



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er^{3+} Visando
Aplicações em Fibras e Amplificadores Ópticos**

Marlon Caetano

Uberlândia, 30 de Julho de 2013

Marlon Caetano

***Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er^{3+} Visando
Aplicações em Fibras e Amplificadores Ópticos***

Uberlândia

Julho de 2013

Marlon Caetano

***Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er^{3+} Visando
Aplicações em Fibras e Amplificadores Ópticos***

*Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de
Uberlândia, como requisito para
obtenção do Título de Mestre em
Física, sob orientação do Prof. Dr.
Noelio Oliveira Dantas.*

Uberlândia

Julho de 2013

Marlon Caetano

“Estudo de sistemas vítreos dopados com íons de Er^{3+} visando aplicações em fibras e amplificadores ópticos”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

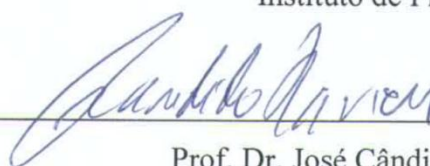
Uberlândia, 30 de julho de 2013.

Banca Examinadora:




Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas – Orientador

Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. José Cândido Xavier

Instituto de Física UFU



Prof. Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho

Instituto de Física UFAL

Uberlândia, Julho de 2013

A Jesus Cristo, que me deu força para concluir o trabalho. “Tudo posso naquele me fortalece. Filipenses 4:13.

Aos meus pais; irmãos; minha noiva, filha e
sobrinhas, pelo amor, paciência em todos os
momentos de minha vida.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela excelente orientação, paciência, dedicação (sábados, domingos e feriados), ensinamentos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Virgílio do Departamento de Física da UFJF, pela disponibilidade do equipamento para as medidas de Fotoluminescência e Fotoluminescência com Resolução Temporal. Ao aluno Geraldo e também aos outros pela realização das medidas.

Aos Professores do Instituto de Física da UFU, que participaram da minha formação na graduação e Pós-graduação.

Aos amigos conquistados na graduação: Ricardo, Djalma, Damaso, Hermes, Josafá, Cícero, Djair e outros.

Aos amigos (orientados) conquistados no LNMIS: Guilherme, Elisson, Ernesto, Elias, Rodrigo, Bruno, Philipe, Valdeir, Anielle e Alessandra.

Aos amigos conquistados no Instituto de Física da UFU: Arnaldo, Gustavo, Renato, e tantos outros.

Aos Funcionários do Instituto de Física da UFU: Agrenor, Alessandro, Guilherme, André, Edimar, Rui e outros.

Ao CNPq, Capes e FAPEMIG quanto à aprovação de projetos de pesquisa para o LNMIS e ao Governo de Minas Gerais pela concessão da licença para frequentar o curso de mestrado.

Sumário

Capítulo 1

1. Introdução e Objetivos	22
1.1. Introdução.....	22
1.2. Objetivos desta pesquisa.....	25

Capítulo 2

2. Fundamentação Teórica	26
2.1. Definição de Vidro	26
2.2. Temperatura e Intervalo de Transição Vítrea (T_G).....	26
2.3. Condições de Vitrificação	28
2.4. Teorias estruturais.....	28
2.4.1. Critério de Goldschmidt (1926).....	28
2.4.2. Regras de Zachariasen (1932).....	29
2.5. Modelos cinéticos	32
2.5.1. Cristalização.....	33
2.5.2. Teoria clássica da nucleação	34
2.5.3. Nucleação homogênea e heterogênea	34
2.5.4. Crescimento dos cristais	35
2.6. Estabilidade térmica dos vidros	35
2.7. Vidros Fosfatos e Silicatos	36
2.8. Fibras Ópticas	38
2.8.1. Histórico	38
2.8.2. Fibras Ópticas	39
2.8.3. Atenuação	39
2.9. Amplificador Óptico a Fibra Dopada.....	40
2.10. Funcionamento do EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification).....	41
2.11. Laser bombeador	43
2.12. Terras Raras ou Lantanídeos	45
2.12.1. Propriedades gerais dos Terras Raras.....	45
2.12.2. O elemento Érbio (Er)	46
2.13. Teoria da Perturbação Dependente do Tempo	48

2.13.2. Absorção	55
2.13.3. Emissão Estimulada	55
2.13.4. Emissão Espontânea	57
2.16.5. Perturbação Incoerente	57
2.14.6. Regras de seleção	61
2.14. Modelo Proposto por Judd e Ofelt	63
2.14.1. Regras de transição em terras raras	63
2.14.2. Potencial do campo cristalino	64
2.14.3. Aplicação nos Íons Terras Raras	70
2.14.4. Taxa de transição eletrônica	73
2.14.5. Tempo de vida.....	74
2.14.6. Razão de ramificação.....	74
2.15.7. Secção de emissão	75
2.14.8. Eficiência quântica	75

Capítulo 3

3. Procedimentos Experimentais	77
3.1. Materiais e Métodos	77
3.1.1. Método de Fusão	80
3.2. Preparo das amostras	80
3.2.1. Pesagem das Matrizes Vítreas.....	80
3.2.2. Pesagem e dopagem	81
3.2.3. Polimento óptico.....	83
3.3. Etapas deste Presente Trabalho	84
3.3.1. Primeira Etapa: Caracterizações das Matrizes não Dopadas	84
3.3.2. Segunda Etapa: Caracterizações das Matrizes Dopadas	85
3.4. Densidade das Matrizes Dopadas com Er_2O_3	85

Capítulo 4

4. Índice de Refração e Caracterizações Térmica e Ópticas	87
4.1. Índice de Refração (n)	87
4.2. Caracterização Térmica.....	90
4.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)	90

4.3. Caracterizações Ópticas.....	91
4.3.1. Absorção Óptica (AO)	91
4.3.2. Fotoluminescência (PL).....	93
4.3.3. Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)	95
4.3.4. Espectroscopia Raman (ER)	96
5. Resultados e Discussões.....	98

Capítulo 5

5.1. Primeira etapa do trabalho: Caracterização das Matrizes Vítreas não Dopadas.....	98
5.1.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)	99
5.1.2. Absorção Óptica (AO)	101
5.1.3. Espectroscopia Raman (ER)	103
5.1.4. Índice de Refração (n)	106
5.2. Segunda etapa do trabalho: Caracterização das matrizes vítreas dopadas.....	107
5.2.1. Absorção Óptica (AO)	107
5.2.2. Fotoluminescência (PL).....	119
5.2.3. Índice de refração (n)	124
5.2.4. Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)	125
5.3. Análise de Judd-Ofelt (JO)	132
5.3.1. Densidade de íons por cm ³	133
5.3.2. Parâmetros de Intensidade Judd-Ofelt (Ω_λ).....	134
5.3.3. Taxa de transição radiativa A(J,J')	137
5.3.4. Tempo de vida da luminescência (τ_{exp}) e Eficiência Quântica (η)	138

Capítulo 6

6. Conclusões	141
6.1. Conclusões Finais	141
6.2. Trabalhos Futuros	145
6.3. Referências Bibliográficas	146

Lista de Figuras

Figura 2.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_G . Variação do volume específico V com a temperatura [AKERMAN, 2000].	27
Figura 2.2. Resfriamento de um líquido. Com resfriamento rápido, lento e super lento [SOUZA, 2009; AKERMAN, 2000].	28
Figura 2.3. Unidade básica da rede de sílica [COSTA, 2010].	31
Figura 2.4. Rede tridimensional de óxido de silício (SiO_2). (a) Sílica cristalina. (b) Vidro de sílica. [AKERMAN, 2000].	32
Figura 2.5. Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador Na_2O ; (a) estrutura de Si_2O intacta; (b) formação de uma par de oxigênios não-poteável ZACHARIASEN [1932].	33
Figura 2.6. Variação na taxa de nucleação I a taxa de crescimento u como função da temperatura. Modificado de [ZACHARIASEN, 1932].	34
Figura 2.7. a) Representação de um tetraedro PO_4 . b) Configuração de uma rede de tetraedros de PO_4 , onde os oxigênios são classificados como O_L , O_T e O_{NL} , oxigênios ligantes, terminais e não-ponteantes, respectivamente [SILVA, 2009].	37
Figura 2.8. Mecanismo de propagação de um raio luminoso numa fibra óptica, onde Φ representa o ângulo incidência (ângulo máximo no qual a reflexão total ocorre) [SILVA, 2004].	40
Figura 2.9. Diagrama esquemático de emissão estimulada [PONTES, 1996].	43
Figura 2.10. Ilustração esquemática de um amplificador óptico dopado com érbio.	43
Figura 2.11. Espectro de absorção óptica de uma matriz vítrea dopada com érbio [Modificado de BOCZAR, 1998].	44
Figura 2.12. (a) Sistema laser com 3 níveis de energia; (b) Sistema laser com 2 níveis de energia [BOCZAR, 1998].	45
Figura 2.13. Diagrama de níveis de energia para íons do Er^{3+} [FARIAS, 2010].	47
Figura 2.14. Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada. Nas duas figuras à esquerda, temos um processo de excitação e nas duas últimas, um processo de transferência de energia. (Modificado de [SANTOS, 2006]).	48
Figura 2.15. Probabilidade de transição em função da frequência [SERQUEIRA, 2010].	55
Figura 2.16. Representação esquemática de uma absorção [SILVA, 2011].	55
Figura 2.17. Representação esquemática de uma emissão estimulada [SILVA, 2011].	56

Figura 2.18. Representação esquemática de uma emissão espontânea [SILVA, 2011].	57
Figura 2.19. Sistema de dois níveis [Modificado de BOCZAR, 1998].	60
Figura 2.20. Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido a repulsão intereletrônica, spin-órbita e do campo cristalino [CASSANJES, 2003].	63
Figura 2.21. Representação de uma transição de estado J para J' [SERQUEIRA, 2010].	73
Figura 4.1. Aparato experimental para obter o índice de refração. A fonte de bombeio utilizada foi um laser de Hélio-Neônio operando em 632,5 nm.	88
Figura 4.2. Diagrama esquemático para o cálculo do índice de refração.	88
Figura 4.3. Representação esquemática do equipamento DTA [SERQUEIRA, 2010].	90
Figura 4.4. Curva típica DTA de um vidro; T_G é a temperatura de transição; T_C a temperatura de cristalização máxima e T_F a temperatura de fusão [PRISON, 2003].	91
Figura 4.5. Diagrama de níveis ou estados de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação, transições radiativas por emissão espontânea e transições não radiativas através de fônons [NASCIMENTO, 2004].	93
Figura 4.6. Aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para obter dados espectrais. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 532 nm.	94
Figura 4.7. Aparato experimental de PLRT. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 532 nm.	95
Figura 4.8. Esquema do Espalhamento Raman. O termo Ω representa a frequência vibracional do sistema [Modificada de NETO, 2009].	96
Figura 5.1. Termograma de DTA da Matriz Vítea PAN aquecida à taxa de 20 °C/min.	100
Figura 5.2. Termograma de DTA da Matriz Vítea PANK aquecida à taxa de 20 °C/min.	100
Figura 5.3. Termograma de DTA da Matriz Vítea PANB aquecida à taxa de 20 °C/min.	100
Figura 5.4. Termograma de DTA da Matriz Vítea SNAB aquecida à taxa de 20 °C/min.	100
Figura 5.5. Absorção Óptica das Matrizes Víteas PAN , PANK , PANB e SNAB não dopadas.	102
Figura 5.6. Espectro Raman da Matriz Vítea PAN não dopada.	103
Figura 5.7. Espectro Raman da Matriz Vítea PANK não dopada.	104
Figura 5.8. Espectro Raman da Matriz Vítea PANB não dopada.	104

