realizado como está no capítulo 2.



(a)

(b)

Figura 3.16 Viscosidade e sinal DTA das amostras mais estáveis: a) sistema TZN; b) sistema TNB.

3.4 Caracterização Óptica

3.4.1 Espectroscopia Infravermelho de Lâmina

Como este espectrofotômetro apresenta muitos ruídos nas medidas obtidas, a precisão para determinar a transmitância ficou prejudicada. Porém os resultados foram úteis para se determinar a presença de íons OH^- nas amostras e como a variação das concentrações influenciava nesta quantidade.

Resultados

Sistema TZN

Como podemos notar da figura 3.17 a, o aumento da concentração de sódio não faz diminuir a banda característica da presença de OH^- na amostra, que fica em torno de 3200 cm^{-1} ($\sim 3120\text{ nm}$). Já o aumento da concentração de zinco diminui consideravelmente a intensidade desta banda, o que já mostra um dos caminhos que poderá ser adotado para eliminar o efeito de “quenching” do sistema.

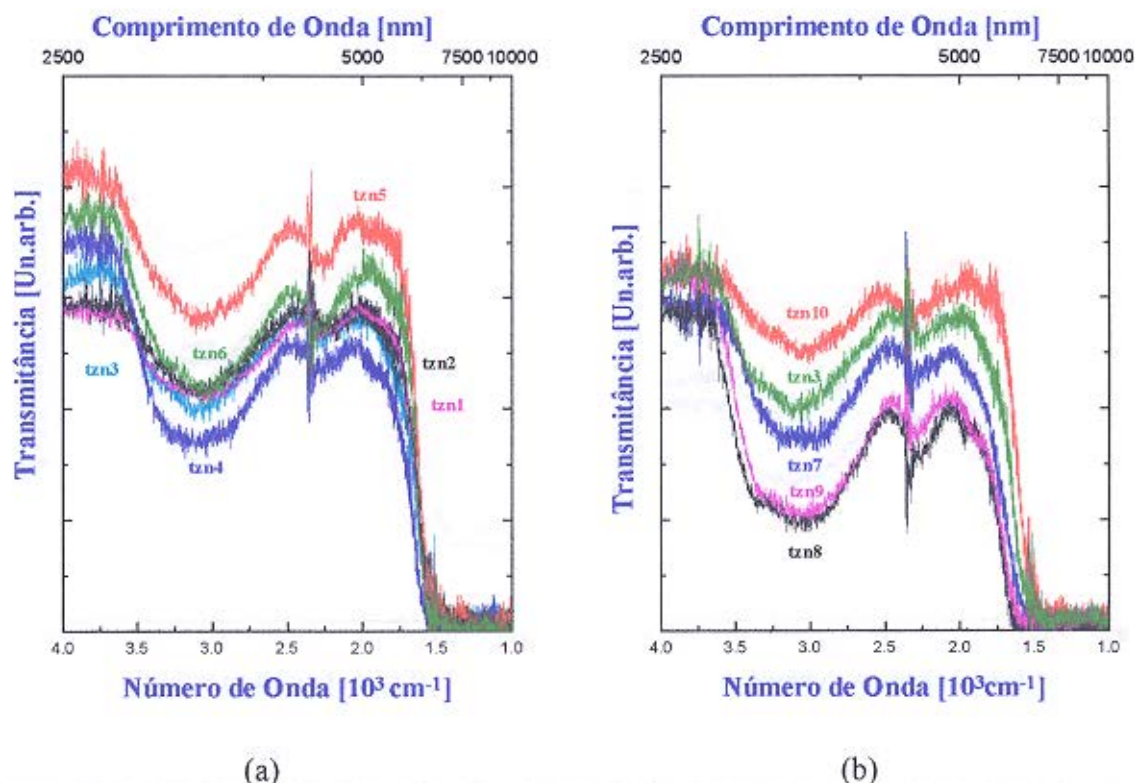


Figura 3.17 Espectros infravermelho do sistema TZN: a) segundo a concentração de Na_2O ; b) segundo a concentração de ZnO .

Sistema TNB

Com exceção da amostra TNB1, este sistema apresenta a banda de OH^- (3200 cm^{-1}) com intensidade bem menor do que o sistema TZN. Em particular, o aumento da concentração de Nb_2O_5 diminui ainda mais esta intensidade, como podemos ver nos espectros da figura 3.18 b.

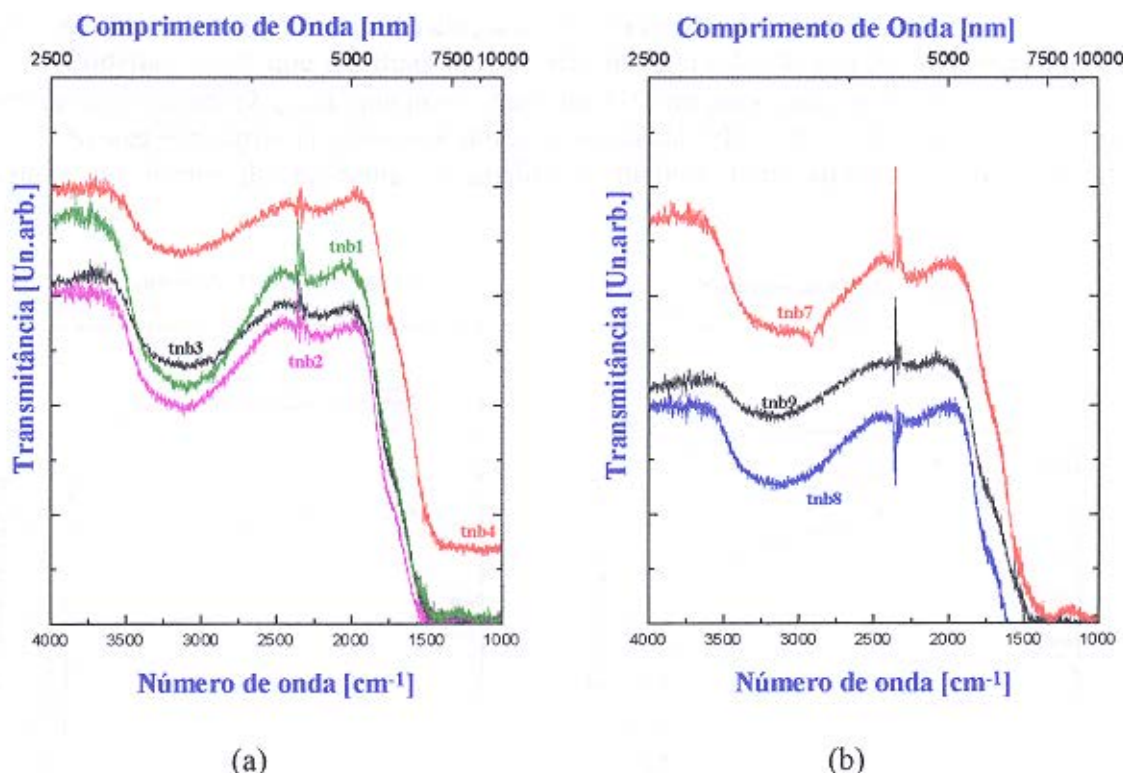


Figura 3.18: Espectros infravermelho do sistema TNB: a) segundo a concentração de Bi_2O_3 ; b) segundo a concentração de Nb_2O_5 .

Após a análise destes espectros, começamos a fazer o tratamento para retirada de OH^- , que já foi descrito no capítulo 2. Assim, as amostras dopadas já foram feitas tomando o cuidado de eliminar o máximo possível de OH^- .

3.4.2 Espectroscopia UV-Vis-IV

Através da espectroscopia UV-Vis-IV é possível determinar a transmitância dos sistemas na região do visível e como ela varia em função da concentração.

Resultados

Sistema TZN

Na figura 3.19 *a* notamos que as amostras com maior concentração de sódio são as que apresentam a transmitância mais alta (80%). Isto mostra que o aumento de Na_2O não só aumenta a estabilidade do sistema, como foi visto pelo DTA, como também melhora a qualidade óptica do vidro, aumentando sua transmitância na região do visível.

O mesmo acontece com o aumento da concentração de ZnO na figura 3.19 b; porém a máxima transmitância não chega a 80% na região do visível.

Podemos notar que nas duas figuras, não há alteração do comprimento de onda de corte do ultravioleta ($\lambda_{\text{cut-off}}$), que permanece em 320 nm para todas as amostras.

Nestes espectros já podemos notar a banda de OH^- , em 3100 nm, porém como estamos no limite do aparelho, a análise é melhor feita através do espectro de infravermelho.

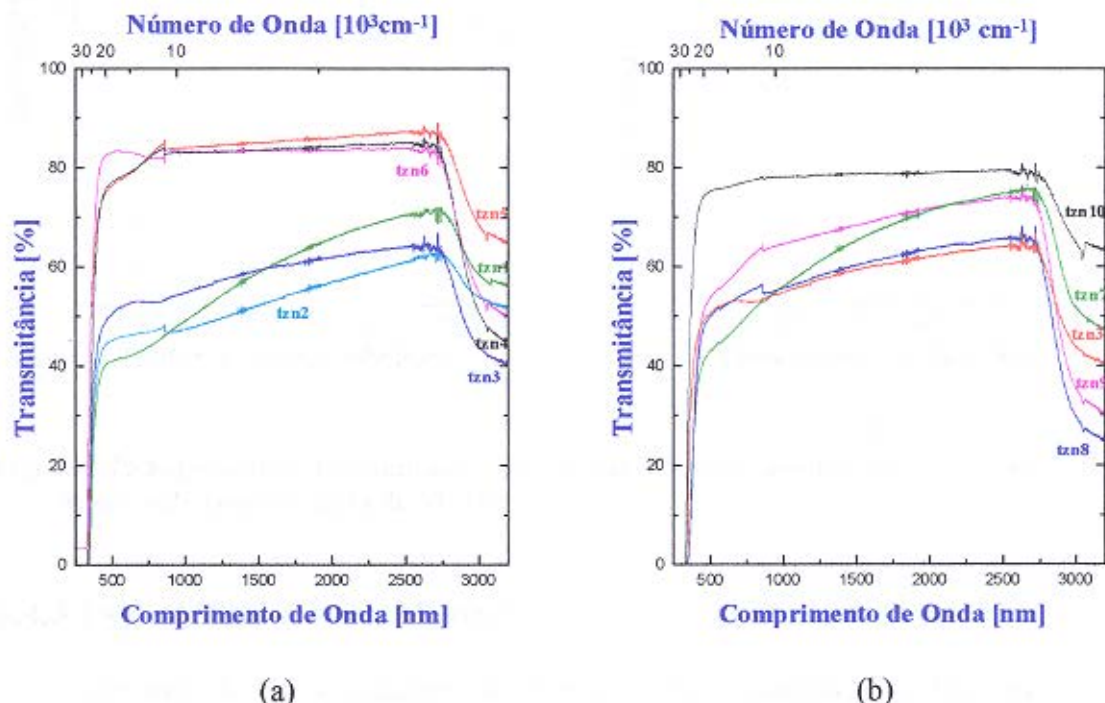


Figura 3.19 Espectros de transmitância do sistema TZN: a) segundo a concentração de Na_2O ; b) segundo a concentração de ZnO.

Sistema TNB

Este sistema apresenta transmitância máxima de 80% no visível e, no caso do aumento da concentração de Bi_2O_3 , como pode ser visto na figura 3.20 a, decai bruscamente. Na figura 3.20 b, notamos que o aumento de Nb_2O_5 diminui a transmitância da amostra.

Portanto, apesar de fazer com que diminua a quantidade de OH^- na amostra, o aumento da concentração de Nb_2O_5 não pode ser usado como alternativa para diminuir o efeito de “quenching”, pois ele também prejudica a transparência da amostra.

O comprimento de onda de corte do ultravioleta ($\lambda_{\text{cut-off}}$) deste sistema também não sofre influência da variação de concentrações, ficando em 380 nm.

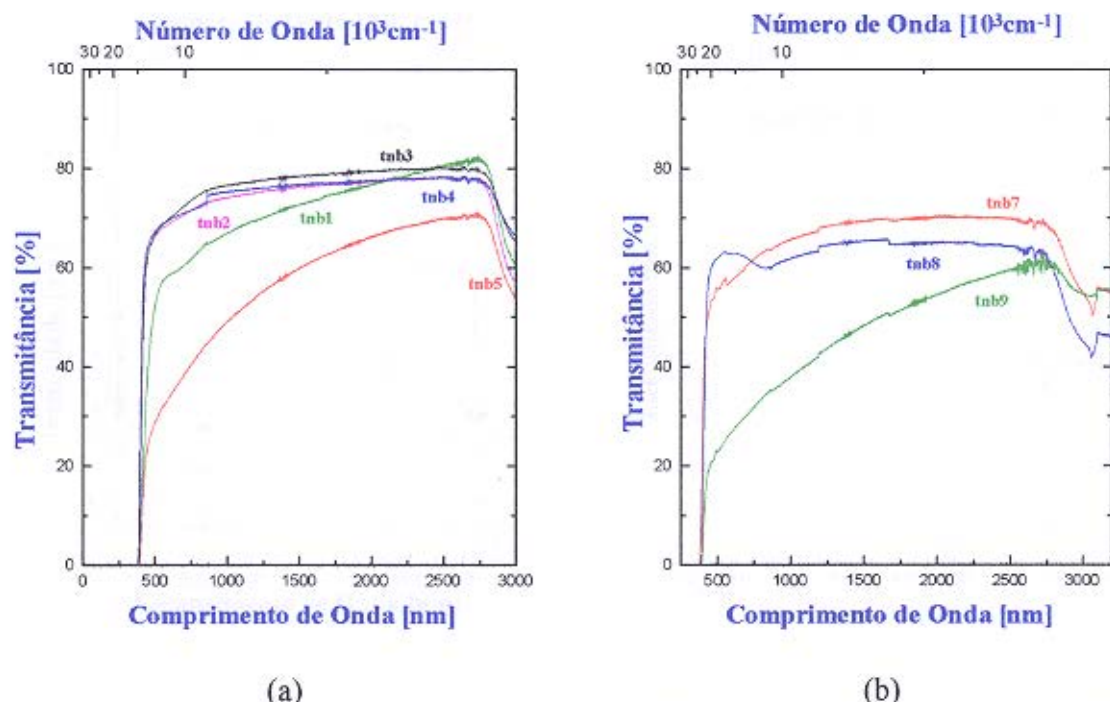


Figura 3.20 Espectros de transmitância do sistema TNB: a) segundo concentração de Bi_2O_3 ; b) segundo concentração de Nb_2O_5 .

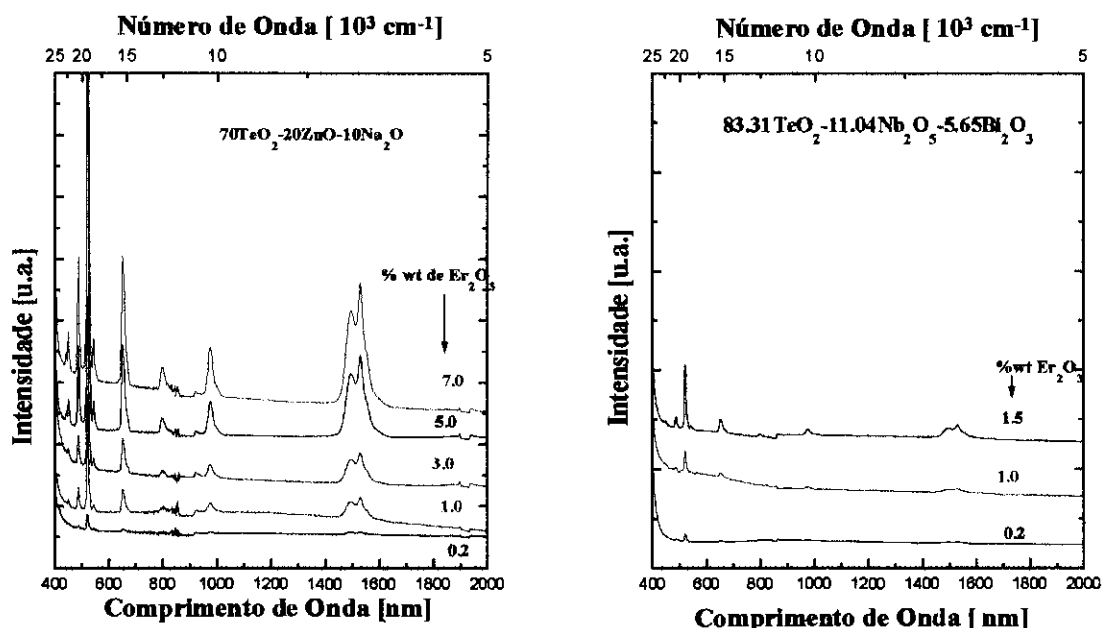
3.4.3 Espectroscopia de Absorção

Através da espectroscopia de absorção das amostras dopadas, foi possível determinar a concentração que apresentava pico de absorção de maior intensidade e também a região de interesse para o bombeio nas medidas de tempo de vida.

Resultados

Dopagem com Er^{3+}

Nos espectro de absorção das figuras 3.21 *a* e *b* podemos ver o pico de maior intensidade em 532 nm nos dois sistemas, correspondente ao nível mais externo do Érbio, e que foi a região usada no bombeio para medida de tempo de vida. Também vemos o pico de absorção do Érbio em 1550 nm, correspondente à transição entre os níveis $^3\text{P}_1 - ^4\text{I}_{13/2}$, que é a região de interesse para a fabricação de amplificadores

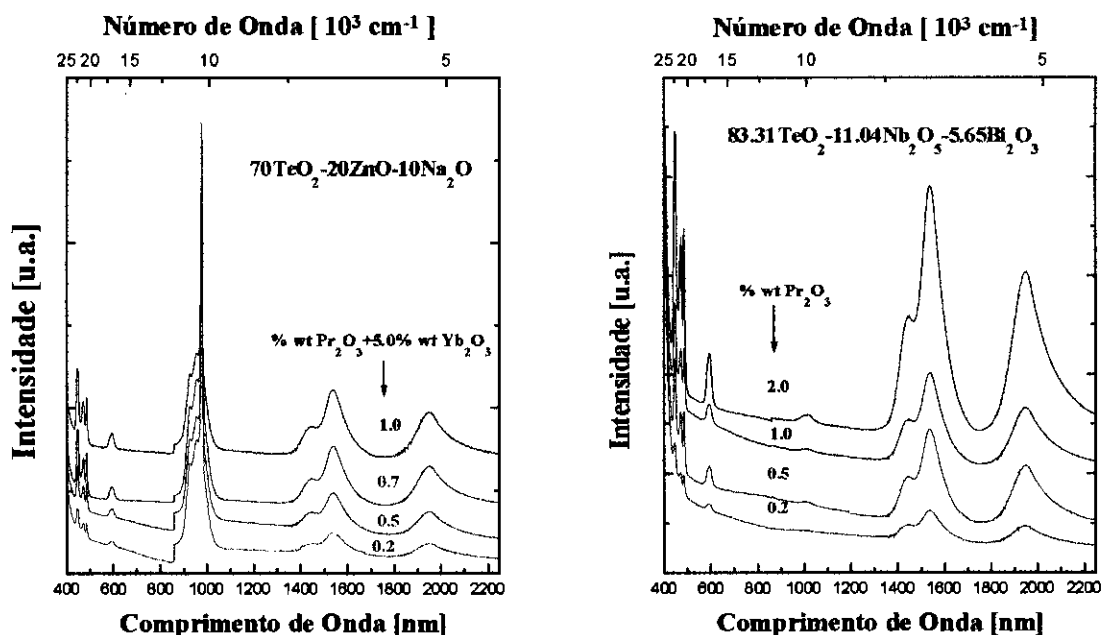


(a) (b)
 Figura 3.21 Espectros de absorção: a) sistema TZN com Er^{3+} ; b) sistema TNB com Er^{3+} .

Dopagem com Pr^{3+} e Co-dopagem com Yb^{3+}

Nos espectros do sistema TZN, na figura 3.22 *a*, vemos o pico de absorção característico do Yb^{3+} em 1000 nm, correspondente à transição entre os níveis $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$. Este comprimento de onda é que será usado para a emissão do Pr^{3+} em 1300 nm, pois ele servirá para excitar o íon mais externo do Pr^{3+} até o nível $^1\text{G}_4$.

Nos espectros do Pr^{3+} , podemos notar que para os dois sistemas há bandas de absorção de maior intensidade em 1550 nm e 2000 nm, correspondentes as transições dos níveis $^3\text{H}_4 - ^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4 - ^3\text{F}_2$, respectivamente³⁸.



(a)

(b)

Figura 3.22 Espectros de absorção: a) sistema TZN com Pr³⁺+Yb³⁺; b) sistema TNB com Pr³⁺.

3.4.4 Fotoluminescência

Com as medidas de luminescência determinamos a largura de emissão e seus correspondentes níveis.

Resultados

Dopagem com Er³⁺

Nas figuras 3.23 *a* e *b*, que mostram a fotoluminescência das amostras dopadas com Érbio do dois sistemas, podemos ver que ambos apresentam uma largura de aproximadamente 100 nm na região de interesse, que é em 1550 nm e corresponde a emissão no decaimento do nível ⁴I_{13/2} para o ⁴I_{15/2}. Este é um fator muito importante quando comparamos com a sílica, que possui esta largura bem estreita³⁸. O pico de emissão em 1000 nm corresponde aos níveis ⁴I_{11/2} – ⁴I_{15/2}.

A amostra com 7.0 %wt de Er₂O₃ do sistema TZN apresenta um comportamento diferente das outras, havendo uma diminuição da intensidade do pico de emissão em 1000 nm e uma mudança no formato do sinal em 1550 nm. Com o que temos até o momento não sabemos como explicar esta mudança, que também não foi encontrada na

literatura. Acreditamos que esteja relacionada com a interação que passa a haver entre os íons de Érbio devido à alta concentração.

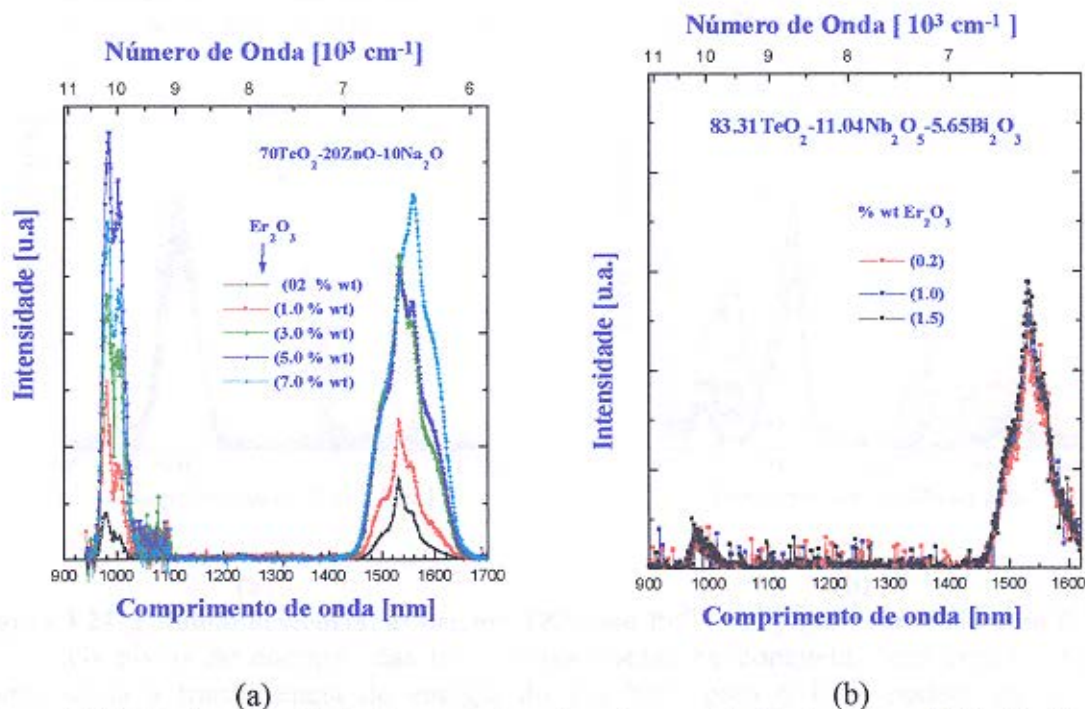


Figura 3.23: Fotoluminescência das amostras dopadas com Er^{3+} : a) sistema TZN; b) sistema TNB.

Dopagem com Pr^{3+} e co-dopagem com Yb^{3+}

Nas figuras 3.24 *a* e *b* temos, respectivamente, a fotoluminescência para as amostras do sistema TZN dopadas com $\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ e as do sistema TNB dopadas com Pr^{3+} .

Podemos ver que as amostras com Yb^{3+} apresentam a emissão em 1000 nm muito intensa. A finalidade de se co-dopar o sistema com Itérbio é conseguir excitar o Pr^{3+} até o nível $^1\text{G}_4$ (energia de 1020 nm), o qual emite em 1344 quando decai para o nível $^3\text{H}_5$. Nas amostras do sistema TNB, onde não acrescentamos o Itérbio, podemos ver também a presença do sinal em 1020nm e também em 1344nm. Para os dois casos, a banda em 1344 nm não é muito larga, tendo aproximadamente, 30 nm. Nas amostras do sistema TNB também vemos emissão em 950 e 1450 nm, correspondentes a outros níveis do Pr^{3+} .

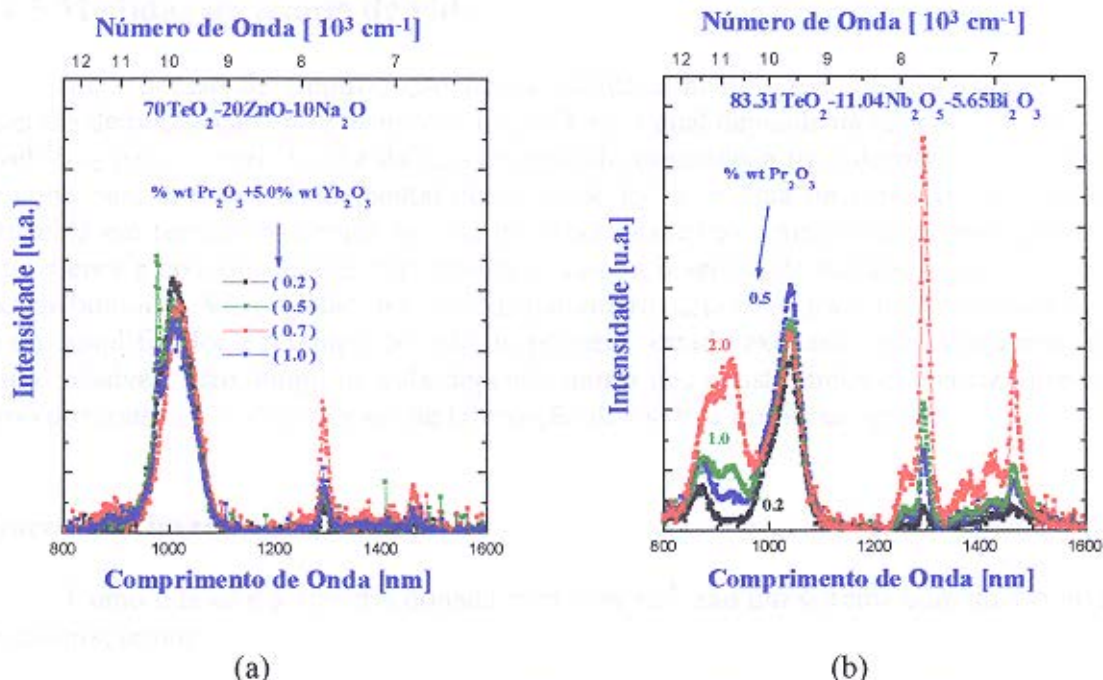


Figura 3 24: Fotoluminescência: a) sistema TZN com $\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$; b) sistema TNB com Pr^{3+} . Os níveis de energia das terras raras usadas na dopagem, bem como o modo como se dá a transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Pr^{3+} , podem ser melhor compreendidos na figura 3.25.