Figura 5.9. Espectro Raman da Matriz Vítrea SNAB não dopada.	105
Figura 5.10. Índice de refração das Matrizes Vítreas PAN , PANK , PANB e SNAB não dopadas.	106
Figura 5.11. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	108
Figura 5.12. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PANK dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	108
Figura 5.13. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PANB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	109
Figura 5.14. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea SNAB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	109
Figura 5.15. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	110
Figura 5.16. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PANK dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	111
Figura 5.17. Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea PANB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	111
Figura 5.18. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea SNAB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	112
Figura 5.19. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	113
Figura 5.20. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PANK dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	113
Figura 5.21. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PANB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.	114

Figura 5.22. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.....	114
Figura 5.23. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá PAN dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.	115
Figura 5.24. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá PANK dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.	116
Figura 5.25. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá PANB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.	116
Figura 5.26. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.	117
Figura 5.27. Espectros de emissão da Matriz Vítreá PAN , dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}).	120
Figura 5.28. Espectros de emissão da Matriz Vítreá PANK , dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}).	120
Figura 5.29. Espectros de emissão da Matriz Vítreá PANB , dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}).	121
Figura 5.30. Espectros de emissão da Matriz Vítreá SNAB , dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}).	121
Figura 5.31. Diagrama de energia dos íons Er^{3+} , utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}) [REDDY et al., 2011].....	123
Figura 5.32. Espectros de AO e emissão PL dos íons de Er^{3+} na Matriz Vítreá PANK dopada com concentração 8 % em peso de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, para as transições entre os estados $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$	124
Figura 5.33. Variação do índice de refração, em função da concentração de Er_2O_3 , das Matrizes Vítreas PAN , PANK , PANB e SNAB	125
Figura 5.34. Tempo de vida experimental do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos nas Matrizes Vítreas PAN , PANK , PANB e SNAB	126
Figura 5.35. Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítreá PAN usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.....	128

Figura 5.36. Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítreas PANK usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.	129
Figura 5.37. Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítreas PANB usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.	129
Figura 5.38. Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítreas SNAB usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.	130
Figura 5.39. Migração de energia de um íon Er^{3+} no estado $^4I_{13/2}$ (excitado) para um íon no estado fundamental $^4I_{15/2}$, seguido por “quenching” em um OH^- [PETER et al, 1998].	131
Figura 5.40. Diagrama do processo de relaxação multifonons que reduz a população do nível “metaestável” $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} [SANTOS, 2006].	132
Figura 5.41. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 das Matrizes Vítreas PAN , PANK , PANB e SNAB em função da concentração de íons Er^{3+}	136
Figura 5.42. Eficiência quântica η (%) do nível $^4I_{13/2}$ para as Matrizes Vítreas PAN , PANK , PANB e SNAB em função da concentrações de íons Er^{3+}	140
Figura 6.1. Eficiência quântica η (%) do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , concentração (wt%) de Er_2O_3 , concentração de “quenching” (Q) para a Matriz Vítreas PANK e índice de refração das Matrizes Vítreas PAN , PANK , PANB e SNAB	144

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Classificação dos óxidos segundo [SANTOS, 2006].	31
Tabela 2.2. Transições permitidas para um átomo de hidrogênio [SERQUEIRA, 2010].	62
Tabela 3.1. Relação dos compostos utilizados com os seus respectivos graus de pureza e fornecedores.	78
Tabela 3.2. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreá PAN e ponto de fusão de cada composto químico.	78
Tabela 3.3. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreá PANK e ponto de fusão de cada composto químico.	80
Tabela 3.4. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreá PANB e ponto de fusão de cada composto químico.	80
Tabela 3.5. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreá SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.	80
Tabela 3.6. Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá PAN com concentrações crescentes de Er_2O_3 .	81
Tabela 3.7. Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá PANK com concentrações crescentes de Er_2O_3 .	82
Tabela 3.8. Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá PANB com concentrações crescentes de Er_2O_3 .	82
Tabela 3.9. Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá SNAB com concentrações crescentes de Er_2O_3 .	83
Tabela 5.1. Temperatura de transição vítrea (T_g); início de cristalização (T_x); cristalização (T_c) e parâmetros de estabilidade vítrea (GS).	100
Tabela 5.2. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreá PAN . (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].	117
Tabela 5.3. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreá PANK . (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].	118
Tabela 5.4. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreá PANB . (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].	118

Tabela 5.5. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreas SNAB . (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].	119
Tabela 5.6. Largura à meia altura da banda de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} das Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB .	122
Tabela 5.7. Índice de refração das Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 .	124
Tabela 5.8. Densidade das Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 .	133
Tabela 5.9. Concentração de íons Er^{3+} (íons/ cm^3) inseridos nas Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB .	134
Tabela 5.10. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítreas PAN .	135
Tabela 5.11. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítreas PANK .	135
Tabela 5.12. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítreas PANB .	135
Tabela 5.13. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítreas SNAB .	135
Tabela 5.14. Taxa de transição total $A(J,J')$ do nível $^4I_{13/2}$ para as Matrizes Vítreas PANB, PANK, PAN e SNAB dopadas com concentrações crescente de Er_2O_3 .	138
Tabela 5.15. Eficiência quântica η (%), tempos de vida teórico (ζ_{rad}) e experimental (ζ_{exp}) do nível $^4I_{13/2}$ para as Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANb e SNAB dopadas com concentrações crescente de Er_2O_3 .	138

RESUMO

Neste trabalho estudou-se as propriedades térmicas e ópticas dos Sistemas Vítreos **PAN** (P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O), **PANK** (P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O), **PANB** (P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O - BaO), e **SNAB** (SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3) [mol%], não dopados e dopados com concentrações crescentes de xEr_2O_3 (wt%), onde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0$ e $10,0$, visando aplicações em fibras ópticas e amplificadores ópticos. A escolha do meio hospedeiro é fundamental, pois este tem influência nos parâmetros espectroscópicos dos íons terra rara (TR) inseridos no material. Este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira foram determinadas as propriedades térmicas por Análise Térmica Diferencial (DTA), ópticas por Absorção Óptica (AO) e Espectroscopia Raman (ER), bem como o Índice de Refração (n) das Matrizes Vítreas não dopadas. Na segunda etapa, as Matrizes Vítreas foram dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %) visando amplificação óptica em torno de 1534 nm que corresponde à terceira janela óptica (região espectral onde as fibras ópticas apresentam menor atenuação). Essas Matrizes Vítreas dopadas foram caracterizadas por Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Resolução Temporal (PLRT), bem como a determinação do Índice de Refração (n), da densidade (ρ_A em g/cm³) e da concentração (N). A partir desses resultados, utilizou-se a teoria de Judd-Ofelt para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons Er^{3+} inseridos nesses sistemas vítreos. Os resultados obtidos na primeira etapa mostraram que a Matriz Vítreas **PANK** apresentou boas propriedades térmicas, índice de refração relativamente alto, bem como boas propriedades ópticas, como menor densidade de hidroxila (OH^-), em relação às outras Matrizes Vítreas e transparência na região espectral correspondente às janelas ópticas. Na segunda etapa, observou-se a partir dos espectros de PL, um aumento na largura à meia altura da banda de emissão referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em função da concentração de íons de Er_2O_3 . Os tempos de vida do estado $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para todas as Matrizes diminuíram com o aumento da concentração de íons Er^{3+} , dando indícios da presença de processos não-radiativos como: (i) relaxação cruzada (RC), (ii) migração de energia (ME) e (iii) alta energia de fônons da rede. Os espectros de AO das Matrizes Vítreas mostraram que a densidade de hidroxila não alterou significativamente com o aumento da concentração de íons Er^{3+} . Os espectros Raman comprovaram que o processo de relaxação multifônons é favorável para todas as Matrizes Vítreas, pois a

diferença de energia relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (6519 cm^{-1}) do íon Er^{3+} corresponde a um múltiplo inteiro dos seus modos vibracionais, uma vez que para os vidros à base de P_2O_5 são necessários 5 fônons para ocorrer o processo de relaxação multifônons e para a Matriz Vítreas **SNAB**, são necessários 6 fônons. A partir do modelo de STOKOWSKI (1993) verificou-se que o processo de Relaxação Cruzada (RC) não é um processo dominante. Além deste, os processos de migração de energia (ME) e energia de fônons da rede são, também, responsáveis pelo decréscimo do tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} . O maior tempo de vida desse estado foi de 8,75 ms e eficiência quântica de emissão $\eta = 88 \%$, referente à Matriz Vítreas **PANK** + **0,2** Er_2O_3 (peso%). Essa Matriz Vítreas além de apresentar boas propriedades térmicas e ópticas, apresentou os maiores tempos de vida experimental (ζ_{exp}) e eficiência quântica (η) em relação às outras Matrizes. Portanto, a Matriz Vítreas **PANK** mostrou-se promissora para aplicação em amplificadores ópticos.

PALAVRAS CHAVES: fibra óptica, amplificador óptico, eficiência quântica, íons de Er^{3+} , janela óptica e meio hospedeiro.

ABSTRACT

In this work we have studied the thermal and optical properties of glassy systems **PAN** ($P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O$), **PANK** ($P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O$), **PANB** ($P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O - BaO$), e **SNAB** ($SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$) [mol%], undoped and doped with increasing concentrations of Er_2O_3 , aimed at applications in optical fibers and optical amplifiers. The choice of the host medium is critical, as this influences the spectroscopic parameters of rare earth ions (TR) inserted in the material. This study was divided into two stages. The first thermal properties were determined by Differential Thermal Analysis (DTA), optical optical absorption (OA) and Raman spectroscopy (RE), and the refractive index (n) of undoped glass matrix. In the second step, the glass matrices were doped with Er_2O_3 increasing concentrations (wt%) in order optical amplification around 1534 nm which corresponds to the third optical window (spectral region where optical fibers present the lowest attenuation). These doped glass matrices were characterized by Optical Absorption (OA), photoluminescence (PL) and photoluminescence of Temporal Resolution (PLRT) as well as the determination of the refractive index (n), density (ρ_A) and concentration (N). From these results, we used the Judd-Ofelt theory to determine the spectroscopic parameters of Er^{3+} in these systems glassy inserted. The results obtained in the first step showed that the glass matrix **PANK** had good thermal properties, relatively high refractive index, and good optical properties, such as lower density hydroxyl (OH^-) in relation to the other glass matrices and transparency in the spectral region corresponding to the optical windows. In the second stage, it was observed from the PL spectra, an increase in width at half maximum of the emission band related to the transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ of Er^{3+} ions as a function of ion concentration Er_2O_3 . The lifetimes of the state $^4I_{13/2}$ of Er^{3+} to all of the arrays decreased with increasing concentration of Er^{3+} , giving evidence of the presence of cases non-radioactive as: (i) cross relaxation (CR) (ii) migration energy (ME) and (iii) high energy phonons network. The spectra of the glass matrices showed that the hydroxyl group density did not change significantly with increasing concentration of Er^{3+} . Raman spectra proved that the relaxation process is favorable for multifônons all glass matrix as the energy difference on the transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (6519 cm^{-1}) Er^{3+} ion corresponds to a multiple of their modes vibrational, since the glass to the base of P_2O_5 5 phonons are required for the relaxation process occurs multifônons and the glass matrix **SNAB**, 6 phonons are required. From the model STOKOWSKI (1993) found that the process of cross relaxation (CR) is not a dominant process. In addition to this, the processes of

energy migration (EM) and phonon energy of the network is also responsible for the decrease in the lifetime of the excited state $^4I_{13/2}$ of Er^{3+} ion. The longer lifetime of this state was 8.75 ms and quantum efficiency $\eta = 88\%$, related to the vitreous matrix **PANK** $\text{Er}_2\text{O}_3 + 0.2$ (wt%). This vitreous matrix and presents good thermal and optical properties, showed the highest experimental lifetimes (ζ_{exp}) and quantum efficiency (η) compared to other Matrices. Therefore, the glass matrix is **PANK** great promise for use in optical amplifiers.