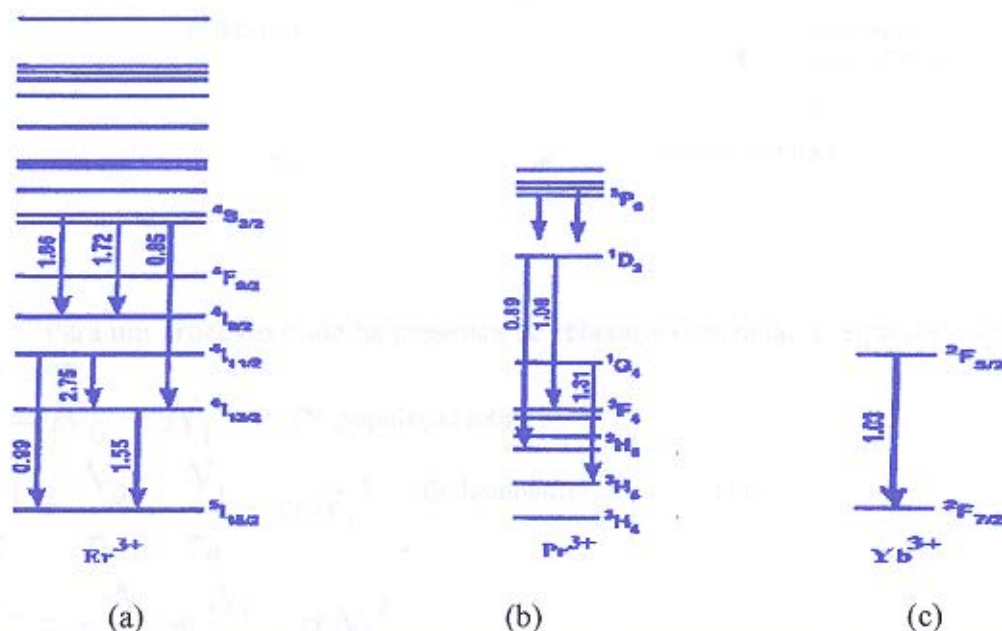


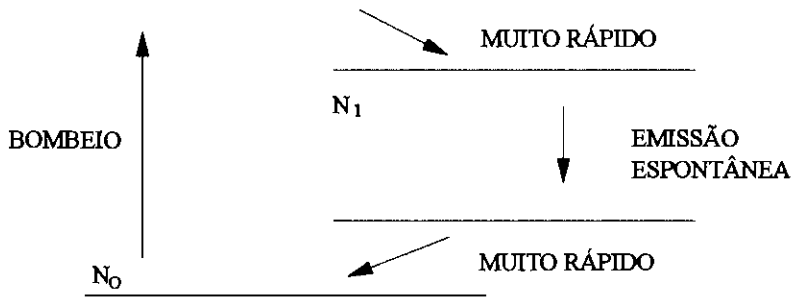
Figura 3 25 Níveis de energia das terras raras usadas como dopantes em vidros soda-lime, com geometria cúbica³⁹: (a) Er^{3+} , (b) Pr^{3+} e (c) Yb^{3+} .

3.4.5 Medidas do tempo de vida

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

Processo de inversão de população:

Como o laser e a amostra dopada com íons Er^{3+} são um sistema com quatro níveis de energia, temos:



Para um processo onde há presença de relaxação cruzada, as equações de taxa são dadas por:

$$N = N_0 + N_1 \quad (\text{N: população total})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_0}{\tau_b} - \frac{N_1}{\tau_0} - \sigma N_1^2 \quad (\text{b: bombeio}) \quad (1)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{N_0}{\tau_b} + \frac{N_1}{\tau_0} + \sigma N_1^2$$

Onde o termo N_1^2 vem do fato de estarmos tratando a relaxação cruzada.

Fazendo

$$\frac{1}{\tau_*} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_0}$$

A equação diferencial fica:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma \left\{ N_1^2 + \frac{N_1}{\sigma \tau_*} - \frac{N}{\sigma \tau_b} \right\}$$

Fazemos:

$$\Delta = \sqrt{1 + \frac{4\sigma N \tau_*^2}{\tau_b}}$$

Temos então uma equação diferencial integrável da forma:

$$\int_{N_1}^{N_1} \frac{dN_1}{\left[N_1 - \frac{(\Delta-1)}{2\sigma\tau_*} \right] \left[N_1 - \frac{-(\Delta+1)}{2\sigma\tau_*} \right]} = -\sigma t$$

Usando o resultado:

$$\int \frac{dx}{(x-x_1)(x-x_2)} = \frac{1}{x_1-x_2} \ln \left(\frac{x-x_1}{x-x_2} \right)$$

Chegamos a expressão final para N_1 , em função de Δ , τ_* e τ_b , que é:

$$N_1 = \frac{N_1^0 \frac{\left(1 + e^{-\frac{\Delta t}{\tau_*}}\right) \Delta - \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_*}}\right)}{2\sigma\tau_*} + \frac{N}{\sigma\tau_b} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_*}}\right)}{N_1^0 \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_*}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_*}}\right) \Delta + \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_*}}\right)}{2\sigma\tau_*}} \quad (2)$$

Esta equação dá o valor de N_1 na subida. No caso da descida, consideramos:

$$\tau_* = \tau_0$$

$$\tau_b = \infty$$

$$\Delta = 1$$

Neste caso, N_1 é dado por:

$$N_1 = N_1^0 \frac{e^{-\frac{t}{\tau_*}}}{1 + N_1^0 \sigma \tau_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_*}} \right)} \quad (3)$$

A partir da equação 3, que descreve o tempo de descida em função da concentração, fizemos uma simulação no Excel, variando N_1^0 (concentração presente no nível excitado quando inicia-se a emissão), obtendo a figura 3.26.

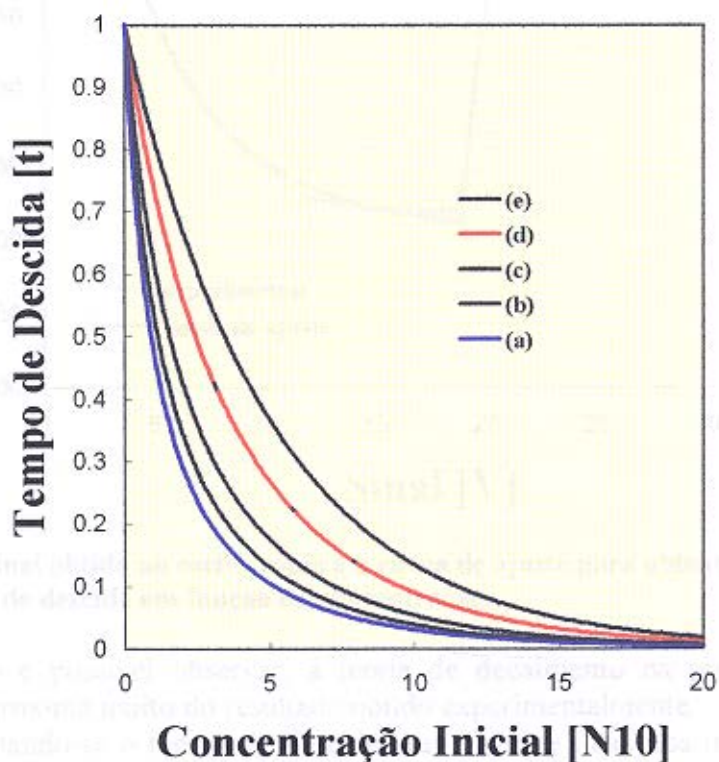


Figura 3 26: Tempos de descida em função da concentração inicial no nível excitado (N_1^0):
(a) 7; (b) 5; (c) 3; (d) 1; (e) 0.5.

Como podemos notar, conforme a concentração no nível excitado aumenta, o tempo de descida passa a ser diferente de um decaimento exponencial, passando a ser descrito a partir da equação de taxa com presença de relaxação cruzada (eq. 1), e o tempo e a concentração passam a ser descritos pela equação. 2.

O sinal captado pelo osciloscópio é uma função repetitiva, com o tempo de subida e o de descida dependentes da potência de bombeio e da concentração da amostra.

Utilizando as equações 2 e 3, fizemos o ajuste da curva obtida no osciloscópio, obtendo o tempo de subida e de descida em função da concentração da amostra.

Na figura 3.27 mostramos a curva experimental (vermelho) e a curva utilizada no ajuste (azul) para a amostra com 7 %wt de Érbio.

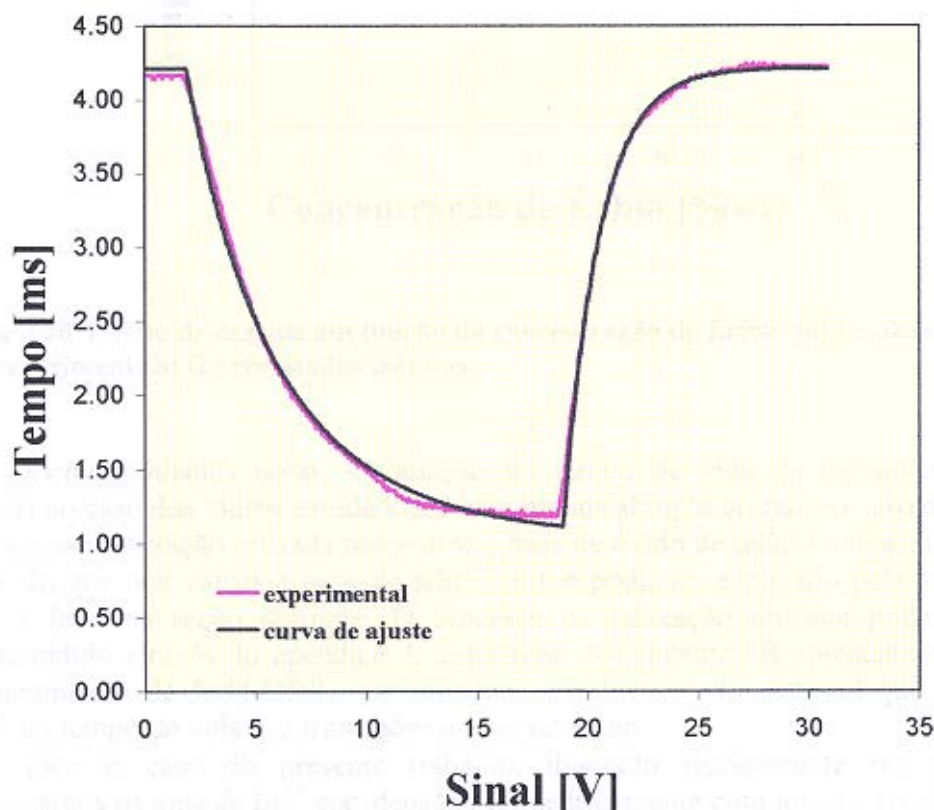


Figura 3.27 Sinal obtido no osciloscópio e a curva de ajuste para obtenção do tempo de subida e de descida em função da concentração.

Como é possível observar, a teoria de decaimento na presença de relaxação cruzada se aproxima muito do resultado obtido experimentalmente.

Calculando-se o tempo de descida, que é o que mais nos interessa, a partir das funções de ajuste utilizadas, obtemos a figura 3.28, onde observamos o tempo de descida em função da concentração de Érbio das amostras dopadas. Os pontos em vermelho são os teóricos, obtidos por método de aproximação numérica; os pontos em azul são os obtidos experimentalmente.

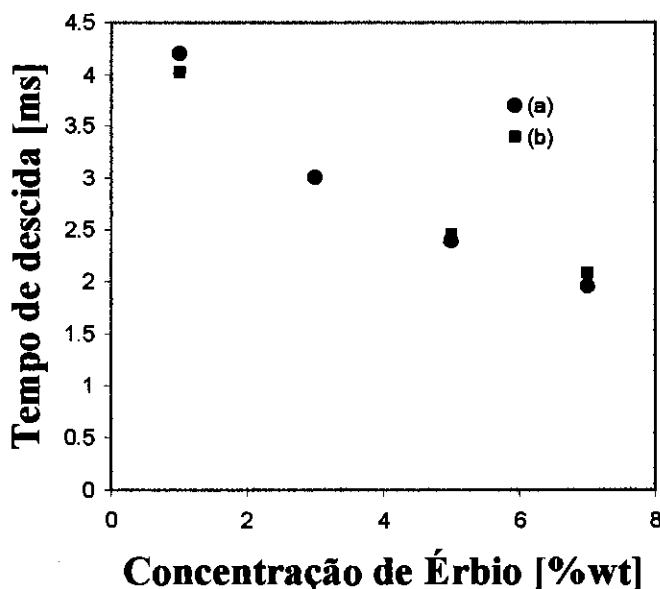


Figura 3 28 Tempo de descida em função da concentração de Érbio: (a) resultados experimentais; (b) resultados teóricos.

Como podemos notar, a variação do tempo de vida da transição (tempo de descida) no caso dos vidros estudados, é bem menos abrupta do que no caso da sílica. Isto mostra que a relaxação cruzada nos vidros à base de óxido de telúrio apresenta efeito bem menor do que nos vidros à base de sílica, o que pode ser explicado pela sua estrutura, como é feito na seção seguinte. O processo de relaxação cruzada pode ser melhor compreendido através do apêndice A desta tese. No apêndice B apresentamos o estudo dos parâmetros de Judd-Ofelt, que mostram a influência do material que serve como “host” no tempo de vida das transições do íon de Érbio.

Para o caso do presente trabalho, ilustrado teoricamente no apêndice B, consideramos os íons de Er^{3+} coordenados tetraedricamente com íons de oxigênio da rede vítrea. Mostramos que para evitar ao processo de relaxação cruzada é necessário estudar redes vítrea em que seja possível afastar os centros de carga dos íons Er^{3+} o mais longe possível, pois esta é proporcional a $(1/r)^{16}$ ou então encontrar elementos que aumentem a constante dielétrica da rede vítrea, pois a relaxação cruzada é proporcional a $(1/\epsilon)^2$.

Podemos notar que a distância entre os íons de Er^{3+} é a mais preponderante. Segundo este modelo a matriz ideal para eliminar o máximo possível do fenômeno da relaxação cruzada, é aquela em que em torno de cada íon de Er^{3+} deveria se localizar elementos que blindassem o mais possível os mesmos da rede, por isto a presença dos átomos Al e mais importante, a presença em torno dos íons de Er^{3+} de íons com alta eletronegatividade, como os íons dos elementos F, Cl, Br ou I. Entretanto, convém ressaltar isto a nível químico poderia não ser verdadeiro.