KEYWORDS: optical fiber, optical amplifier, quantum efficiency, Er^{3+} ions, and optical window host medium.

Capítulo 1

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Os sistemas de telecomunicações têm utilizado fibras ópticas para transmitir o sinal óptico, em que o mecanismo de propagação da luz é baseado no fenômeno conhecido como Reflexão Interna Total. Toda fibra óptica é constituída de dois materiais com índices de refração diferentes, uma vez que o material do núcleo possui índice de refração maior que aquele da casca da fibra. Dessa forma, quando a luz entra na fibra óptica, com um ângulo de incidência maior que o ângulo limite, ocorre repetidamente o fenômeno da Reflexão Interna Total, permitindo a transmissão do sinal óptico [WALKER 1966, RIBEIRO 2005]. Os sistemas baseados em fibras ópticas possuem vantagens operacionais quando comparados a outros como, por exemplo, os amplificadores eletrônicos. As principais vantagens dos sistemas de comunicações ópticos são: a elevadíssima largura de banda; a condutividade elétrica nula; a baixa atenuação da intensidade do sinal transmitido; a imunidade à interferência eletromagnética, dentre outras. Neste contexto, muitas pesquisas têm sido realizadas visando à produção de fibras ópticas a partir de materiais considerados como bons candidatos no campo das telecomunicações [MESSADDEQ et al., 2003]. Dentre os materiais mais promissores estão as fibras ópticas de vidro geralmente à base de óxido, em que o agente formador pode ser, por exemplo, o SiO_2 (óxido de silício) ou o P_2O_5 (pentóxido de fósforo). Na composição química da matriz vítrea, pode-se também adicionar agentes modificadores a fim de alterar algumas propriedades físicas como: ponto de fusão; durabilidade química, que está relacionada com a higroscopicidade (capacidade de absorver água) ou até variar a densidade de hidroxila, uma vez que esta propriedade pode afetar a eficiência quântica do dispositivo óptico [MOREIRA, 2004; KOPP, 2006; SILVA, 2010; FERNANDES, 2010].

Apesar das fibras ópticas apresentarem várias vantagens comparadas a outros sistemas, ao longo da transmissão do sinal óptico ocorrem perdas na sua intensidade devido ao fenômeno chamado de atenuação. Os principais efeitos que causam a atenuação são: (i) absorção devido ao mecanismo intrínseco (absorção do material que constitui a fibra) e extrínseco (relacionado às impurezas da fibra (íons metálicos e/ou hidroxila OH^-)); (ii) o espalhamento da luz que está relacionado principalmente ao

processo de espalhamento Rayleigh, devido aos defeitos de fabricação, como variação da densidade local e bolhas [PONTES, 1966; MACHADO, 2010; CHIASERA et al, 2009]. Para evitar esse inconveniente, é necessário regenerar o sinal óptico em intervalos de 20 km a 60 km com a utilização de amplificadores [RIBEIRO 2005]. Um amplificador bastante utilizado desde o início do uso de fibras ópticas nas telecomunicações, é o Amplificador Eletrônico, que converte o sinal óptico em eletrônico, amplifica o sinal atenuado e depois o converte novamente em sinal óptico. Este tipo de amplificador apresenta desvantagens como: atraso na transmissão do sinal, devido à conversão; incapacidade de operar com a mesma capacidade de transmissão que apresentam as fibras ópticas, sensibilidade à umidade e à variação de temperatura local [RIBEIRO, 2005].

Com a descoberta do laser (luz amplificada por emissão estimulada de radiação), em 1960, foi possível iniciar os estudos de vidros dopados com íons Terras Raras (TR) para aplicação em dispositivos ópticos (laser, amplificadores ópticos). Porém nessa época, esses dispositivos apresentavam uma grande perda de sinal (atenuação). Mas, com os avanços tecnológicos, a partir da década de 90, essas atenuações diminuíram significativamente e intensificaram as pesquisas em relação aos vidros óxidos dopados com TR para aplicação em amplificadores ópticos, que dispensa a conversão do sinal óptico para eletrônico, chamados de AFD (amplificadores ópticos a fibra dopada) [FARIA, 2010; SILVA, 2000; BARBERO, 2000; BOCZAR, 1998; ROSOLEM, 2005; GUIMARÃES, 2006]. Dentre estes, o de maior interesse é o EDFA (amplificador óptico a fibra dopada com érbio), em que o elemento érbio quando inserido em um sólido, geralmente atua como íon érbio Er^{3+} . Este é o elemento ativo do amplificador óptico, uma vez que emite em torno de 1550 nm. Esta região do espectro eletromagnético está na terceira janela óptica (região espectral de menor atenuação para fibras ópticas). A transição correspondente para essa emissão ocorre do nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. O nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ apresenta um tempo de vida relativamente alto (cerca de 10 ms suficiente para inversão de população) quando comparado a outros níveis que é da ordem de microssegundos. Esse tempo de vida alto é imprescindível para o bom funcionamento do amplificador. A inversão de população é conseguida com uma fonte de bombeio, cujos comprimentos de onda, que apresentam melhores resultados, são de 980 nm e 1480 nm, onde a absorção do estado excitado (ESA) é praticamente nula. Este tipo de absorção “ESA” causa a re-excitação do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para um estado de energia maior, diminuindo o tempo de vida do nível metaestável [BOCZAR, 1998].

Neste contexto, este trabalho faz um estudo das propriedades térmicas e ópticas dos Sistemas Vítreos; **PAN** [$P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$]; **PANK** [$P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$]; **PANB** [$P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot BaO$] e **SNAB** [$SiO_2 \cdot Na_2CO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$] sintetizados pelo método de fusão e refundidos com concentrações crescentes de xEr_2O_3 (wt%), onde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0$ e $10,0$, visando aplicações, como, por exemplo, fibras ópticas e amplificadores ópticos. Os vidros à base de silício (silicatos) apresentam uma ótima resistência mecânica, transparência na região do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR) e estabilidade térmica, como alto valor para o parâmetro GS (estabilidade vítrea), que mede a resistência à cristalização durante o aquecimento para o estiramento da fibra óptica. Além disso, apresentam também um alto ponto de fusão e uma pequena aceitação de íons terras raras (TR). Os vidros fosfatos, além de apresentarem propriedades térmicas e ópticas que são importantes para fibras ópticas, apresentam um elevado número de oxigênios não-ponteáveis [ZARZYCKI, 1991] (oxigênio ligado a apenas um átomo de Fósforo), ocasionando em um baixo ponto de fusão e também uma maior aceitação de íons TR, o que possibilita um amplificador mais compacto com alto ganho [YANG et al., 2006; JIIN et al., 2010; LUO et al., 2010; AMARNATH et al., 2011; PRADEESH et al., 2008; PERETTI et al., 2011; LIAO et al., 2007; SANTOS, 2010; SENESCHAL et. al, 2005].

1.2. Objetivos desta pesquisa

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e estudar vidros fosfatos e silicato não dopados e dopados com Er^{3+} de alta qualidade (boas propriedades térmicas e ópticas), visando aplicações em fibras ópticas e amplificadores ópticos. Além disso, visa também, o fortalecimento e a consolidação da pesquisa científica e da formação de recursos humanos qualificados em nível de mestrado no âmbito do LNMIS.

Apresentam-se a seguir os objetivos específicos para que se concretizem os objetivos gerais:

- Sintetizar, a partir do método de fusão, vidros fosfatos e silicatos não dopados e dopados com concentrações crescentes de Er_2O_3 ;
- Realizar caracterizações térmicas das amostras não dopadas por Análise Térmica Diferencial (DTA) para determinar as temperaturas relacionadas às transições de fase (endotérmica ou exotérmica);
- Determinar o índice de refração (n) das amostras, utilizando o método do ângulo de Brewster;
- Realizar caracterizações ópticas das amostras por: Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) e Espectroscopia Raman (ER);
- Aplicar a Teoria de Judd-Ofelt para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} quando inseridos nas Matrizes Vítreas Silicato e Fosfatos;

Capítulo 2

2. Fundamentação Teórica

2.1. Definição de Vidro

Segundo Zarzycki [1991], o vidro é definido como um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea [ZARZYCKI, 1991]. Os vidros convencionais são obtidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento, que consiste na fusão de uma mistura da composição química com estequiometria adequada geralmente em altas temperaturas, seguida de rápido resfriamento. Esta composição química fundida preserva a estrutura, energia e volume de um líquido. Entretanto, durante o resfriamento, o arranjo estrutural do material submetido ao processo de fusão pode seguir dois diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento utilizada e viscosidade do material, uma vez que as unidades formadoras podem se organizar de um modo ordenado ou desordenado [NOVATSKI, 2006].

Para uma melhor compreensão do estado vítreo, serão definidos de uma forma mais detalhada, a temperatura de transição vítrea e as condições de vitrificação.

2.2. Temperatura e Intervalo de Transição Vítrea (T_G)

Na Figura 2.1 tem-se a variação do volume específico (V) de uma substância vitrificável com a temperatura (T).

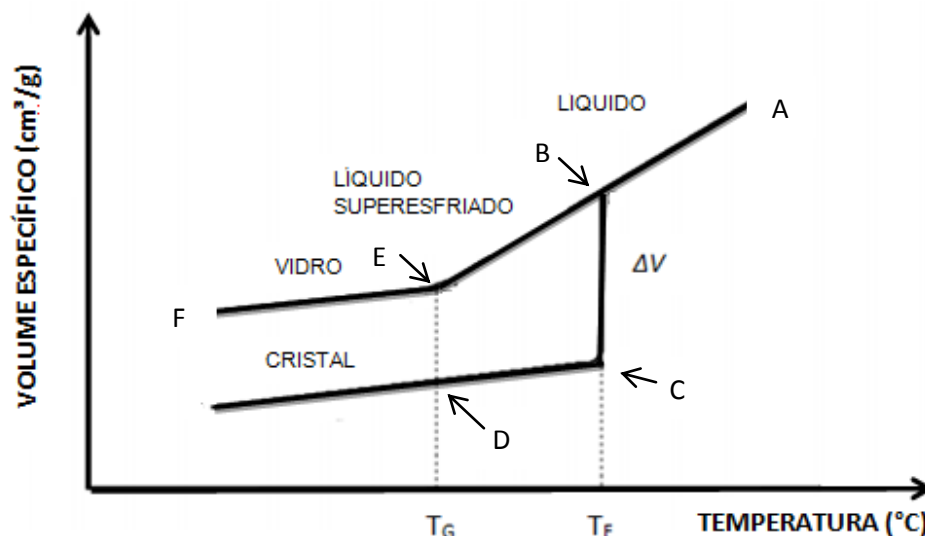


Figura 2.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_G . Variação do volume específico V com a temperatura [AKERMAN, 2000].