Com a montagem experimental utilizada para as medidas, não foi possível medir, até o presente momento, o tempo de vida para as amostras dopadas com Praseodímio e Itérbio. Na emissão de $1.3 \mu\text{m}$ destas terras raras, os tempos são da ordem de μs , o que não é possível detectar com a montagem utilizada. No entanto, o fato de ambos os sistemas suportarem altas concentrações de Praseodímio e Itérbio, em comparação com os vidros à base de sílica, já mostra a sua potencialidade para emissão na janela de $1.3 \mu\text{m}$.

3.4.1.1 Número de Coordenação e Solubilidade de Terras Raras em Cristais e Vidros Silicatos

Devido a sua importância é interessante fazer alguns comentários a este respeito, principalmente o que ocorre com os íons de terras raras nas redes vítreas da sílica. Sabe-se que está bem estabelecido que a máxima eficiência de luminescência dos íons Er^{3+} tanto em materiais vítreos como em materiais cristalinos como Si ou mesmo silício amorfo é otimizada quando os íons de Er^{3+} forem ligados a pelo menos um átomo diferente da rede como O, N, C, etc. A razão para isto é ainda uma matéria que apresenta grande controvérsia na literatura. Uma possibilidade é que a transição $^3\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ que é proibida de ocorrer para um íon de Er livre, também o é em um sítio da rede que apresenta simetria. Uma ligação química a um átomo diferente quebraria este sítio de simetria aumentando assim a probabilidade de ocorrer a transição mencionada acima.

Outra possibilidade é que os átomos estranhos à rede devem desacoplar os íons excitados da rede prevenindo a de-excitação por canais não radiativos. Isto é verdadeiro principalmente para o caso de vidros de sílica pura. Arai et al⁴⁰ realizou um interessante trabalho neste sentido, para o caso de íons Nd^{3+} nesta rede. Isto se deve ao fato de que somente 80 ppm destes íons já provoca os fenômenos denominados de “clustering” e relaxação cruzada. O “clustering” é um fenômeno muito semelhante ao que ocorre com a transformação de fase de imiscibilidade líquida. Este fenômeno é explicado como segue: o cátion tal como o dos íons Nd^{3+} com uma grande intensidade de campo $Z/r = 2.6$, onde Z é a valência do cátion e r é o raio iônico, necessita de um número de coordenação suficientemente grande de oxigênios non-bridging, para blindar a carga elétrica do cátion. Entretanto, um íon de Nd^{3+} introduzido em uma rede altamente rígida como a do SiO_2 não pode coordenar suficientemente oxigênios non-bridging e por outro lado apresenta complicações por estar em um alto estado de entalpia. Portanto, os cátions tendem a se reagruparem pelo compartilhamento de oxigênios non-bridging entre os cátions no “clustering”. Íons de Nd na forma de “clustering” mostram um espectro semelhante ao dos vidros compostos, pois sua coordenação é relaxada como resultado de atuarem com íons modificadores de rede.

Uma solução descoberta para solucionar tal problema foi o de codopar a rede de sílica com átomos de elementos trivalentes como o Al^{3+} e também de formadores como o P. A rede vítrea da SiO_2 é um pobre solvente para os íons de Nd^{3+} . No estado líquido o Al_2O_3 dissolve bem na rede do SiO_2 , por sua vez o Nd_2O_3 dissolve bem em Al_2O_3 sem provocar a transformação de fase de imiscibilidade líquida. Os íons de Al são assumidos serem incorporados em dois diferentes sítios com ligação diferente na rede do SiO_2 : (a)

em uma configuração com ligação tetraedral como um formador de rede tal como $\text{AlO}_{4/2}$ e (b) em um sítio com coordenação octaedral dos átomos de oxigênio atuando como modificador de rede tal como o $\text{AlO}_{6/2}$. Portanto, o modelo para o papel estrutural do co dopante Al na rede de sílica é como segue: $\text{AlO}_{4/2}$ e/ou $\text{AlO}_{6/2}$ acoplado com a SiO_2 circunvizinha os íons de Nd^{3+} com objetivo de acomodá-los na rede vítrea da sílica sem sacrificar o excesso de entalpia. Portanto, o $\text{AlO}_{4/2}$ e/ou o $\text{AlO}_{6/2}$ atuam como camadas de solvatação fazendo com que os íons de Nd^{3+} sejam solúveis na rede vítrea do SiO_2 .

Efeitos semelhantes da co-dopagem do P nas propriedades fluorescentes dos íons de Nd^{3+} àquelas do Al sugerem um papel estrutural semelhante deste formador de rede. É conhecido que o P_2O_5 é muito solúvel em SiO_2 no estado líquido e é incorporado em dois locais de configuração de ligação tetraedral $\text{PO}_{3/2}$ com ligação $\text{P} = \text{O}$ e tetraedral $\text{PO}_{4/2}$ com cátions compensadores de carga. Então, $\text{PO}_{3/2}$ e/ou $\text{PO}_{4/2}$ acoplados com $\text{SiO}_{4/2}$ formam uma camada de solvatação de íons de Nd^{3+} na rede vítrea de SiO_2 .

Este modelo não é bem aceito na literatura especializada. Por exemplo, Adler et al⁴¹, acredita que o ambiente químico local em torno dos íons de terra rara, como o Nd e mais precisamente o Er é que determina sua atividade óptica. Ele lembra que a transição principal para os íons de Er, isto é $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, é proibida para átomos livres. Somente quando o campo cristalino da rede vítrea quebra a inversão de simetria e mistura estados de paridade opostas é que a transição é permitida, pois a intensidade do desdobramento do campo cristalino, que determina a probabilidade da transição, depende da simetria da natureza química dos ligantes aos íons de Er. Ele chegou a este raciocínio, utilizando técnicas EXAFS. Este autor apresenta a interessante idéia de que íons de Er em redes vítreas, ou mesmo cristalinas como a do Si, comportam-se efetivamente como um microscópico “getter” de O.

Por sua vez esta idéia não é compartilhada por Anderson⁴². Ele apresenta a interessante idéia de que o papel dos codopantes é o de blindar os íons de Er do resto da rede de tal modo que reduz a disponibilidade de trajetórias não radiativas de relaxação para a camada f dos íons de Er. Para suportar esta idéia ele insiste no fato de que somente átomos leves utilizados como codopantes parecem ser os melhores para aumentar a eficiência de luminescência dos íons de Er do que por exemplo íons de elementos pesados. Devido as massas dos átomos codopantes serem mais leves, os modos de vibração local não acoplam bem com os fonons dos íons de Si da rede vítrea. Portanto sua idéia é a de considerar a presença de grandes quantidades de codopantes em torno dos íons de Er, com o objetivo de isolar os átomos de Er, ou mais precisamente a camada f, do resto do ambiente para assegurar que a relaxação desta é via mecanismos de transição radiativa. Entretanto, os íons de Er não podem ser inteiramente isolados do resto da rede, pois pares elétron-buraco devem ainda encontrar seu caminho ao sítio do Er para sofrer processo de recombinação neste sítio, blindando a camada f excitada.

Fazendo uso de técnicas EXAFS, em vidros de sílica e vidros de silicato de sódio, Marcus et al⁴³ encontraram que os íons de Na^+ quebram a rede Si – O permitindo com que compostos como o ErO_6 sejam relaxados ao seu estado de menor energia, livre das forças aplicadas pela rede Si – O. Neste modelo, os íons de sódio atuam como lubrificantes, desacoplando os grupos Er – O do resto da rede vítrea. Este desacoplamento provoca um estreitamento ou encolhimento da distribuição dos

comprimentos das ligações Er – O quando se compara com o da rede de sílica. Como o Si, que é parte importante da rede vítrea está agora desacoplado dos íons de Er, não existe camada Er – Si.

3.4.1.2 Número de Coordenação e Solubilidade de Terras Raras em Vidros de Óxido de Telúrio

Diferente de vidros silicatos e vidros de SiO_2 , vidros a base de óxido de telúrio, apresenta altos valores dos índices de refração linear, e a relativamente baixa frequência de fonons, tornam estes vidros potencialmente importantes para aplicações tanto como dispositivos ópticos amplificadores, como chaveadores. Com baixa frequência de fonons os vidros a base de TeO_2 devem apresentar intrinsecamente maior eficiência quântica e fornecer maior emissão fluorescente do que vidros silicatos.

Todas estas propriedades estão intrinsecamente relacionadas com as propriedades estruturais que apresentam os vidros à base de TeO_2 . Quando adicionamos modificadores de rede nos vidros à base de TeO_2 , surge na rede estruturas como bipirâmides trigonais do tipo TeO_4 e pirâmides trigonais do tipo TeO_3 , influenciando fortemente os sítios onde se alojarão os íons de terras raras como o Er, Nd Yb, etc. Até o presente momento não existe nenhum estudo relacionado como e qual é a coordenação destes íons de terras raras.

Convém ressaltar que os mesmos suportam altas concentrações de íons de terras raras sem provocar o fenômeno de relaxação cruzada e mesmo o fenômeno de “clustering”. Uma destas características deve estar relacionada com as altas constantes dielétricas desta rede vítrea além da presença das estruturas mencionadas acima, fazendo com que a distância entre cada íons de terra rara seja a mais longa possível. Esta propriedade se reflete fundamentalmente nos tempos de vida e sua relação com a concentração dos íons de terras raras. Como comparação observamos na figura 3.29 que para vidros soda lime basta somente 0,5 % de Er_2O_3 para que o tempo de vida seja reduzido a 50 % de seu valor para baixas concentrações destes íons. Comparando estes dados com os valores realizados neste trabalho de tese, observamos que a queda é bem menos abrupta, onde para decair 50 % necessita-se 7,0 % de íons de terras raras. Podemos inferir que isto ilustra bem o efeito do “host” no tempo de vida. Estes dados nos mostram que na rede vítrea de TeO_2 , ou os íons Er^{3+} estão a grandes distâncias entre si, ou o grande campo cristalino, traduzido por uma alta constante dielétrica, proíbe qualquer caminho não radiativo para as camadas f. Não existe até o presente momento quaisquer estudo ou trabalho sobre o ambiente local dos íons de terras raras nesta rede vítrea.

Devido a sua importância, é necessário realizar estudos por intermédio de técnica EXAFS por luz síncrotron em que sítio estão localizados estes íons e qual é o ambiente químico dos mesmos, e quais os efeitos de diferentes dopantes nestas propriedades.

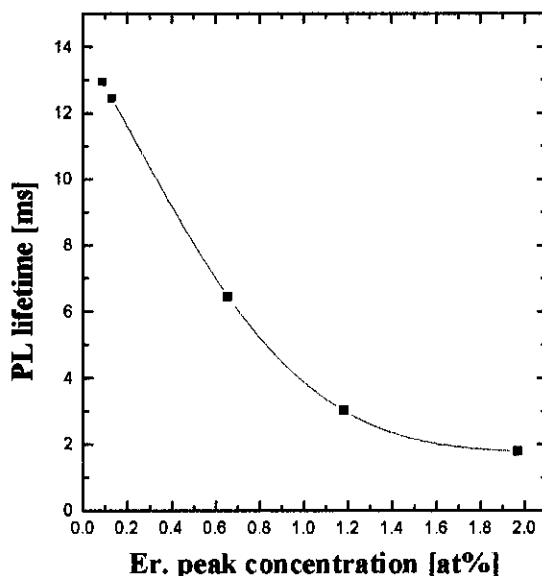


Figura 3 29 Tempos de vida em função da concentração dos íons Er^{3+} implantados com 500 keV em vidro soda lime por Snoeks et al⁴⁴

3.5 Fabricação de Pre-formas e Fibras

O método 1 de fabricação de pre-forma permitiu-nos fazer tanto o núcleo, como, mudando a pressão utilizada, apenas a casca cilíndrica, como é possível verificar nas figuras 3.30 e 3.31. As cascas cilíndricas são do sistema TZN sem dopante; e as barras são deste sistema dopado com Érbio, o que justifica a coloração rosa.



Figura 3 30: Cascas cilíndricas do sistema TZN sem dopagem.

Figura 3 31: Fabricação da fibra pelo método de sucção por capilar

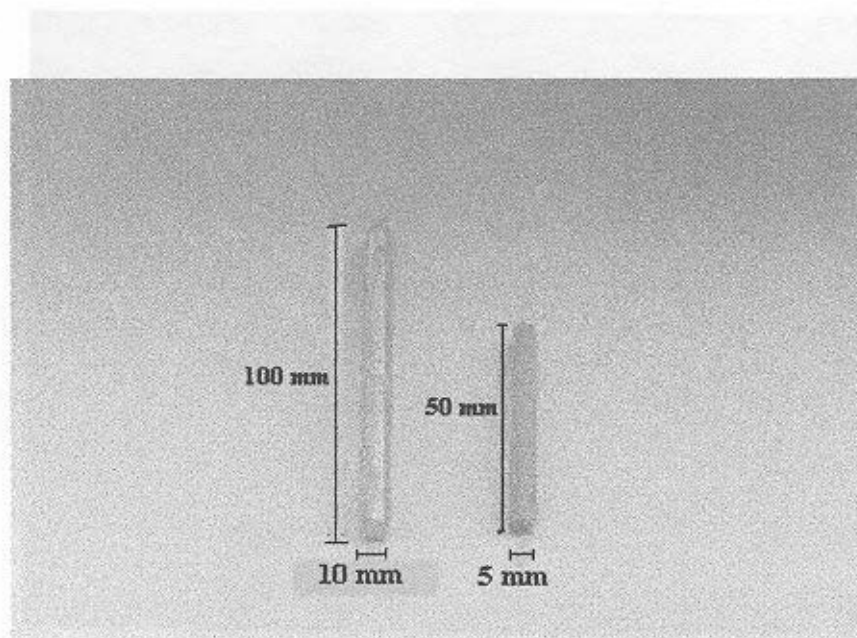


Figura 3 31: Pre-formas do sistema TZN com 5.0 %wt de Érbio.

O método 2, de sucção por capilar, utilizado para a fabricação das pre-formas permitiu que obtivéssemos a fibra sem trincos e já com a casca de um vidro com índice de refração menor que o do núcleo. A fibra e o tubo com capilar utilizado estão na figura 3.32. Na figura 3.33 temos a região de transição entre a pre-forma e a fibra.