Iniciando-se com um líquido superaquecido, de modo que sua temperatura é diminuída, este sofre uma contração e no ponto de fusão T_F (ponto B) dois fenômenos podem ocorrer:

- O líquido se cristaliza e a descontinuidade ΔV surge; ou
- O líquido passa para um estado super-resfriado, se a cristalização for evitada.

No primeiro caso (a), após completa cristalização (ponto c), à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva CD menor do que no estado líquido (AB). Isto ocorre devido à redução na agitação das suas moléculas e consequentemente, na diminuição do volume ou aumento de densidade.

No segundo caso (b) o líquido é resfriado abaixo do ponto de fusão T_F (ponto B), formando-se um líquido super-resfriado (com a mesma inclinação da reta AB). Dessa forma, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido super-resfriado. Abaixo de uma determinada temperatura T_G (ponto E) se solidifica rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para aproximar ou igualar ao do sólido cristalino. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, T_G [SILVA, 2011].

A uma pressão constante a posição do ponto de transição T_G não é mais fixa como T_F , mas varia com a taxa de resfriamento do líquido. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_G para altas temperaturas. O contrário ocorre quando se resfria lentamente como observado na Figura 2.2 [SANTOS, 2006; AKERMAN, 2000].

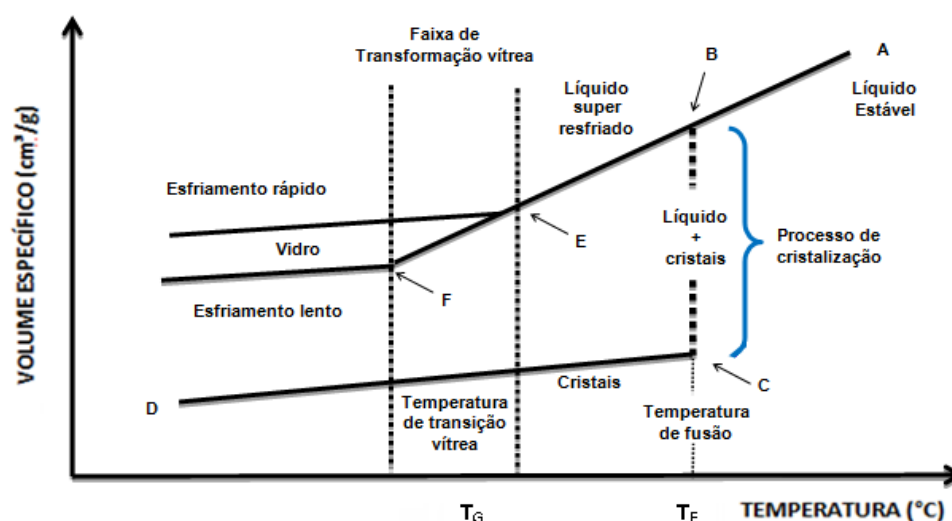


Figura 2.2. Resfriamento de um líquido. Com resfriamento rápido, lento e super lento [SOUZA, 2009; AKERMAN, 2000].

Na Figura 2.2, o líquido parte do ponto A, atingindo o ponto B, torna-se super-resfriado, onde inicia-se o arranjo dos átomos. Este comportamento do líquido super-resfriado cessa ao atingir a temperatura de transição vítrea T_G , que passa, então, a ser dependente não apenas do material, mas também de sua taxa de resfriamento. Um resfriamento rápido desloca T_G para maiores valores, enquanto que um resfriamento mais lento para valores menores [SOUZA, 2009]. Então, quando se fala no valor de T_G , é necessário indicar o método utilizado e as condições em que foi obtido [NASCIMENTO, 2000].

Na síntese de um vidro podem surgir tensões que são suficientes para quebrá-lo. Dessa forma, é possível eliminar ou ao menos reduzir esse inconveniente realizando o recozimento da composição química do vidro até a T_G (ponto E da figura 2.2). [AKERMAN, 2000]. Para a fabricação de uma fibra óptica, por exemplo, o material vítreo é reaquecido a uma temperatura entre a T_G e até a temperatura de cristalização (T_C), chamada temperatura de amolecimento (T_A) para realizar o estiramento da fibra. O intervalo entre T_G e T_C , deve ser relativamente longo para evitar a rápida cristalização da fibra óptica [NOVATSKI, 2006].

2.3. Condições de Vitrificação

As várias tentativas de explicar a formação de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: a primeira baseada em considerações estruturais, ou seja, em relação à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, etc., e a segunda, considerações cinéticas como taxas de: “nucleação e de crescimento” [ZARXYCKI, 1991].

2.4. Teorias estruturais

Devido à grande diversidade de substâncias que formam os vidros, não é fácil encontrar critérios que podem igualmente ser aplicados em cada caso. Destes serão citados os de Goldschmidt e de Zachariasen [ZARXYCKI, 1991].

2.4.1. Critério de Goldschmidt (1926)

Analisando as condições de vitrificação de óxidos com fórmula estequiométrica A_mO_n , Goldschmidt sugeriu que o critério seria a razão dos raios iônicos r_A / r_O do cátion e

do oxigênio [ZARXYCKI, 1991]. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4. No entanto, um exame mais completo de diferentes casos mostra que o critério é inadequado, pois o óxido de BeO, por exemplo, satisfaz o critério, porém não se vitrifica.

2.4.2. Regras de Zachariasen (1932)

Analisando o trabalho de Goldschmidt, Zachariasen reconsiderou o problema do critério que não foi satisfeito e estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impacto na pesquisa de vidros.

Essa análise baseou-se nas seguintes considerações:

- (a) As forças de interações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dadas às propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
- (b) Os vidros possuem uma estrutura tridimensional, como nos cristais, porém a característica difusa da difração de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorre nos cristais.
- (c) Apresentarem temperatura de transição vítrea (T_G).

A desordem na estrutura do vidro introduz uma distribuição das forças de ligação e a ruptura progressiva pelo calor explica a diminuição da viscosidade. Essa desordem explica, também, o fato de que a energia interna contida no cristal ser menor do que no estado vítreo. Pode-se analisar a estrutura em termos de poliedros de coordenação dos cátions, de forma que são rodeados por um número variado de íons de oxigênio. Nos óxidos cristalinos: esses poliedros podem ter arestas, vértices ou faces comuns.

Zachariasen procurou explicar a estrutura como sendo poliedros (triangular, tetraédrica e octaédrica) ligados de modo que o conjunto comparado ao dos cristais, seria classificado uma estrutura desordenada. No caso, por exemplo, das diversas formas cristalinas do SiO_2 (quartzo, cristobalita, etc.), a estrutura é formada com tetraedros de

SiO_4 unidos pelos vértices. Já a estrutura vítrea de SiO_2 , também é formada com os mesmos SiO_4 unidos também pelos vértices, mas com orientação mútua dos tetraedros variável [ZARXYCKI, 1991].

Nos vidros silicatos, por exemplo, a unidade básica da rede de sílica é o tetraedro silício-oxigênio, mostrada na Figura 2.3, em que quatro átomos de oxigênio estão ligados a um de silício.

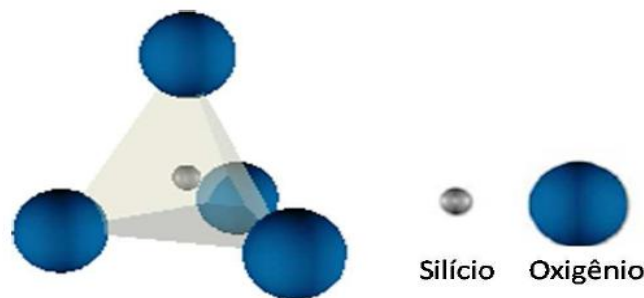


Figura 2.3. Unidade básica da rede de sílica [COSTA, 2010].

Após estudos dessas estruturas formadas por diferentes poliedros, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer as seguintes regras:

1. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
2. Nenhum dos oxigênios deve se unir a mais do que dois cátions A.
3. O número de oxigênio ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir com outros poliedros.

Analisando as regras, conclui-se que os óxidos AO e A_2O não são capazes de formar vidros. No entanto, são satisfeitas pelos óxidos:

- a) A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A.
- b) AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro.
- c) AO_3 e A_2O_7 quando os oxigênios formam um octaedro.

Com um exame sistemático das propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos, Zachariasen concluiu que eram capazes de formar vidros somente: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . As Figuras 2.4 (a) e (b) mostram a diferença entre uma estrutura cristalina e vítrea onde a

unidade básica da rede é o tetraedro silício-oxigênio SiO_4 , no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio já mostrado na figura 2.3. Aplicando o mesmo princípio a fluoretos, verificou-se que a formação de vidros com uma estrutura baseada em tetraedros ocorria apenas em BeF_2 .

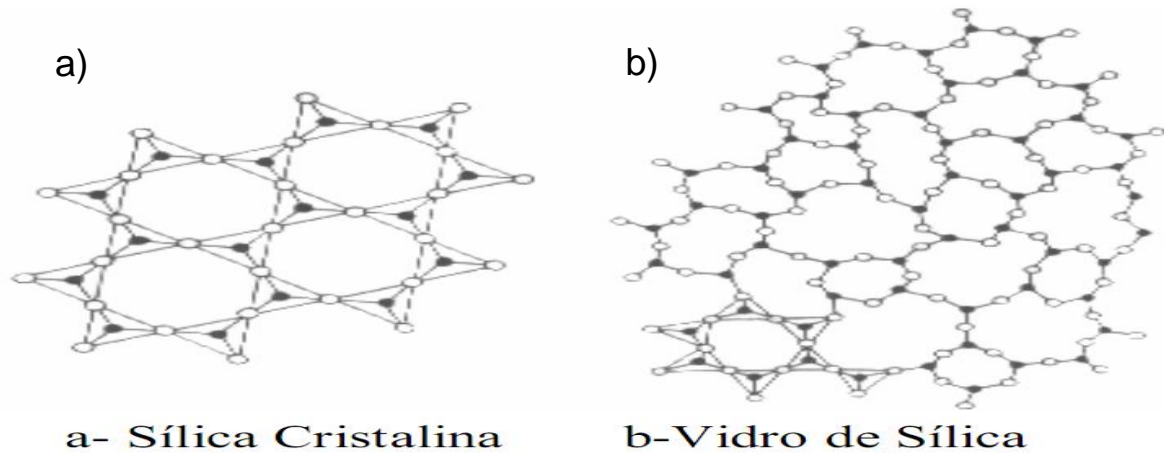


Figura 2.4. Rede tridimensional de óxido de silício (SiO_2). (a) Sílica cristalina. (b) Vidro de sílica. [AKERMAN, 2000].

Em uma estrutura vítrea, existem os formadores e os modificadores de vidro em que os primeiros são responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória. Já os últimos são elementos que ocupam os interstícios da rede do vidro (pois, não participa diretamente da mesma), debilitando as ligações diminuindo a energia necessária para rompê-las, podendo, por exemplo, diminuir o ponto de fusão da substância vítrea [AKERMAN, 2000].

Alguns óxidos podem funcionar tanto como modificadores quanto formadores, uma vez que depende apenas da sua composição em uma matriz vítrea. Estes são denominados de óxidos intermediários. A Tabela 2.1 cita alguns óxidos desse tipo.

Tabela 2.1. Classificação dos óxidos segundo [SANTOS, 2006].

Formadores Vítreatos	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5	MgO	-
V_2O_5	-	-

Quando um óxido não formador vidro, como por exemplo, Na_2O é adicionado à sílica, os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura de um certo número de ligações. Esses metais alcalinos e alcalinos-terrosos são denominados óxidos modificadores. A Figura 2.5 mostra a ruptura de uma ligação Si-O-Si devido à introdução de uma molécula de Na_2O . Verifica-se que o oxigênio adicionado satura a ligação não satisfeita de um Si com dois Si-O^- formados, em que o par de cátions Na^+ que está na vizinhança garante a neutralidade eletrostática do material das duas cargas negativas do oxigênio. O mecanismo de ruptura da ponte Si-O-Si leva a uma estrutura com dois tipos de oxigênio: o ligado a dois Si, é chamado de oxigênio ponteável e o ligado a apenas um Si, é chamado de oxigênio não-ponteável. O mesmo mecanismo se aplica com a introdução de um óxido de um cátion divalente, por exemplo, o BaO . Neste caso, um simples Ba^{2+} é suficiente para compensar as duas cargas negativas dos oxigênios terminais.

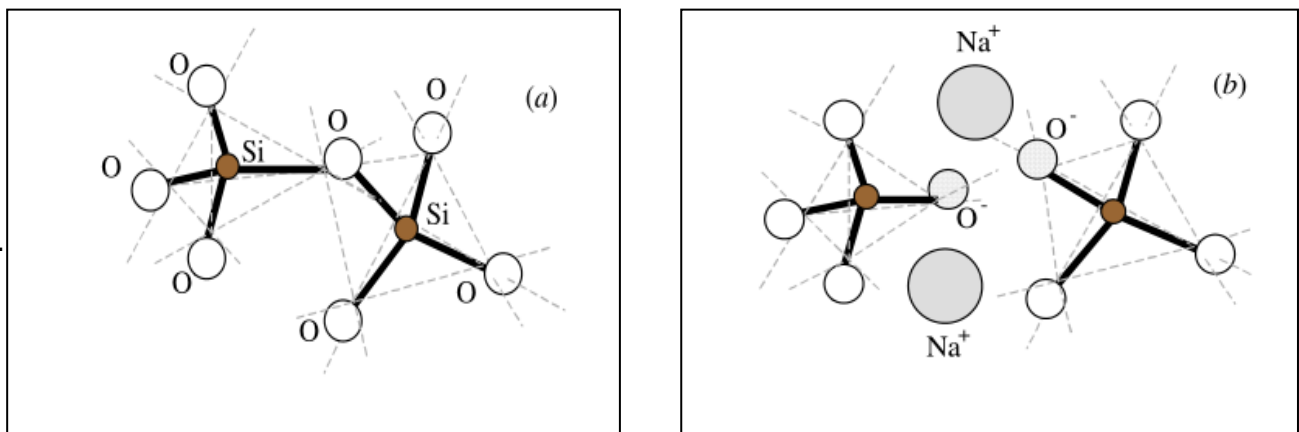


Figura 2.5. Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador Na_2O ; (a) estrutura de Si_2O intacta; (b) formação de uma par de oxigênios não-ponteáveis ZACHARIASEN [1932].

2.5. Modelos cinéticos

Como já mencionado na seção 2.3, a taxa de resfriamento influencia de forma significativa no processo de formação de um vidro [UHLAMNN, 1977], uma vez que este é devido à competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: a taxa de crescimento e a de nucleação de cristais, sendo esta última essencial para que ocorra a cristalização. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode resultar na existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material, ainda poderá ser considerado um vidro [SANTOS, 2006].

Entretanto, o fato dessas teorias de nucleação e crescimento se apoiarem em eventos separadamente para explicar a formação ou não de vidros, ficaram de certa forma limitadas. Um dos primeiros a considerar os eventos de nucleação e crescimento simultaneamente foi [UHLMANN, 1972].

2.5.1. Cristalização

A formação de um vidro está baseada em um rápido resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão (T_F); porém, se a taxa de resfriamento for suficientemente baixa ocorrerá a cristalização do material.

A cristalização inicia-se por flutuações térmicas, que podem ser fontes potenciais para o desenvolvimento de regiões ordenadas, denominadas de embriões. Se estes atingirem um tamanho crítico, tornam-se estáveis e passam a ser chamados de núcleos, podendo desenvolver-se em partículas maiores. Este processo de flutuação é denominado nucleação e a velocidade com que ela ocorre de taxa de nucleação I [SANTOS, 2006]. O número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo é chamado de taxa de nucleação I e a rapidez com que esses núcleos crescem é chamada de taxa de crescimento u . Ambas dependem da temperatura, como mostra a Figura 2.6.

Quando ocorre o super-resfriamento de um líquido abaixo do ponto de fusão T_F , teoricamente, o crescimento é possível entre T_F e T_3 . Mas, primeiramente deve existir a nucleação, onde a possibilidade de ocorrência está entre T_2 e T_4 . Então, a região crítica está entre T_2 e T_3 , mas a possibilidade para cristalização depende não apenas dos valores absolutos das taxas I e u , mas também de como as curvas se sobrepõem. Por exemplo, se no intervalo da região crítica, I ou u , ou ambas forem muito pequenas não haverá cristalização; se ambas forem altas (e houver uma sobreposição das curvas), haverá cristalização; se I for baixa e u alta, teremos uma fase vítrea com um pequeno número de cristais e se I for alta e u baixa, teremos um material parcialmente cristalino com grãos muito finos [ZACHARIASEN, 1932].

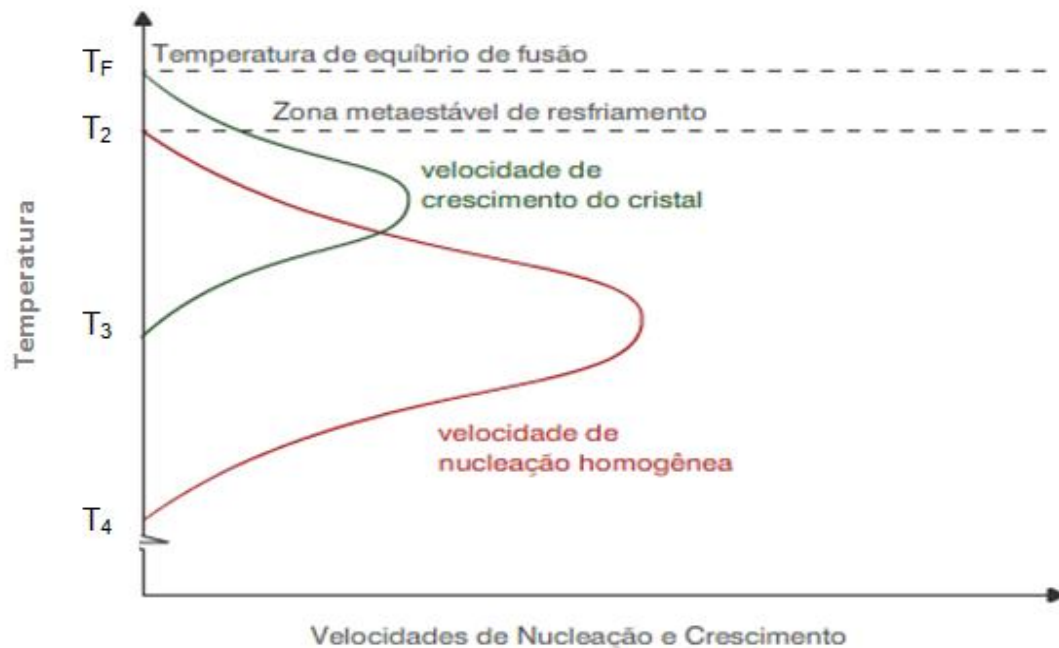


Figura 2.6. Variação na taxa de nucleação I a taxa de crescimento u como função da temperatura. Modificado de [ZACHARIASEN, 1932].

2.5.2. Teoria clássica da nucleação

A nucleação que ocorre aleatoriamente através do material é denominada homogênea. A condição para isso ocorrer é se todo o volume da fase for quimicamente homogêneo e sem imperfeições estruturais, o que é bastante difícil de conseguir, pois a própria superfície constitui uma imperfeição inevitável. Além disso, outro fator que dificulta o processo homogêneo são as impurezas. Neste caso, a formação de um núcleo ocorre em sítios favoráveis (substratos) e com menor energia. Esse processo é chamado de nucleação heterogênea.

2.5.3. Nucleação homogênea e heterogênea

No estágio de nucleação são formadas as aglomerações que servem como ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Estas aglomerações ou sementes, que se formam e desaparecem de acordo com as flutuações estruturais produzidas por agitações térmicas, possuem diferentes ordens de grandezas de flutuações. Tal semente deve atingir um certo tamanho crítico de forma a servir como ponto de partida para o desenvolvimento de uma nova fase cristalina, ou seja, constituir um núcleo. A nucleação que ocorre em uma maneira totalmente aleatória através do

material como um todo é dita homogênea [SANTOS, 2006]. A condição necessária para isto ocorrer é que todos os elementos de volume da fase inicial devem ser estrutural, química e energeticamente idênticos. Isto é possível se todo o volume da fase for quimicamente homogêneo e sem imperfeições estruturais. Na prática isto é difícil de alcançar, pois a própria superfície apresenta imperfeições e partículas estranhas (como impurezas, etc). Neste caso, a energia necessária para a formação de um núcleo é diminuída nestes sítios e a nucleação ocorrerá preferencialmente na interface. Este processo é chamado de nucleação heterogênea. Na prática a nucleação heterogênea é difícil de evitar e é questionável se uma nucleação totalmente homogênea é possível. De qualquer modo, não deixa de ser um caso ideal que deve ser considerado primeiramente [ZANOTO et. al., 1985].

2.5.4. Crescimento dos cristais

O crescimento do núcleo estável no interior de um líquido ocorrerá a partir da adição de átomos ou moléculas ao mesmo. Uma semente que forma um núcleo resulta de um crescimento por adições sucessivas de átomos a partir da fase líquida. Isto leva à formação de uma partícula cristalina que cresce a uma certa taxa na dependência da fase que a circunvizinha [COSTA, 2010].

2.6. Estabilidade térmica dos vidros

Para a fabricação de uma fibra óptica de vidro, é necessário que o material seja aquecido até, ou acima de uma temperatura denominada “temperatura de amolecimento” (T_A) cujo valor está situado entre a temperatura de transição vítrea (T_G) e a temperatura de cristalização (T_C). Dessa forma, após atingir essa temperatura T_A e, em seguida, realizar o estiramento da fibra óptica, pode ocorrer a nucleação e a cristalização do material (total ou parcialmente). Então, é importante a escolha de um material que resista à cristalização, ou seja, um material que apresente parâmetros térmicos não favoráveis à devitrificação [SANTOS, 2006; CHAVES, 2006].