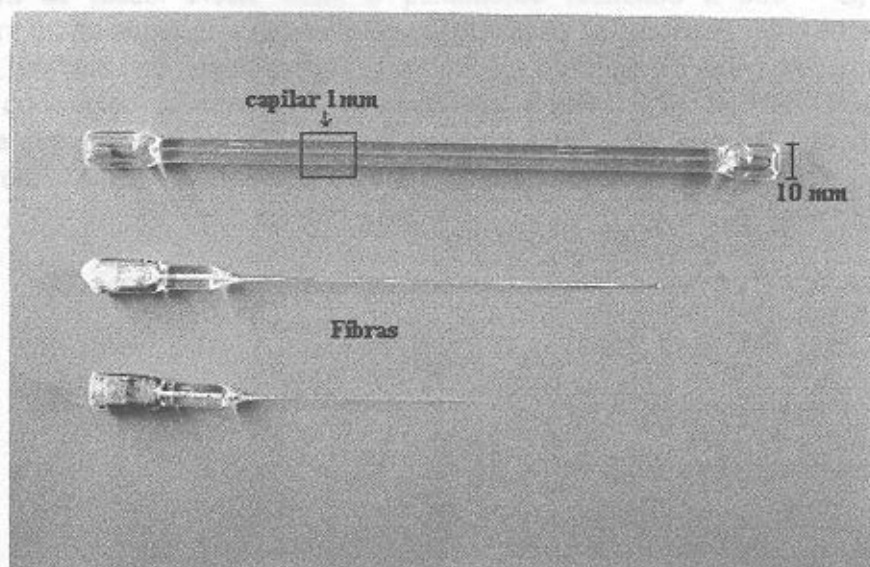


Figura 3 32: Fabricação da fibra pelo método de sucção por capilar

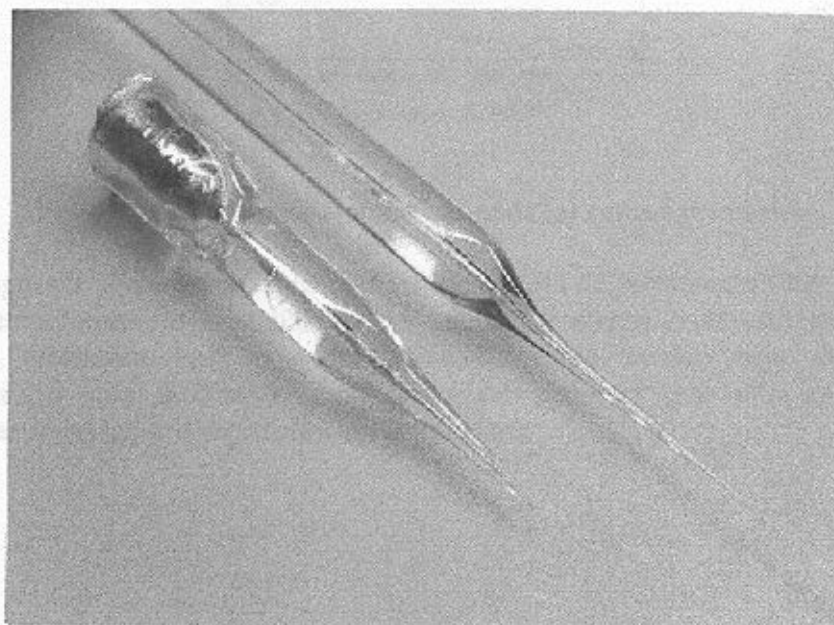


Figura 3 33 Região de transição (menisco) entre a fibra e a pre-forma

Este método permite maior facilidade no puxamento, porque o diâmetro do capilar é muito pequeno e porque a temperatura de softening point do vidro da casca é maior do que a do núcleo. Este método não requer que o vidro do núcleo não apresenta pico de cristalização, porque a temperatura de puxamento deve ser superior a sua temperatura de fusão. Neste caso, o puxamento realizado a 800°C , foi a uma temperatura muito superior a de início de cristalização da amostra (vidro do núcleo).

Os gráficos que relacionam as propriedades térmicas do vidro da casca em relação ao vidro do núcleo (sistema TZN) estão nas figuras 3.34 e 3.35. Podemos notar claramente que T_d do vidro utilizado para a casca é bem maior que T_d do vidro que está como núcleo..

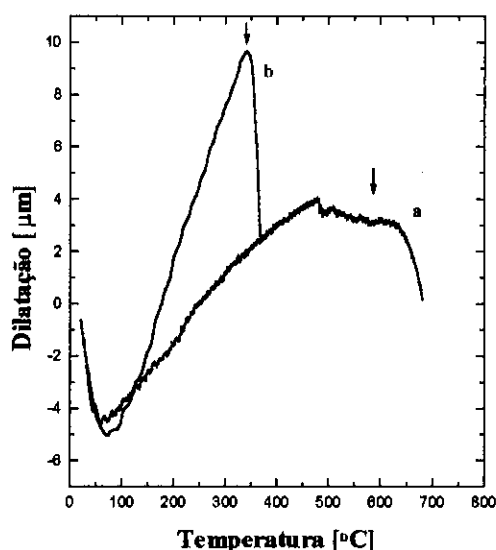


Figura 3 34 Curvas dilatométricas onde (a) casca e (b) núcleo

Na figura 3.35 podemos notar que a temperatura de puxamento (800°C) está bem acima da temperatura de cristalização do núcleo. Portanto com este método não é estritamente necessário que o vidro utilizado como núcleo seja muito estável termicamente, o que facilita o puxamento de sistemas que não apresentam as características térmicas dos estudados neste trabalho.

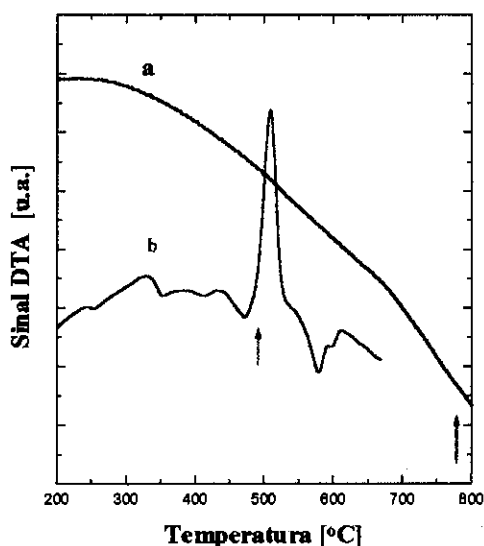
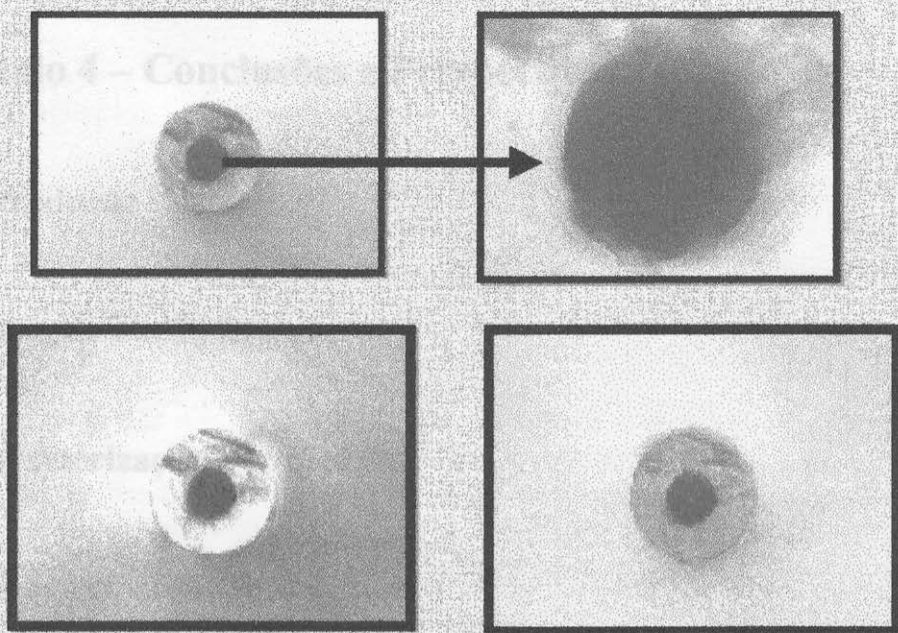


Figura 3 35 Termograma onde (a) casca e (b)núcleo

Na figura 3.36 podemos ver a fotografia obtida passando-se luz através apenas da casca da fibra, com um microscópio óptico associado a uma câmera de TV. Deste modo notamos que a fibra obtida apresenta núcleo circular sem excentricidade(ver ampliação do núcleo, em destaque na figura 3.36).

*SECÇÃO RETA DE VÁRIAS FIBRAS ÓPTICAS DO SISTEMA
VÍTREO TZN COM 7.0 %WT DE ÉRBIO*



DIÂMETRO NÚCLEO= $50\ \mu\text{m}$
DIÂMETRO EXTERNO= $150\ \mu\text{m}$

Figura 3 36 Fotografia da fibra dopada, obtida por microscópio óptico, passando-se luz pela casca da fibra. Destacado pela seta está o núcleo da fibra.

4.6 Perspectivas Futuras

Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas

4.1 Introdução

4.2 Caracterização Estrutural

4.3 Caracterização Térmica

4.4 Caracterização Óptica

4.5 Fabricação de Amostras, Pre-formas e Fibras

4.6 Perspectivas Futuras

Capítulo 4. Conclusões e Perspectivas

4.1 Introdução

A análise dos resultados obtidos da caracterização dos sistemas $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN) e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (TNB) para a fabricação de dispositivos ópticos nas janelas de 1.3 e 1.5 μm , permite apresentar os seguintes agrupamentos de conclusões:

4.2 Caracterização Estrutural

Através dos resultados obtidos, confirmamos a presença na rede vítrea de óxido de telúrio em duas formas: TeO_4 , bipirâmide trigonal, e TeO_3 , pirâmide trigonal. Os demais óxidos que formam os sistemas atuam como modificadores de redes, quebrando a ligação entre as bipirâmides trigonais do tipo TeO_4 para transforma-las em pirâmides trigonais do tipo TeO_3 influenciando a densidade e, conseqüentemente, o índice de refração linear.

O índice de refração dos sistemas ficou em torno de 2.1, indicando que podem ser fabricados dispositivos de chaveamento óptico utilizando estes sistemas.

4.3 Caracterização Térmica

Pela análise térmica diferencial, encontrou-se que os sistemas estudados neste trabalho de tese apresentaram termogramas lisos em algumas composições, com a ausência de picos de cristalização.

Através das medidas de viscosidade em conjunto com a análise diferencial térmica, ficou comprovado que tais sistemas eram compatíveis para o puxamento de fibras sem grandes problemas.

A temperatura de transição vítrea (T_g) não ultrapassou 400 $^{\circ}\text{C}$ e a maior temperatura de fusão (T_f) foi de 716 $^{\circ}\text{C}$ para o sistema TZN, o que mostra que estes sistemas não necessitam de temperaturas muito altas para a fusão, como acontece no caso da sílica.

4.4 Caracterização Óptica

A análise dos espectros de transmitância mostrou que estes sistemas apresentam transmitância variando entre 50 e 80% na região do visível, o que depende da composição utilizada. Nos espectros de infravermelho ficou clara a presença de íons OH^- nas amostras, o que foi eliminado através de dois métodos desenvolvidos durante o trabalho de tese.

Nos espectros de absorção das amostras dopadas, ficou comprovada a solubilidade dos sistemas para altas concentrações de terras raras, como o Er^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} . A presença de bandas de absorção permitiu verificar a região para bombeio nas medidas de tempo de vida das transições, mais especificamente, $^4\text{I}_{13/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$, para 1.5 μm , e $^1\text{G}_4$ - $^3\text{H}_5$, para 1.3 μm .

Nos sinais de fotoluminescência ficou comprovada a superioridade dos sistemas estudados em relação à sílica para a fabricação de amplificador óptico. A largura da banda em 1.5 μm é de 100 nm nas amostras dopadas com Érbio, o que é muito maior que os 30 nm conhecidos da sílica. Isto permitiria aumentar o número de canais na transmissão, melhorando a performance dos sistemas de comunicações.

Pela fotoluminescência também ficou comprovado que estes sistemas podem ser usados para dispositivos na janela de 1.3 μm , o que não é possível com vidros de sílica devido as emissões não-radiativas. A co-dopagem com Yb^{3+} mostrou ser uma alternativa para melhorar a eficiência do sistema TZN nesta região.

As medidas de tempo de vida mostraram que os sistemas estudados tiveram o tempo de vida da transição entre 4 e 2 ms, nas amostras dopadas com Érbio, com este valor variando de maneira exponencial com a concentração da terra rara. Isto mostra a possibilidade de tais sistemas para a fabricação de dispositivos ópticos planares, que possuam pequenas dimensões e alta eficiência.

4.4 Fabricação das Amostras, Pre-formas e Fibras

As amostras foram fabricadas sem dificuldades, não sendo necessário o uso do resfriamento rápido para evitar a cristalização. A temperatura utilizada para as fusões ficou em 800 °C (sistema TZN) e 850 °C (sistema TNB). Os métodos desenvolvidos para retirada de íons OH^- atingiram o objetivo desejado, sem grandes dificuldades.

Na fabricação das pre-formas, os dois métodos utilizados apresentaram bons resultados. O primeiro ("rod in tube") por proporcionar tanto a fabricação do bastão como a casca cilíndrica, variando-se a pressão a que o tubo usado na sucção é submetido. O segundo (sucção por capilar), por apresentar facilidade no puxamento da fibra.

4.5 Perspectivas Futuras

Deste trabalho de tese, algumas linhas de pesquisa podem ser seguidas, com possibilidade de sucesso:

- Coordenação dos íons de terras raras, usados na dopagem dos sistemas estrudados, utilizando-se luz síncrotron pela técnica (EXAFS)
- Medidas de caracterização da fibra dopada, como atenuação, espalhamento, dispersão e tempo de vida
- Medidas do tempo de vida da amostra em "bulk", dopada com Érbio e Praseodímio, utilizando-se laser pulsado de Nd:YAG.
- Fabricação e caracterização de guias de onda por troca iônica, para amplificação óptica.