O parâmetro de estabilidade vítrea (“glass stability”) ou GS é o mais simples e prático, pois envolve apenas medidas de fácil obtenção como T_G , T_X (temperatura de início de cristalização), T_C (temperatura de cristalização) e T_F (temperatura de fusão), que podem ser medidas através da técnica de DTA (Análise Térmica Diferencial). Existem

vários critérios de parâmetros GS envolvendo as temperaturas citadas anteriormente, porém o parâmetro de Angell dado pela equação 2.1, fornece um melhor entendimento desse parâmetro [NASCIMENTO, 2005; SANTOS, 2006].

$$GS = T_X - T_G \quad . \quad (2.1)$$

Portanto, para a fabricação da fibra óptica, por exemplo, deve-se evitar materiais cujo parâmetro GS seja pequeno, pois quanto menor a diferença $T_X - T_G$, maior a facilidade de iniciar a cristalização.

2.7. Vidros Fosfatos e Silicatos

A escolha da matriz vítrea hospedeira é importante, pois a mesma tem influência sobre as características das transições eletrônicas dos elementos dopantes, por exemplo, dos íons Terras Raras (TR) [DESIRENA, 2006].

Os vidros fosfatos são bons candidatos para aplicação em fibras ópticas comparados com outros vidros (como vidros teluretos, por exemplo), pois apresentam boas propriedades térmicas e resistência à cristalização. Esses vidros também possuem um elevado número de oxigênio não-ponteáveis (non-bridging oxygen) como mostra a Figura 2.7 b. Isto caracteriza o vidro fosfato com temperatura de fusão (T_F), temperatura de transição vítrea (T_G) e de amolecimento (T_A), relativamente baixas. Esta última encontra-se entre as temperaturas de transição vítrea (T_G) e a temperatura de início de cristalização (T_X), em que nesse intervalo é realizado o estiramento da fibra óptica. Para vidros fosfatos e silicatos, esse intervalo é relativamente grande [SANTOS, 2006; CHAVES et al., 2007], o que os tornam excelentes candidatos para o estiramento da fibra óptica de alta qualidade. Uma outra consequência relacionada ao elevado número de oxigênio não-ponteáveis é a possibilidade de uma maior incorporação de íons TR, podendo assim obter, por exemplo, melhores resultados para um amplificador óptico, mais compacto com uma quantidade maior de íons TR [SUGIMOTO et. al, 2001]. Estes vidros apresentam, também, uma outra vantagem, que é a de obtenção a partir de técnicas mais simples e baixo custo [SENESCHAL et. al, 2005; CHEN et. al, 2009].

A unidade básica dos vidros fosfatos (Figura 2.7 a) é o tetraedro PO_4 , uma ligação covalente entre um átomo de fósforo e quatro de oxigênio. Um tetraedro é conectado com

outros por compartilhamento de no máximo 3 de seus vértices. Os oxigênios de um grupo PO_4 são definidos como: oxigênios terminais (O_T), que fazem a ligação $\text{P} = \text{O}$; oxigênios ligantes (O_L), que fazem a ponte $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ e os oxigênios não-ponteáveis (O_{NL}) que fazem ligação $\text{O} - \text{M}^+$ com qualquer cátion que não o fósforo (Figura 2.7 b). Contudo,

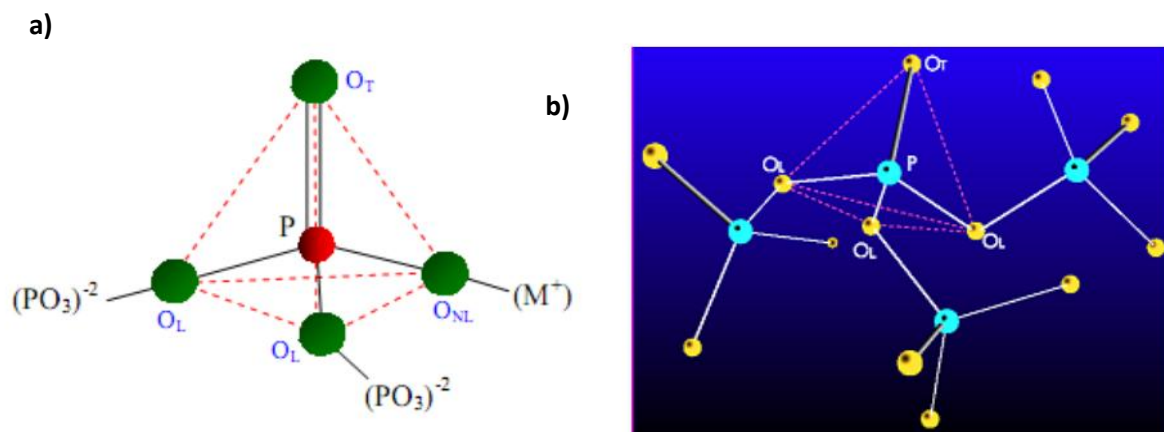


Figura 2.7. a) Representação de um tetraedro PO_4 . b) Configuração de uma rede de tetraedros de PO_4 , onde os oxigênios são classificados como O_L , O_T e O_{NL} , oxigênios ligantes, terminais e não-ponteantes, respectivamente [SILVA, 2009].

estes vidros apresentam baixa durabilidade química, pois são instáveis na presença de água (higroscópicos) e degradam com a umidade ambiente [SILVA, 2009]. Por isso, antes de 1988, esses vidros não tinham utilidade tecnológica. Mas a partir dessa data, surgiram novos métodos de fabricação de vidros fosfatos que permitiram uma variedade de aplicações tecnológicas como dispositivos ópticos (lasers, amplificadores ópticos, etc).

Os vidros fosfatos puros podem formar vidros facilmente, mas combinados com óxidos metálicos (agentes modificadores) têm suas propriedades estruturais modificadas e, que podem ser controladas para obter vidros com características desejadas [NANDI et al., 2006; CHOI et al., 2008]. Para conseguir vidros fosfatos com melhor estabilidade à cristalização e durabilidade química, é necessário que sejam submetidos ao processo de fusão juntamente com outras substâncias denominadas de elementos modificadores. Por exemplo, o Al_2O_3 e WO_3 são incorporados nos vidros fosfatos para aumentar a durabilidade química e mecânica e resistência à cristalização [SILVA, 2009].

Os vidros silicatos cuja estrutura é formada por tetraedros de SiO_4 unidos pelos vértices, como foi mostrada na seção 2.4.2, estão presentes em várias aplicações comuns de vidros e também como dispositivos ópticos (lasers e amplificadores ópticos). Os vidros silicatos apresentam uma ótima transparência nas regiões do infravermelho próximo (NIR)

ao ultravioleta (UV). Apesar de apresentarem elevada resistência mecânica, devido às fortes ligações Si-O-Si, os vidros silicatos, quando comparados aos vidros fosfatos, apresentam algumas desvantagens como: temperaturas de fusão (T_F), transição vítrea (T_G) e de amolecimento (T_A) muito altas e também pequeno número de oxigênios não-ponteáveis (“non-bridging oxygen”), o que resulta numa menor aceitação de íons TR [SENESCHAL et. al, 2005; PERETTI et. al, 2011].

Neste trabalho, vidros fosfatos e silicatos serão sintetizados pelo método de fusão, refundidos com concentrações crescentes de Er_2O_3 , como já mencionado anteriormente e caracterizados térmica e opticamente para verificar qual desses vidros apresentam as melhores propriedades térmicas e ópticas, visando uma possível aplicação em fibras ópticas e amplificadores ópticos [PRISON, 2003].

2.8. Fibras Ópticas

2.8.1. Histórico

A comunicação na história da humanidade sempre foi algo muito relevante e comunicar-se à distância motivou o homem a buscar maneiras eficazes de fazê-la. Diante disso, surgiu a comunicação óptica, por meio da fibra óptica, que revolucionou o mundo das comunicações [GUIMARÃES, 2006]. As primeiras experiências com transmissão de luz em fibras de vidro começaram por volta de 1930. Em 1950, as mesmas já eram utilizadas na medicina. Na década de 60, a transmissão de dados através das fibras era considerada quase impossível, devido aos grandes níveis de perdas da intensidade luminosas, denominada de atenuação, dada em decibéis por quilômetros (dB/Km). Porém, a partir de 1966 [SILVA, 2009], os pesquisadores Kao e Hockman descobriram que as ocorrências das atenuações eram devido principalmente à presença de impurezas. Posteriormente, descobriu-se também que o espalhamento da luz contribuía para essas perdas. Dessa forma, em 1979, foi descoberto no Japão uma fibra com atenuação com cerca de 0,2 dB/Km na região de 1550 nm (região espectral de menor atenuação para as fibras ópticas) [GUIMARÃES, 2006].

Juntamente com os estudos sobre fibras ópticas, na década de 60, foi conseguida a geração de luz coerente, o laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) e a partir dessa descoberta foram desenvolvidos transmissores ópticos, dispositivos chamados de LED (Light Emitting Diode) e posteriormente os LD's (Laser

Diode), que possibilitaram a transmissão de dados nas fibras ópticas [GUIMARÃES, 2006; SANTOS et. al, 2007].

2.8.2. Fibras Ópticas

As fibras ópticas funcionam como um guia de onda para a luz em que operam em torno das regiões de comprimento de onda 850, 1300 e 1550 nm chamados de Primeira, Segunda e Terceira “Janelas Ópticas”, respectivamente [RIBEIRO, 2003; SANTOS, 2006].

As fibras ópticas podem ser feitas de vidros ou plástico, porém esta última apresenta uma alta atenuação do sinal. As dimensões físicas do seu diâmetro variam de 5 a 150 μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). É formada por uma região central chamada de núcleo e uma região ao redor do núcleo chamada de casca. O mecanismo de propagação da luz pela fibra óptica é governado por um fenômeno físico chamado de reflexão interna total (Figura 2.8). Para que isso ocorra, o índice de refração do núcleo deve ser maior que o da casca. Além disso, o ângulo de incidência Φ deve ser maior que o ângulo limite como mostra a Figura 2.8 [SILVA, 2004; GUIMARÃES, 2006]. Entretanto, a transmissão de uma onda luminosa ao longo da fibra óptica é atenuada, ou seja, ocorre uma perda da potência do sinal transmitido.

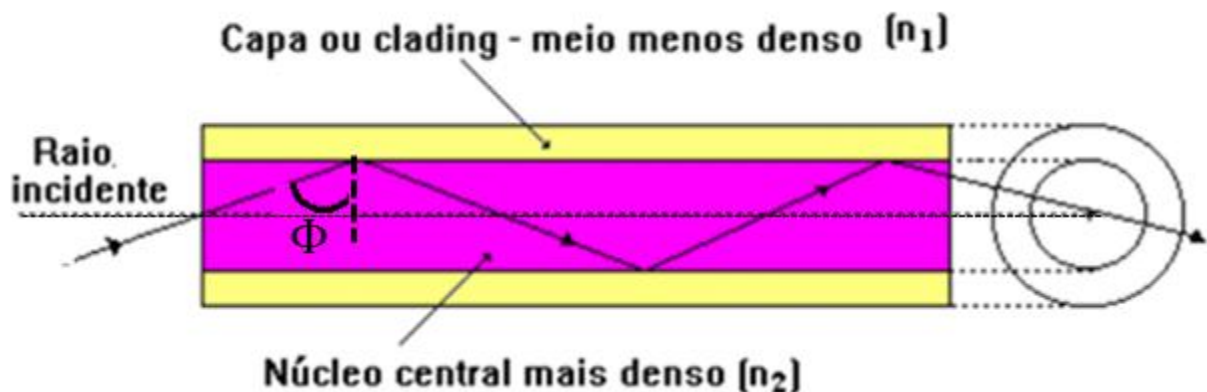


Figura 2.8. Mecanismo de propagação de um raio luminoso numa fibra óptica, onde Φ representa o ângulo incidência (ângulo máximo no qual a reflexão total ocorre) [SILVA, 2004].