Apêndice A

A.1 O íon de Er^{3+} .

Por causa da interação coulombiana residual, a energia dos elétrons de átomos de muitos elétrons depende dos números quânticos l' e s' (números quânticos relacionados respectivamente com o momento angular orbital total $\bar{L}'$ e o momento angular de spin total $\bar{S}'$ dos elétrons opticamente ativos). Assim, elétrons em estados com mesmos números quânticos n e l mas com diferentes l' e s' não têm a mesma energia. Estados com menor energia correspondem a valores maiores de l' e s' .

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

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

- 1º) valores maiores de s' ;
- 2º) valores maiores de l' ;
- 3º) valores maiores de j' , no caso de buracos, e valores menores de j' , no caso de elétrons.

O elemento químico Érbio tem número atômico $Z = 68$ e *sua* distribuição eletrônica é apresentada na Figura A1:

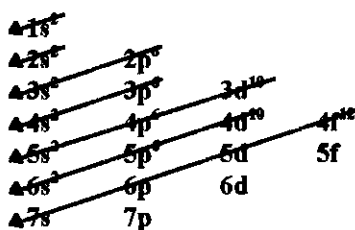


Figura A 1 Distribuição eletrônica do elemento químico Érbio ($Z = 68$).

Quando um átomo de Érbio perde os dois elétrons da subcamada 6s e um dos elétrons da subcamada 4f, forma-se o íon Er^{3+} , com 11 elétrons opticamente ativos, que devem ser distribuídos segundo as regras do acoplamento Russell - Saunders acima. Iniciamos colocando elétrons com spin para cima do maior m para o menor e depois com spin para baixo até completar os 11 elétrons, conforme mostra a Fig. A2 a seguir.

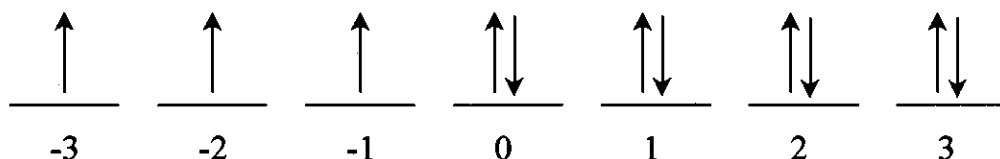


Figura A 2 Distribuição dos spins na subcamada f do Érbio

Conforme se percebe da figura A2 o maior S será então $S_{\text{máx}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, com $2S+1 = 4$; o maior L vale $L_{\text{máx}} = 3 + 2 + 1$, que na representação SPDFG corresponde a letra I e o maior $J_{\text{máx}} = L + S = 6 + \frac{3}{2} = \frac{15}{2}$ enquanto o menor $J_{\text{mín}} = 6 - \frac{3}{2} = \frac{9}{2}$. Na nomenclatura $^{2S+1}L_J$ o estado fundamental e os primeiros estados excitados do íon Er^{3+} estão na Figura A3:

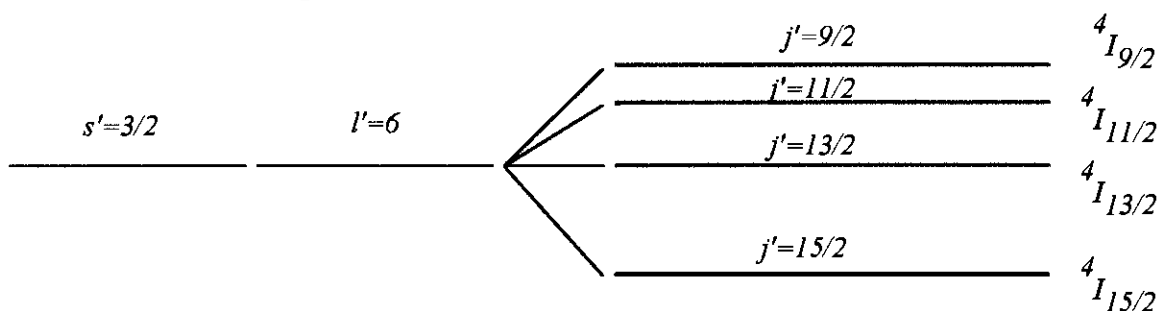


Figura A 3 Níveis de energia do íon Er^{3+} .

A.2 O Processo de Relaxação Cruzada.

Em fibras altamente dopadas o tempo de vida do íon Er^{3+} depende fortemente da ocorrência de relaxação cruzada. O processo de relaxação cruzada envolve dois íons vizinhos no primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$ (Figura A4): um íon transfere sua energia para o outro, tendo como resultado um íon no segundo estado excitado $^4I_{9/2}$ e outro no estado fundamental $^4I_{15/2}$. O íon do estado $^4I_{9/2}$ decai rapidamente para o estado $^4I_{13/2}$ e, como consequência do processo de relaxação cruzada, temos a perda de um íon excitado que poderia ter amplificado um foton.

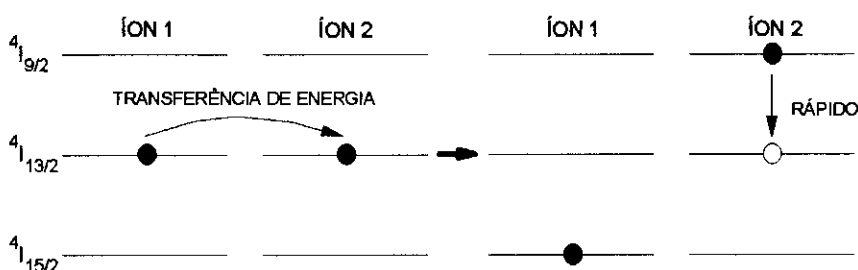
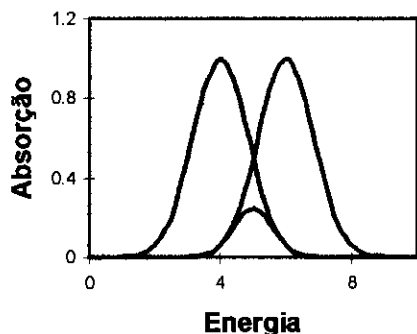


Figura A 4 Processo de relaxação cruzada



A taxa de transição de dois íons A e B, inicialmente nos estados a e b, para os estados a' e b' é dada pela Regra de Ouro de Fermi:

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

onde $g(E)$ (ver figura ao lado) é a superposição das absorções das duas transições $a \rightarrow a'$ e $b \rightarrow b'$ e H_{AB} é o hamiltoniano de interação coulombiana entre os elétrons dos íons A e B (ver figura A5):

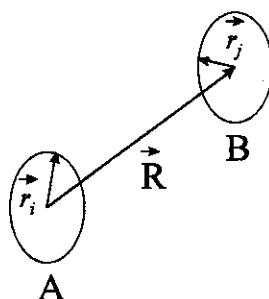


Figura A 5 Configuração dos íons A e B

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

onde R é a separação entre os íons A e B (Figura A5), localizados respectivamente na origem e em (R, Θ, Φ) e ϵ é a constante dielétrica do meio.

Expandindo $\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R} - \vec{r}_j|}$ nos harmônicos esféricos (supondo $r_i, r_j \leq R$), temos:

$$H_{AB} \propto \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ m_1, m_2}} \frac{r_i^{l_1} r_j^{l_2}}{R^{l_1+l_2+1}} Y_{l_1 m_1}(\theta_i, \varphi_i) Y_{l_2 m_2}(\theta_j, \varphi_j) Y_{l_1+l_2, m_1+m_2}^*(\Theta, \Phi)$$

A taxa de relaxação cruzada entre os íons A e B para uma transição por dipolo elétrico é obtida fazendo-se $l_1=l_2=1$ (a escolha de m_1 e m_2 depende da polarização da luz incidente):

$$P_{AB}^{dd} \propto \left(\frac{1}{R^3} \right)^2 |<a|\sum_i r_i Y_{1m_1}(\theta_i, \varphi_i)|a'>|^2 |<b|\sum_j r_j Y_{1m_2}(\theta_j, \varphi_j)|b'>|^2$$

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

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

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

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

onde k é uma constante de proporcionalidade.

A Figura A6 mostra um gráfico do tempo de vida efetivo τ_{ef} vs a concentração C do íon de Er^{3+} para dois valores diferentes de k :

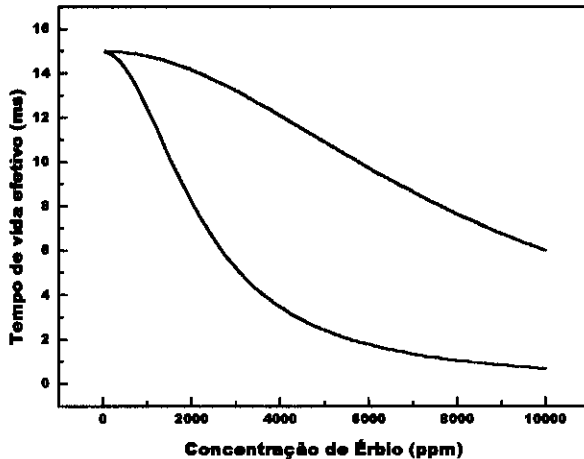


Figura A 6 Gráfico teórico do tempo de vida efetivo τ_{ef} vs a concentração C de Er^{3+} para dois valores de k .

Apêndice B

B.1 A Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd - Ofelt considera que nos íons terra-rara a transição óptica é do tipo dipolo elétrico, que se torna possível apenas pela quebra de simetria devida ao campo cristalino no sítio do íon. Expandindo este campo nos tensores esféricos obtém-se a taxa de relaxação cruzada em termos de apenas três parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , que dependem da simetria, intensidade e distância dos dipolos elétricos vizinhos dos íons terra-rara, isto é, da matriz vítrea. A taxa de transferência entre íons devida à relaxação cruzada depende também da concentração (distância interiônica) e do elemento de matriz para a transição entre os estados iniciais e os os estados finais. Os únicos parâmetros que podemos variar para a obtenção de nosso objetivo são os Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 .

A taxa de transição de dois íons A e B, inicialmente nos estados a e b, para os estados a' e b' é dada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$P_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle ab | H_{AB} | a'b' \rangle|^2 \int g_{aa'}(E) g_{bb'}(E) dE \quad (\text{eq. b.1})$$

onde $g(E)$ é a função normalizada da linha de absorção para a transição $a \rightarrow a'$ e $b \rightarrow b'$ e H_{AB} é o hamiltoniano de interação entre os elétrons dos íons A e B:

$$H_{AB} = \sum_{l < m} \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_l - \vec{r}_m'|} = \sum_{l < m} \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_l - \vec{R} - \vec{r}_m|}$$

onde R é a separação entre os íons A e B (Figura A5), localizados respectivamente na origem e em (R, Θ, Φ) e ϵ é a constante dielétrica do meio.

Expandindo $\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_m - \vec{r}_l|}$ nos harmônicos esféricos (supondo $r_l, r_m \leq R$), temos:

$$H_{AB} = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ q_1 q_2}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon R^{k_1+k_2+1}} C_{q_1 q_2}^{k_1 k_2} D_{q_1}^{(k_1)}(A) D_{q_2}^{(k_2)}(B)$$

onde

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j), \quad C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j),$$

$D_{q_1}^{(k_1)}(A)$ e $D_{q_2}^{(k_2)}(B)$ estão centrados em A e B e $C_{q_1 q_2}^{k_1 k_2}$ depende de Θ e Φ .

Portanto,

$$\langle ab|H_{AB}|a'b'\rangle = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ q_1, q_2}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon R^{k_1+k_2+1}} C_{q_1 q_2}^{k_1 k_2} \langle a|D_{q_1}^{(k_1)}(A)|a'\rangle \langle b|D_{q_2}^{(k_2)}(B)|b'\rangle \quad (\text{eq. b.2})$$

A taxa de relaxação cruzada entre os íons A e B para uma transição por dipolo elétrico é obtida substituindo a eq. b.2 com $k_1=k_2=1$ (a escolha de q_1 e q_2 depende da polarização da luz incidente) na eq. b.1:

$$P_{AB}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon R^3} \right)^2 |C_{q_1 q_2}|^2 \langle a|D_{q_1}^{(1)}(A)|a'\rangle^2 \langle b|D_{q_2}^{(1)}(B)|b'\rangle^2 S \quad (\text{eq. b.3})$$

$$\text{onde } S = \int g_{aa'}(E) g_{bb'}(E) dE$$

Como $D_{q_1}^{(1)}$ e $D_{q_2}^{(1)}$ são operadores ímpares, para que $\langle a|D_{q_1}^{(1)}|a'\rangle$ e $\langle b|D_{q_2}^{(1)}|b'\rangle$ sejam diferentes de zero, as autofunções dos estados a e a' , b e b' não podem ter a mesma paridade. As autofunções dos elétrons do íon Er^{3+} são combinações lineares de autofunções $4f$ ($l=3$), todas com paridade ímpar, e em princípio a transição óptica entre os níveis é proibida. Íons e átomos externos podem quebrar essa simetria e misturar autofunções de $l=\text{par}$ com $l=3$, tornando a transição possível.

Como as transições são resultado de misturas de autofunções $4f^N$ com configurações de paridade oposta, devemos conhecer não apenas as energias e autofunções de configurações como $4f^{N-1}5d$, mas também o potencial de interação dos elétrons dos íons com o material hospedeiro responsável pela mistura.

A mistura de configurações de paridade oposta ocorre se o potencial V de interação dos elétrons dos íons com o meio hospedeiro contém termos de paridade ímpar. Então na expansão:

$$V = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \quad (\text{eq. b.4})$$

devem existir A_{tp} com t ímpar que não se anulam.

Uma larga linha de absorção corresponde à transição do estado a para o estado a' (bem como do estado b para o estado b'). A taxa de transição de uma linha espectral é portanto a soma das taxas de transição das várias linhas componentes, levando-se em consideração as diferentes probabilidades de ocupação das componentes. Como a diferença entre as energias das $(2J+1)$ componentes é muito pequena, podemos considerar que todas as componentes têm igual probabilidade de ser ocupadas. Assim a taxa de relaxação cruzada por dipolo elétrico fica⁴⁵:

$$P_{AB}^{dd} = \frac{1}{(2J_A + 1)(2J_B + 1)} \frac{2}{3} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon R^3} \right)^2 \left[\sum_{\substack{ii' \\ jj' \\ q_1 q_2}} \langle a_i | D_{q_1}^{(1)}(A) | a_{i'} \rangle^2 \langle b_j | D_{q_2}^{(1)}(B) | b_{j'} \rangle^2 \right] \bar{S} \quad (\text{eq. b.5})$$

onde $\bar{S}$ é uma integral de superposição média das linhas de absorção para a transição $a \rightarrow a'$ e $b \rightarrow b'$ e substituímos $\sum_{ii'} \langle a_i | D_{q_1}^{(1)} | a_{i'} \rangle^2$ por seu valor médio $\frac{1}{3} \sum_{ii'} \langle a_i | D_{q_1}^{(1)} | a_{i'} \rangle^2$.

Por Teoria de Perturbação (e algumas aproximações) pode-se chegar a¹⁶:

$$\sum_{ii' q_1} \langle J_A a_i | D_{q_1}^{(1)} | J'_A a_{i'} \rangle = \sum_{\lambda, par} \Omega_{\lambda\lambda} \langle J_A || U^{(\lambda)} || J'_A \rangle^2 \quad (\text{eq. b.6})$$

$$\text{onde} \quad \Omega_{\lambda} \equiv (2\lambda + 1) \sum_i (2t + 1) B_t \Xi^2(t, \lambda), \quad B_t = \sum_p \frac{|A_{tp}|^2}{(2t + 1)^2},$$

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n'l'} (2l + 1)(2l' + 1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\langle n'l | r | n'l' \rangle \langle n'l' | r | n'l \rangle}{\Delta(n'l')},$$

$$\Delta(n'l') = E(J) - E(n'l', J'') = E(J') - E(n'l', J'')$$

e $U^{(\lambda)}$ é a soma sobre todos os elétrons do operador tensorial $u^{(\lambda)}$ de ordem λ para o qual os elementos de matriz reduzida não nulos são:

$$\langle l || u^{(\lambda)} || l \rangle = 1.$$

Substituindo a eq. b.6 na eq. b.5, obtemos:

$$P_{AB}^{dd} = \frac{1}{(2J_A + 1)(2J_B + 1)} \frac{2}{3} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon R^3} \right)^2 \left[\sum_{\lambda, par} \Omega_{\lambda\lambda} \langle J_A || U^{(\lambda)} || J'_A \rangle^2 \right] \left[\sum_{\lambda, par} \Omega_{\lambda\lambda'} \langle J_B || U^{(\lambda)} || J'_B \rangle^2 \right] \bar{S}$$

Como todos os elementos de matriz reduzida de $U^{(\lambda)}$ para $\lambda > 6$ se anulam, a taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} depende apenas dos parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 :

$$P_{AB}^{dd} = \frac{1}{(2J_A + 1)(2J_B + 1)} \frac{2}{3} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon R^3} \right)^2 \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda\lambda} \langle J_A || U^{(\lambda)} || J'_A \rangle^2 \right] \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda\lambda'} \langle J_B || U^{(\lambda)} || J'_B \rangle^2 \right] \bar{S} \quad (\text{eq. b.7})$$

De acordo com a eq. b.7, a taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} é inversamente proporcional à distância interiônica R . Se aumentamos a concentração do íon Er^{3+} , diminuimos R e aumentamos P_{AB}^{dd} . Queremos aumentar a concentração de Érbio sem aumentar a taxa de relaxação cruzada: um aumento na concentração de Érbio aumenta a amplificação, enquanto um aumento na taxa de relaxação cruzada diminui o tempo de vida do primeiro estado excitado e portanto diminui a amplificação. Os elementos de matriz reduzida dependem do íon com o qual estamos trabalhando (ou seja, Er^{3+}) e os únicos parâmetros que dependem da matriz vítrea são os parâmetros de Judd - Ofelt Ω_λ e a constante dielétrica ϵ . Assim, para atingir nosso objetivo, devemos variar os parâmetros Ω_λ :

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_t (2t + 1) B_t \Xi^2(t, \lambda)$$

As integrais radiais para o íon Er^{3+} e os símbolos 3-j e 6-j de Racah estão tabelados e $\Xi(t, \lambda)$ pode assim ser calculado. B_t é uma função dos coeficientes A_{tp} da expansão do potencial V de interação dos elétrons do íon com o meio hospedeiro (eq. b.4). E, para que os parâmetros Ω_λ sejam calculados, precisamos obter A_{tp} .

B.2. Cálculo de $\Xi(t, \lambda)$.

Para calcularmos $\Xi(t, \lambda)$, precisamos dos seguintes símbolos de Racah⁴⁶:

$$S_1(l') = \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_2(t, l') = \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_3(\lambda, t, l') = \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix}$$

Algumas propriedades desses símbolos são apresentadas a seguir:

1. Símbols 3-j (acoplamento de dois momentos angulares):

a) Para que $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ seja diferente de zero, $l_1 + l_2 + l_3$ deve ser par.

b) $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_i & l_j & l_k \\ m_i & m_j & m_k \end{pmatrix}$ se (i, j, k) é uma permutação par de $(1, 2, 3)$

$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{l_i + l_j + l_k} \begin{pmatrix} l_i & l_j & l_k \\ m_i & m_j & m_k \end{pmatrix}$ se (i, j, k) é uma permutação ímpar de $(1, 2, 3)$

c) Para que o símbolo $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ seja diferente de zero, l_1 , l_2 e l_3 devem satisfazer a condição para formação de um triângulo: se l_1 é maior que l_2 e l_3 , então $l_1 \leq l_2 + l_3$.

Como $S_1(l')$ e $S_2(t, l')$ devem seguir a propriedade a), a propriedade b) se reduz a:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_i & l_j & l_k \\ m_i & m_j & m_k \end{pmatrix} \quad \text{para permutações pares e ímpares de (1,2,3)}$$

2. Símbolos 6-j (acoplamento de três momentos angulares):

a) As colunas podem ser rearranjadas em qualquer ordem.

b) Quaisquer dois números na linha de baixo podem ser trocados pelos correspondentes números da linha de cima.

As relações para permutações dos números dos símbolos 3-j e 6-j são necessárias para o uso das tabelas em [45].

As autofunções dos elétrons do íon Er^{3+} são combinações lineares de autofunções $4f$, ou seja, $l=3$. Para que $S_1(l')$ (com $l=3$) seja diferente de zero, pelas propriedades a) e c) dos símbolos 3-j, l' deve ser igual a 2 ou 4. Esperamos que o termo na somatória da equação para $\Xi(t, \lambda)$ com $l'=2$ e $n'=5$ predomine sobre os demais¹ e, a seguir, consideraremos apenas $l'=2$. Para que $S_2(t, l')$ (com $l=3$ e $l'=2$) seja diferente de zero, pelas propriedades a) e c) dos símbolos 3-j, t deve ser igual a 1, 3 ou 5². A Tabela B.1 mostra os valores dos símbolos $S_1(l')$, $S_2(t, l')$ e $S_3(\lambda, t, l')$:

¹ Isto é esperado porque $\Delta(5d)$ é a menor diferença de energia e porque a superposição entre as autofunções $4f$ e outros orbitais do tipo $n'd$ com $n' \geq 6$ resultaria em integrais radiais menores [2].

² Assim, o somatório em t na equação de Ω_λ se restringe a $t=1, 3$ e 5 , ou seja, a termos de paridade ímpar na expansão do potencial V de interação dos elétrons dos íons com o meio hospedeiro (eq. b.4) (A_{tp} com t ímpar). Portanto, os parâmetros Ω_λ carregam a condição para que haja mistura de autofunções $l=\text{par}$ com autofunções $l=3$.

λ	t	$S_1(l')$	$S_2(t,l')$	$S_3(\lambda,t,l')$
2	1	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$\frac{1}{5}\sqrt{\frac{2}{7}}$
2	3	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$\frac{2}{\sqrt{105}}$	$\frac{2}{35}$
2	5	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{10}{231}}$	0
4	1	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	0
4	3	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$\frac{2}{\sqrt{105}}$	$\frac{1}{21}\sqrt{\frac{11}{2}}$
4	5	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{10}{231}}$	$\frac{1}{3\sqrt{385}}$
6	1	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	0
6	3	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$\frac{2}{\sqrt{105}}$	0
6	5	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{10}{231}}$	$\frac{1}{\sqrt{77}}$

Tabela B 1 Símbolos 3-j e 6-j para $l=3$ e $l'=2$.

As integrais radiais $\langle nl | r | n'l' \rangle$ e $\langle nl | r^2 | n'l' \rangle$ estão tabeladas em [16]:

$\langle 4f r 5d \rangle$	$0.325 \text{ \AA}$
$\langle 4f r^3 5d \rangle$	$0.407 \text{ \AA}^3$
$\langle 4f r^5 5d \rangle$	$0.824 \text{ \AA}^5$

Tabela B 2 Integrais radiais para o íon Er^{3+} .

Com as tabelas B.1 e B.2, podemos calcular $\Xi(t, \lambda)$:

$$\Xi(t, \lambda) = 2[2(3)+1][2(2)+1](-1)^{3+2} S_1(l'=2) S_2(t, l'=2) S_3(\lambda, t, l'=2) \frac{\langle 4f | r | 5d \rangle \langle 4f | r^2 | 5d \rangle}{\Delta(5d)}$$

com $\Delta(5d) = 92000 \text{ cm}^{-1}$ [16].

λ	t	$\Xi(t, \lambda)$
2	1	-0.0857
2	3	0.0382
2	5	0
4	1	0
4	3	0.0747
4	5	-0.0245
6	1	0
6	3	0
6	5	-0.1645

Tabela B 3 $\Xi(t, \lambda)$ para o íon Er^{3+} .

B.3. Cálculo de A_{tp} , B_t e Ω_λ .

O potencial de interação de um elétron j do íon Er^{3+} com cargas q_i em $\vec{r}_i$ é coulombiano:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{f_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

onde $\vec{r}_j$ é a posição do elétron e $f_i \equiv \frac{q_i}{e}$.

Expandindo $\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ nos harmônicos esféricos $Y_\varphi(\theta, \varphi)$ (supondo $r_j \ll r_i$), temos:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i f_i \left(\sum_t \sum_{p=-t}^t \frac{4\pi}{2t+1} \frac{r_j^t}{r_i^{t+1}} Y_\varphi(\theta_i, \varphi_i) Y_\varphi^*(\theta_j, \varphi_j) \right)$$

onde $(r_j, \theta_j, \varphi_j)$ são as coordenadas do elétron e $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ são as coordenadas das cargas q_i .

Como $Y_{t-p}(\theta, \varphi) = (-1)^p Y_\varphi^*(\theta, \varphi)$, podemos fazer a substituição $Y_\varphi(\theta_i, \varphi_i) \rightarrow Y_\varphi^*(\theta_i, \varphi_i)$ e $Y_\varphi^*(\theta_j, \varphi_j) \rightarrow Y_\varphi(\theta_j, \varphi_j)$:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i f_i \left[\sum_t \sum_{p=-t}^t r_j^t \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} \frac{Y_\varphi^*(\theta_i, \varphi_i)}{r_i^{t+1}} \right) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} Y_\varphi(\theta_j, \varphi_j) \right) \right]$$

$$A_{\varphi} \equiv -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i f_i \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} \frac{Y_{\varphi}^*(\theta_i, \varphi_i)}{r_i^{t+1}} \right) \Rightarrow V = \sum_{\varphi} A_{\varphi} r_j^t C_p^{(t)}(\theta_j, \varphi_j)$$

$$\therefore V = \sum_{\varphi} A_{\varphi} D_p^{(t)} \quad \text{com} \quad A_{\varphi} \equiv (-1)^{p+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i f_i \frac{Y_{t-p}(\theta_i, \varphi_i)}{r_i^{t+1}}$$

Para calcularmos A_{tp} , precisamos dos harmônicos esféricos $Y_{\varphi}(\theta, \varphi)$ e da configuração de cargas q_i (ou seja, de $f_i \equiv \frac{q_i}{e}$ e de suas coordenadas $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$).

Para uma determinada configuração de cargas, os cálculos numéricos foram realizados em uma planilha do software Excel. Os harmônicos esféricos $Y_{\varphi}(\theta, \varphi)$ foram calculados, também no Excel, usando o algoritmo apresentado no Apêndice A1.

A partir de A_{tp} , podemos calcular B_t :

$$B_t = \sum_p \frac{\text{Re}(A_{\varphi})^2 + \text{Im}(A_{\varphi})^2}{(2t+1)^2}$$

E a partir de B_t e de $\Xi(t, \lambda)$ (Tabela B.3), podemos calcular Ω_{λ} :

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_t (2t + 1) B_t \Xi^2(t, \lambda)$$

B.3. Cálculo da distância R entre os íons de Er^{3+} .

A densidade de íons de Er^{3+} é igual ao número de íons N_{Er} em uma cela unitária, vezes a massa m_{Er} de um íon, dividido pelo volume V da cela unitária. Para um arranjo cúbico primitivo, temos apenas um íon em um volume igual a R^3 :

$$\rho_{\text{Er}} = \frac{N_{\text{Er}} m_{\text{Er}}}{V} = \frac{m_{\text{Er}}}{R^3} \quad (\text{para um arranjo cúbico primitivo})$$

onde $m_{\text{Er}} = \frac{167}{N_A} g$ e N_A é o número de Avogadro.

A concentração C é a razão entre a densidade de íons de Er^{3+} e a densidade do vidro:

$$C = \frac{\rho_{Er}}{\rho_{vidro}} = \frac{m_{Er}}{\rho_{vidro}} \frac{1}{R^3}$$

$$\therefore R^3 = \frac{m_{Er}}{C \rho_{vidro}} \quad (\text{eq. b.3.1})$$

Para uma determinada matriz vítrea, a concentração C e a densidade ρ_{vidro} são conhecidas e a distância interiônica ao cubo R^3 é obtida pela eq. b.3.1.

B.4. Cálculo da taxa de relaxação cruzada $P^{(RC)}$.