2.8.3. Atenuação

A atenuação pode ser definida como a diminuição da intensidade de energia de um sinal ao propagar-se através da fibra óptica, afetando o alcance máximo de

transmissão do sinal luminoso. Nas fibras ópticas, a atenuação varia de acordo com o comprimento de onda a ser transmitido [SANTOS, 2006; VOGEL, 1994; OGUZ, 2005]. As principais causas de atenuação em fibras ópticas são devido à absorção e espalhamento da luz [SILVA, 2004; K.INADA, 1976; WANG, 1974].

As perdas por absorção são causadas por mecanismos intrínsecos e extrínsecos ao material da fibra óptica. A absorção intrínseca depende do material usado na composição da fibra que ocasiona perdas devido à absorção no infravermelho próximo (NIR) e ultravioleta (UV). Ambas são caracterizadas pela absorção de energia pelo material (matriz vítrea) provocando transição estimulada de elétrons entre níveis de energia [SILVA, 2000]. A absorção extrínseca resulta da contaminação da fibra durante seu processo de fabricação que são íons metálicos (Fe, Cu, etc) que apresentam transições eletrônicas na região de 0,5 a 1,0 μm ou o radical OH^- (água dissolvida no vidro) cuja vibração fundamental ocorre em torno de 2700 nm com sobretons harmônicos em 720, 950, 1240 e 1390 nm [GIOZZA, 1991].

As perdas por espalhamento ocorrem principalmente devido ao espalhamento Rayleigh, que é um efeito causado por defeitos na estrutura do material da fibra durante a fabricação, provocando variações na densidade do material e pequenas bolhas [KYOZO, 2005]. Para evitar isso, tem-se alcançado processos sofisticados para conseguir perdas mínimas em relação à atenuação [GUIMARÃES, 2006].

2.9. Amplificador Óptico a Fibra Dopada

Na transmissão de sinais ópticos a longas distâncias, ocorre o fenômeno chamado de atenuação, definido anteriormente. Então, para regenerar o sinal transmitido, é necessário a utilização de amplificadores em intervalos de 60 a 90 Km [BOCZAR, 1998]. Em um amplificador convencional (amplificador elétrico), o sinal óptico é convertido para elétrico em que é processado eletronicamente e amplificado e em seguida reconvertido novamente em sinal óptico. Esse longo processo resulta no atraso na transmissão do sinal. Além disso, existem outras desvantagens dos amplificadores convencionais como: a sensibilidade à umidade, variação de temperatura ambiente e principalmente limitação referente à capacidade de transmissão da fibra óptica. [SANTOS, 2006; BOCZAR, 1998]. Diante dessa situação foi desenvolvido um amplificador que dispensa a conversão do sinal óptico-eletrônico-óptico, uma vez que pode ser amplificado diretamente tornando o

sistema inteiramente óptico, denominado de amplificador a fibra dopada (amplificador óptico ou fotônico) [GUIMARÃES, 2006; SUGIMOTO et. al, 2001].

Nos amplificadores ópticos a fibra dopada (AFD), os elementos Terras Raras (TR) são utilizados na composição do núcleo como elemento dopante. Dessa forma, a fibra é denominada o “meio hospedeiro” [MICHEL, 1993]. Os elementos mais utilizados em dopagem de fibras ópticas para telecomunicações são: o Érbio (Er), o Neodímio (Nd) e o Prásiodímio (Pr). Esses elementos são os que tornam o núcleo da fibra óptica como meio ativo para amplificação do sinal óptico, uma vez que cada um desses têm suas propriedades ópticas distintas com diferentes faixas de frequências. O Neodímio, por exemplo, é utilizado na segunda janela óptica (1310 nm), o Érbio, na terceira janela (1550 nm). Esta última encontra-se na faixa de menor atenuação da fibra, sendo uma boa opção para sistemas de transmissão a longas distâncias [BJARKLEV, 1993; SANTOS et. al, 2007]. Por isso, tem-se despertado grande atenção em relação às fibras ópticas dopadas com érbio, o EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification).

O EDFA foi desenvolvido em 1987 pelo grupo de David N. Payne da Universidade de Southampton. Esse grupo obteve resultados que estimularam a pesquisa para o desenvolvimento desse tipo de fibra óptica, a qual tem sido uma das maiores contribuições para o avanço dos sistemas de telecomunicações. O EDFA possibilita, entre outras aplicações, a implementação de enlaces submarinos de longa distância, com altas taxas de transmissão. Este amplificador tem uma banda de emissão em uma faixa de 1530 a 1560 nm do espectro eletromagnético. Uma outra vantagem do EDFA é que os íons érbio (Er^{+3}) exibem um decaimento radiativo, em que o tempo de vida do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ é suficientemente longo (nível metaestável), o que contribui para a amplificação do sinal [BOCZAR, 1998; CHOI et al., 2008].

2.10. Funcionamento do EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification)

O funcionamento do EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification) consiste no fenômeno da emissão estimulada. No EDFA, algumas dezenas de metro da fibra é dopada com o érbio (elemento ativo do amplificador óptico), onde utiliza-se lasers semicondutores operando na região próxima de 980 nm e 1480 nm, para promover a inversão de população entre os níveis $^4\text{I}_{15/2}$ (fundamental) e o $^4\text{I}_{13/2}$ (metaestável) [SOUZA, 1991].

Para que o processo de amplificação do sinal ocorra, os elétrons do nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ devem absorver a energia do bombeamento e atingir níveis eletrônicos de maior energia ${}^4I_{13/2}$ (nível metaestável, chamado assim porque possui um longo tempo de vida, da ordem de 10 ms) até que seja estabelecido a inversão de população entre esses níveis, ou seja, a população do nível metaestável maior que a do fundamental. A transição do nível ${}^4I_{13/2}$ para o nível ${}^4I_{15/2}$ é a que efetivamente produz ganho no amplificador, pois o ganho depende do tempo de permanência do elétron no nível metaestável. Existem dois processos que promovem a emissão na região de 1550 nm: emissão estimulada e emissão espontânea. Na presença do sinal óptico, ambos os processos de emissão ocorrem simultaneamente no amplificador. A passagem do sinal óptico pelo meio dopado com érbio e já previamente excitado com bombeio estimula a transição dos elétrons do nível ${}^4I_{13/2}$ para o nível ${}^4I_{15/2}$, levando à emissão de luz cujos fótons são coerentes, ou seja, mesma frequência, plano de polarização, direção de propagação e fase do sinal óptico. Esta é a chamada emissão estimulada [GUIMARÃES, 2006]. Estes fótons gerados irão estimular novos decaimentos por toda a fibra óptica dopada, amplificando o sinal. Entretanto, parte dos elétrons decai espontaneamente, gerando fótons não coerentes com o sinal óptico. Esta é a emissão espontânea que se propaga ao longo da fibra e é também amplificada, gerando ruído na saída do amplificador. Este ruído é chamado de emissão espontânea amplificada ou ASE (“Amplified Spontaneous Emission”).

Para uma melhor compreensão do processo de emissão estimulada, considere um sistema de dois níveis (Figura 2.9): nível fundamental (1) e nível excitado (2) cuja diferença de energia entre os níveis é $E_2 - E_1 = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν , a frequência. Seja um átomo incidente com energia igual à diferença $E_2 - E_1 = h\nu$. Considere que o sistema encontra-se no estado excitado (2), como mostra a Figura 2.9. O fóton incidente interage com o elétron no estado excitado (2) e o mesmo decai para o nível fundamental (1), emitindo um fóton coerente (mesma energia, polarização e fase) com o fóton incidente. Este processo é chamado de emissão estimulada [SANTOS, 2006; PONTES, 1996].

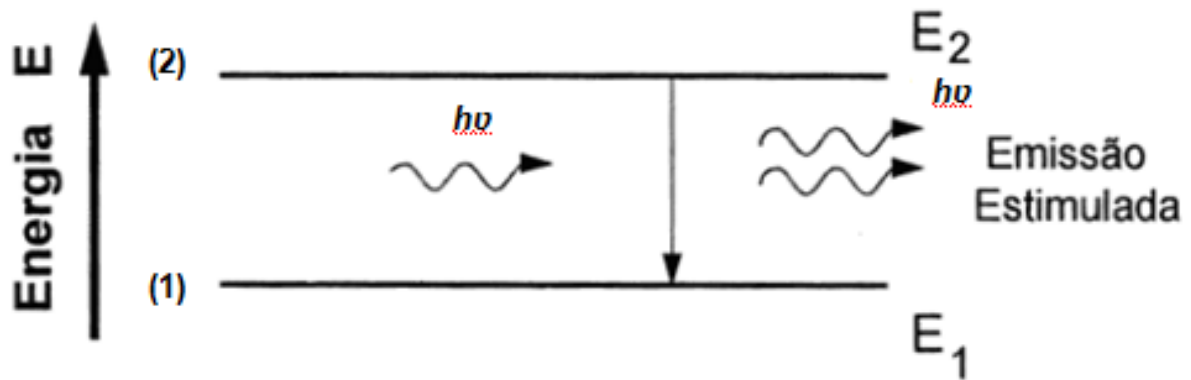


Figura 2.9. Diagrama esquemático de emissão estimulada [PONTES, 1996].

Como mencionado anteriormente, podem ocorrer as emissões estimulada e espontânea. A emissão espontânea pode ser reduzida se o tempo de vida no nível (2) é relativamente “grande” (da ordem de ms, já que a maioria das transições são da ordem de μ s). Esse nível é chamado de metaestável. Desse modo, um amplificador óptico funcionará com maior eficiência quanto maior o tempo de vida do nível “metaestável”.

A Figura 2.10 representa o processo de amplificação óptica, onde a fibra dopada com o érbio (Er) recebe o sinal com baixa intensidade (devido à atenuação) e sai amplificado. Isso é possível porque a população do nível fundamental do érbio $^4I_{15/2}$ diminui e a do nível metaestável $^4I_{13/2}$ torna-se muito alta devido à fonte de bombeio, fenômeno denominado de inversão de população [SANTOS, 2006].

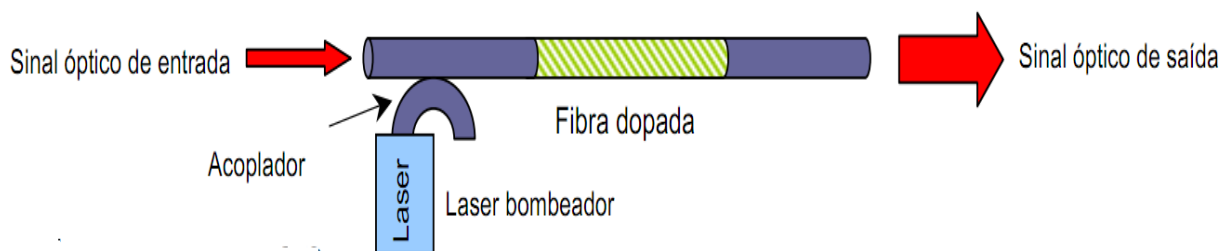


Figura 2.10. Ilustração esquemática de um amplificador óptico dopado com érbio.