Substituindo a eq. b.3.1 na equação da taxa de relaxação cruzada (eq. b.1), temos:

$$P^{(RC)} = \left[\frac{2}{3} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{m_{Er}^2} \right] \frac{1}{(2J_A + 1)(2J_{A'} + 1)(\frac{\epsilon}{\epsilon_0})^2} C^2 \rho_{vidro}^2 \bar{S} \times \quad (\text{eq. b.4.1})$$

$$\times \left[\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} < J_A \| U^{(\lambda)} \| J'_A >^2 \right] \left[\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} < J_{A'} \| U^{(\lambda)} \| J'_{A'} >^2 \right]$$

De acordo com a Figura A1, o processo de relaxação cruzada envolve dois íons vizinhos no primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$: um íon transfere sua energia para o outro, tendo como resultado um íon no terceiro estado excitado $^4I_{9/2}$ e outro no estado fundamental $^4I_{15/2}$. Portanto, $J_A = \frac{1}{2}$, $J_{A'} = \frac{1}{2}$ e $J'_A = J'_{A'} = \frac{1}{2}$.

Os elementos de matriz reduzida $< J \| U^{(\lambda)} \| J' >$ ⁴⁷:

$< ^4I_{13/2} \ U^{(2)} \ ^4I_{15/2} >^2$	0.0188
$< ^4I_{13/2} \ U^{(4)} \ ^4I_{15/2} >^2$	0.1176
$< ^4I_{13/2} \ U^{(6)} \ ^4I_{15/2} >^2$	1.4617
$< ^4I_{9/2} \ U^{(2)} \ ^4I_{13/2} >^2$	0.0003
$< ^4I_{9/2} \ U^{(4)} \ ^4I_{13/2} >^2$	0.0081
$< ^4I_{9/2} \ U^{(6)} \ ^4I_{13/2} >^2$	0.64

Tabela B 4 Elementos de matriz reduzida para o íon Er^{3+} .

Para uma determinada matriz vítrea, com os valores de Ω_{λ} obtidos (item B.2) e os elementos de matriz reduzida dados na Tabela B.4, a taxa de relaxação cruzada é obtida pela eq. b.4.1.

Os parâmetros que dependem da matriz vítrea podem ser facilmente alterados na planilha do Excel. Esses parâmetros estão na Tabela B.5, com as unidades em que devem ser fornecidos:

f_i	<i>adimensional</i>
(x_i, y_i, z_i)	$\text{\AA}$
ϵ/ϵ_0	<i>adimensional</i>
C	<i>ppm</i>
ρ_{vidro}	g/cm^3

Tabela B 5 Parâmetros que dependem da matriz vítrea com as unidades em que devem ser fornecidos na planilha do Excel.

Os parâmetros obtidos na planilha estão na Tabela B.6, com as respectivas unidades:

B_t	$(\text{cm}^{-1}/\text{\AA})^2$
Ω_λ	$\text{\AA}^2$
$p^{(RC)}$	$1/s$

Tabela B 6 Parâmetros obtidos na planilha do Excel, com as respectivas unidades

B.5. Exemplos.

Supondo um arranjo tetraédrico para o íon Er^{3+} e as (quatro) cargas vizinhas e:

$S=1 \times 10^{-3} \text{ 1/cm}^{-1}$
$\epsilon/\epsilon_0=1$
$\rho_{\text{vidro}}=2 \text{ g/cm}^3$

Tabela B 7 Parâmetros utilizados na simulação

obtivemos, variando a concentração do íon e mantendo constante a distância entre o íon e as cargas vizinhas, um gráfico do tempo de vida efetivo vs a concentração de Er^{3+} .

A configuração de cargas (tetraédrica), com o íon na origem e $1\text{\AA}$ entre o íon e cada carga vizinha, é:

	carga 1	carga 2	carga 3	carga 4
f_i	-1	-1	-1	-1
x_i	0	0.943	-0.471	-0.471
y_i	0	0	0.816	-0.817
z_i	1	-0.333	-0.333	-0.333

Tabela B 8 Configuração de cargas utilizada na simulação.

O tempo de vida efetivo é uma função do tempo de vida intrínseco τ_0 do primeiro estado excitado ($\approx 15\text{ms}$) e da taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} :

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

$$\tau_{ef}(ms) = \frac{1000}{\frac{1000}{15} + P_{AB}^{dd}(1/s)}$$

A Figura B.1 mostra o gráfico do tempo de vida efetivo τ_{ef} vs a concentração C do íon de Er^{3+} :

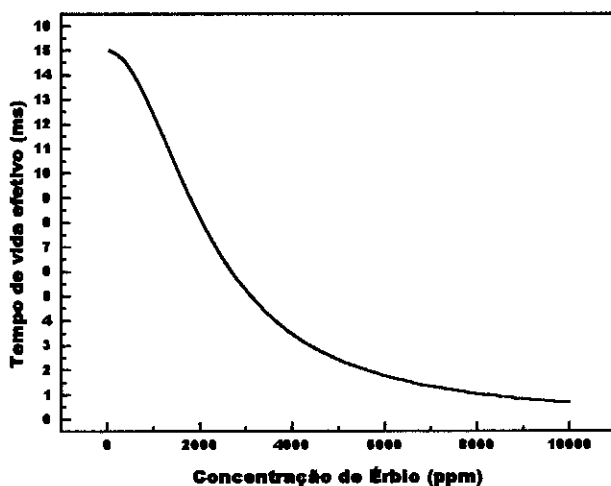


Figura B 1 Gráfico do tempo de vida efetivo τ_{ef} vs a concentração C de Er^{3+} .

Mantendo a concentração C constante ($C=10.000 \text{ ppm}$) e variando a distância r entre o íon e as cargas vizinhas, obtivemos um gráfico da taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} vs a distância r (Figura B.2):

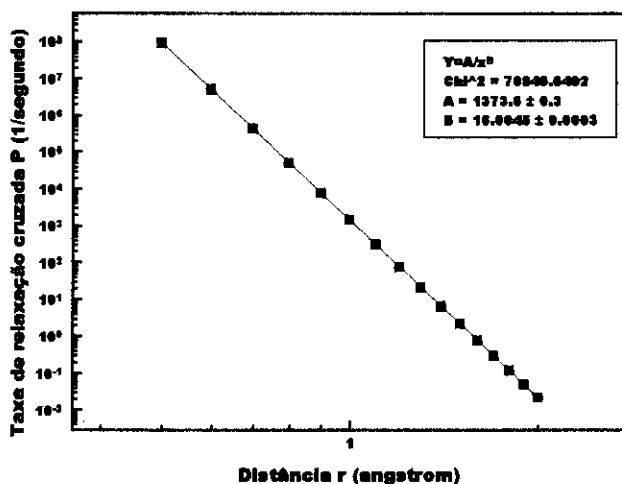


Figura B 2 Gráfico da taxa de relaxação cruzada P_{AB}^{dd} vs a distância r entre o íon e as cargas vizinhas.

Um ajuste do tipo $P = \frac{A}{r^B}$ aos pontos do gráfico da Figura B.2 mostra que a taxa de relaxação cruzada P cai com $1/r^{16}$. De fato, A_{tp} cai com $1/r^{t+1}$ e o termo predominante é o termo para $t=3$ (o termo para $t=1$ deve ser nulo para que o campo elétrico sobre o íon seja nulo e este esteja em sua posição de equilíbrio). Assim, B_t cai com $1/(r^4)^2$ e a taxa de relaxação cruzada P , para dois íons, cai com $1/r^{16}$.

5. Bibliografia

- ¹ Holloway, P. G. The Physical properties of Glass, Wykeham Publications (London) Ltda. (1973).
- ² J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Tech., 32, 147, (1948).
- ³ U. S. Patent n° 3,849,739 (1974)
- ⁴ U. S. Patent n° 3,883,357 (1975)
- ⁵ V. Kozhukharov, M. Marinov, G. Grigorova, J. Non-Cryst. Sol., 28, (1978) 429-430
- ⁶ Vladimir Kozhukharov, Herbert Bürger, Stoiko Neov, Bozhko Sidzhimov, Polyhedron, 5, 3 (1987)
- ⁷ A. Abdel-Kader, A. A. Higazy, M. M. Elkholy, J. of Mat. Sc. in Eletronics, 2, (1991) 204-208
- ⁸ J. S. Wang, M. J. Weber, E. M. Vogel and E. Snitzer, Optical Materials, 3, 187, (1994).
- ⁹ S. Neov, V. Kozhukharov, I. Gerasimova, K. Krezhov, B. Sidzhimov, J. Phys. C: Sol. St.Phys., 12, (1979), 2475,
- ¹⁰ R. F. Cuevas, S. C. de Castro, C. L. Cesar, L. C. Barbosa – XX ENFMC – p. 186, Caxambu 1997
- ¹¹ Takao Sekiya, Norio Mochida, Atushi Ohtsuka and Mamoru Tonokawa, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 97(12) , (1989) 1435-40
- ¹² George Brady, J. Chem. Phys, 27, 300, (1957),
- ¹³ D. J. DiGiovanni, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 244 (1992), 135-142
- ¹⁴ J. S. Wang, D. P. Machenirth, F. Wu, E. Snitzer, E. M. Vogel, Optics Letters, 19, 18, (1994)
- ¹⁵ Sun Il Kim, S. I. Yun, Journal of Luminescence 60&61, (1994) 233-236
- ¹⁶ B. R. Judd, Phys. Rev., 127, 750, (1962).
- ¹⁷ G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37, 511, (1962)
- ¹⁸ J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer, J. L. Jackel, V. L. da Silva, Y. Silberberg, J. Non-Cryst. Sol., 178 (1994) 109-113.
- ¹⁹ Salmang, Hermann– Fundamentos Fisico-quimicos de la Fabricacion del Vidrio – Aguilar (Madrid), (1962)
- ²⁰ M. J. F. Digonnet, in: rare earth doped laser and amplifiers, Ed. Marcel Dekker Inc. 1993.
- ²¹ M. Yamada, T. Kanamori, Y. Teruma, M. Simizu, K. Sagawa and S. Sudo, IEEE Phot. Tech. Lett. 8 (7), (1996), 882-884,
- ²² C. A. Millar, M. C. Brierley and P. W. France, ECOC'97, vol. 1, (1988), 66-69,
- ²³ A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo, Electr. Lett. 33(10), (1997), 863-64,
- ²⁴ A. Mori, Y. Oishi, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, K. Oikawa, S. Sudo, OFC'97, paper PD1, Dallas, Texas, (1997)
- ²⁵ US Patent n° 5251062, (1993)
- ²⁶ N. V. Ovcharenko, A. K. Yakhind, Optical Glass, 3, (1966), 192-196,
- ²⁷ R. D. Vegrenovich, S. P. Podolyachuk, I. A. Lopatniuk, N. O. Stasik, S. D. Tkachov, J. Non-Cryst. Sol., 171, (1994), 243-248
- ²⁸ J. Heo, D. Lan, G. H. Sigel, Jr, E. A. Mendoza and D. A. Hensley, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2, (1992)
- ²⁹ Takashi Uchino, Toshinobu Yoko, J. Non-Cryst. Sol., 204, (1996) 243-252.
- ³⁰ C. A. Angel, 2nd Symp. Halide Glasses, (1983), 234
- ³¹ A. Hruby, Czech. J. Phys., b22, (1972), 1187-1191.
- ³² Raul F. Cuevas, Luiz C. Barbosa, Ana M. de Paula, Yudong Liu, Victor C. S. Reynoso, Oswaldo L. Alves, Norberto Aranha, Carlos L. Cesar, J. Non-Cryst. Sol., 191, (1995), 107-114
- ³³ Raul F. Cuevas, Ana M. de Paula, Oswaldo L. Alves, Norberto Aranha, José A. Sanjurjo, Carlos L. Cesar and Luiz C. Barbosa, J. Mater. Chem., 6, (11), (1996) 1811-1814

- ³⁴ A. N. Grant, *British J. Appl. Phys.*, 11 (1960) 85-87
- ³⁵ Eugene H Fontana, *Ceramic Bulletin*, 496 (1970) 594-597
- ³⁶ S. J. Wilson and D. Poole, *Mat. Res. Bull.*, 25, (1990) 113-118
- ³⁷ Willian J. Miniscalco, *J. Lightwave Tech.*, 9, 2, (1991)
- ³⁸ E. M. Vogel, M. J. Weber, D. M. Krol, *Phys. Chems. Glasses*, 32, 6, (1991)
- ³⁹ G. H. Dieke, H. M. Grosswhite, *Appl. Opt.*, 2, 675, (1963).
- ⁴⁰ Kazuo Arai, Hiroshi Namikawa, Ken Kumata, Tatsutoku Honda, Yoshiro Ishii and Takashi Handa, *J. Appl. Phys.*, 59(10), (1986)
- ⁴¹ D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate and P. H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.*, 61(18), (1992),
- ⁴² Frederick G. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, 68(17) (1996)
- ⁴³ M. A. Marcus, A. Polman, *J. Non-Cryst. Sol.*, 136, (1991) 260-265,
- ⁴⁴ E. Snokes, G. N. van den Hoven and A. Polaman, *J. Appl. Phys.*, 73, (1993) 8179
- ⁴⁵ Takashi Kushida, *J. of. The Phys. Society of Japan*, 34, 5, (1973), 1318-1326.
- ⁴⁶ M. Rotenberg, R. Bivius, N. Metropolis, J. K. Wooten Jr, *The Technology Press, M.I.T.* (1959)
- ⁴⁷ M. J. Weber, *Phys. Rev.*, 157, 2, (1967), 262-272.

* O presente trabalho de tese foi apresentado e faz parte dos resumos e anais do encontros:

- “Síntese e Caracterização de Vidros Óxidos de Metais Pesados à Base de Óxido de Telúrio” - XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pg. 271 – Águas de Lindóia – 1996
- “Síntese e Caracterização do Sistema $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ para Dispositivos Ópticos”- XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pg. 196 – Caxambu – 1997
- “Síntese e Caracterização dos Sistemas $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ” - XIII Encontro Técnico sobre Vidros (ABIVIDRO), pgs. 1-8 – São Paulo – 1996

* O presente trabalho foi submetido para apresentação e anais das conferências:

- “Synthesis and Characterization of the High Er^{3+} Content Doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ Glass System”- 9th International Conference on Modern Materials & Technologies – Florenza – Italy – june 1998
- “Influence of High Er^{3+} Content on TeO_2 - Based Glasses”- 18th International Congress on Glass – California – USA – july 1998.