2.11. Laser bombeador

A escolha da fonte de bombeio está relacionada com o espectro de absorção óptica (AO) da matriz vítrea dopada com o elemento terra rara (TR) em que cada banda representa uma possível transição característica do íon TR [BOCZAR, 1998]. A Figura

2.11 representa o espectro de AO de um vidro dopado com érbio (Er). Comparando essas bandas de absorção com os níveis de energia calculados por Carnall (1965), pode-se observar bandas de absorção referentes às transições características desse íon.

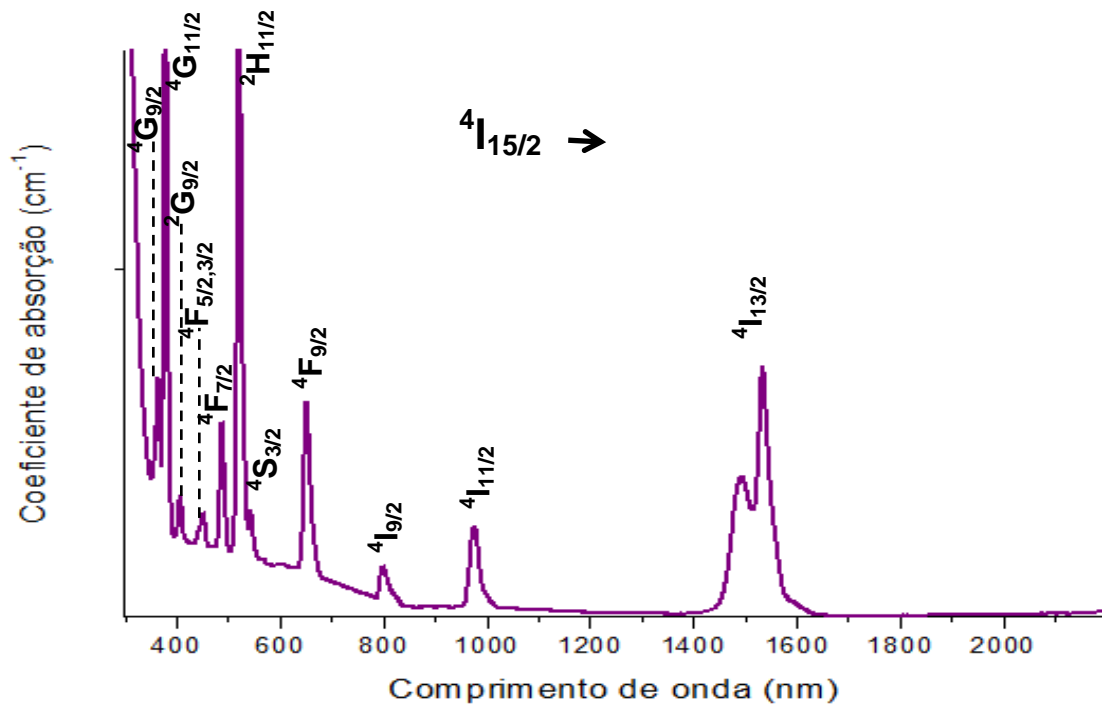


Figura 2.11. Espectro de absorção óptica de uma matriz vítrea dopada com érbio [Modificado de BOCZAR, 1998].

A partir da Figura 2.11, é possível identificar comprimentos de onda que podem ser utilizados como bombeio da fibra dopada com érbio (514, 667, 800, 980, 1480 nm), uma vez que, alguns comprimentos de onda para bombeio são mais eficientes do que outros. É importante levar em consideração a absorção do estado excitado (ESA), que é um processo no qual, a depender do comprimento de onda do bombeio, os átomos já no estado metaestável são re-excitados para um nível de maior energia, despovoando o nível metaestável e diminuindo o tempo de vida desse estado [BOCZAR, 1998; CHIANG, et al., 2010; LIANG et al., 2000].

Os comprimentos de onda que apresentam melhores desempenhos, ou seja, absorção do estado excitado (ESA) praticamente nula são: 980 e 1480 nm. A figura 2.12 mostra os sistema de níveis de acordo com o laser de bombeio escolhido [PAYNE et. al, 1989; REICHEL et al., 2004].

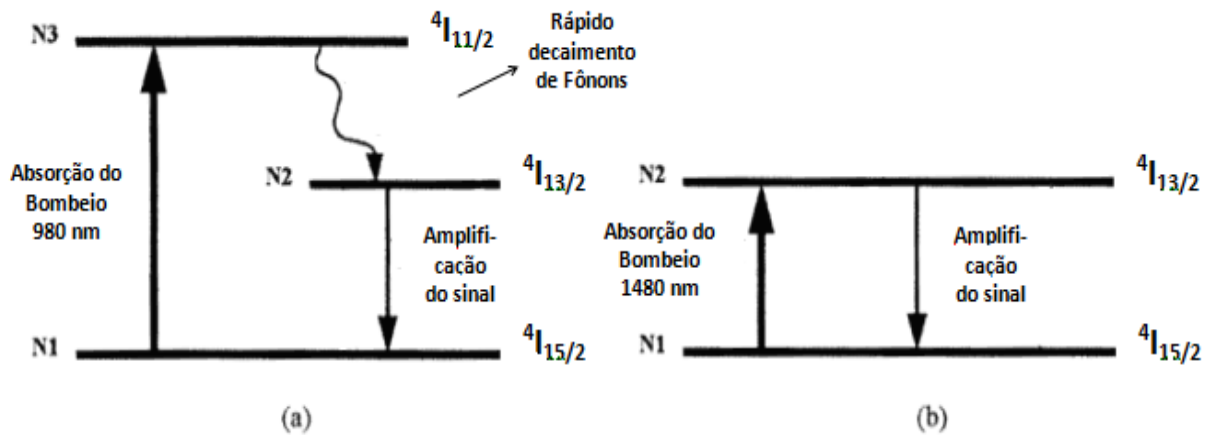


Figura 2.12. (a) Sistema laser com 3 níveis de energia; (b) Sistema laser com 2 níveis de energia [BOCZAR, 1998].

Na escolha de um laser de bombeio em 980 nm teremos um sistema de 3 níveis, onde os elétrons são excitados do nível fundamental $4I_{15/2}$ para o nível excitado $4I_{11/2}$ e, rapidamente decaem para o nível metaestável $4I_{13/2}$, que tem um longo tempo de vida da ordem de 10 ms. Já para o laser de bombeio de 1480 nm, o sistema será de 2 níveis, de modo que os átomos são excitados do estado fundamental direto para o estado metaestável.

2.12. Terras Raras ou Lantanídeos

2.12.1. Propriedades gerais dos Terras Raras

Em 1794, Johan Gadolin descobriu um minério de cor preta e elevado peso atômico em que deste extraiu-se a gadolinita, que ficou conhecida como uma nova “terra rara”. Alguns anos depois, em 1803, um outro óxido foi extraído de outro minério por Jons Jacob e Wilhelm Hisinger, conhecido como cerita. Com o tratamento da gadolinita, chegou-se ao isolamento dos elementos: Gadolínio (Gd), Itérbio (Yb), Érbio (Er), Lutécio (Lu), Túlio (Tm), Hólmio (Ho) e Disprósio (Dy). Na análise da cerita resultou em: Cério (Ce), Lantânio (La), Samário (Sm), Európio (Eu), Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd) [CARMO, 2007; NASCIMENTO, 2004].

Apesar do nome Terra Rara (TR), os mesmos não são escassos na natureza. Por exemplo, a prata é encontrada a 0,00002 % na crosta terrestre e os TR com uma

quantidade de 0,02 %. O grande problema é a dificuldade da separação dos TR a partir desses minerais que os contém. Os TR são elementos que formam cátions trivalentes TR^{3+} , sendo os mais estáveis e, há alguns que apresentam estados divalentes TR^{2+} e tetravalentes TR^{4+} [CARMO, 2007, SILVA, 2010a]. Os elétrons opticamente ativos encontram-se no orbital 4f e, esses são blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, pois estes últimos estão em uma camada mais externa. Tal blindagem é importante, pois implica que o campo cristalino da matriz hospedeira promova pouca influência neste orbital 4f. As transições eletrônicas dos TR ocorrem entre os estados de configuração 4f, sendo que a maioria dessas transições é devida ao mecanismo de dipolo elétrico (DE). A estrutura dos níveis de energia das configurações 4f é devido à quebra da degenerescência por dois efeitos que aparecem no íon livre, que são a interação Coulombiana e o acoplamento spin-órbita. Um terceiro efeito é a interação com o campo cristalino que ocorre quando o íon TR é incorporado em uma matriz sólida, removendo a degenerescência dos níveis STARK, promovendo o alargamento espectral das linhas de energia dos íons TR [CASSANJES, 2003].

Na matriz vítrea dopada, os lantanídeos geralmente atuam como cátions trivalentes TR^{3+} . Estes apresentam luminescência numa região entre o infravermelho próximo (NIR), passando pelo visível (VIS) até o ultravioleta (UV), quando excitados por fontes apropriadas. Por isso, são interessantes para aplicação em dispositivos ópticos, considerando que fibras ópticas operam nessas regiões do espectro eletromagnético. Concomitantemente, deve-se estudar a matriz hospedeira desses íons e o comportamento destes em tais matrizes [CASSANJES, 2003].

2.12.2. O elemento Érbio (Er)

O érbio é um elemento Terra Rara (TR) da família dos lantanídeos que apresenta número atômico 68 e distribuição eletrônica $[Xe] 4f^{12} 6s^2$. Quando um material é dopado com érbio o mesmo atua na forma mais estável como íon Er^{3+} , perdendo dois elétrons no orbital $6s^2$ e um elétron no orbital $4f^{12}$ [SANTOS, 2006; SAMPAIO, 1997]. Os elétrons ativos deste orbital são responsáveis pelas transições nas regiões do infravermelho próximo (NIR) ao ultravioleta (UV). Este orbital incompleto é blindado pelos orbitais $5s^2 5p^6$ e, com isso, os elétrons do orbital $4f^{11}$ são somente fracamente perturbados pelo campo cristalino. Este efeito remove um certo grau da degenerescência do orbital $4f^{11}$, produzindo modificações no espectro de energia do TR [SOUZA, 1991; GORVENIA, 2004].

O referido elemento TR apresenta uma transição de grande interesse em telecomunicações com uma emissão na região do infravermelho em torno de 1550 nm (região de menor atenuação para as fibras ópticas), relativa à transição $^4I_{13/2}$ (nível metaestável) para $^4I_{15/2}$ (nível fundamental). O nível “metaestável” encontra-se no orbital incompleto $4f^N$ e apresenta um tempo de vida relativamente longo da ordem de 10 ms, enquanto que nos outros níveis são da ordem de microssegundos (μs). A emissão em torno de 1550 nm e o longo tempo de vida do nível “metaestável” que permite uma alta inversão de população torna o érbio muito desejável como elemento ativador para amplificadores ópticos [SOUZA, 1991; RENK et al., 2010].

Os níveis de energia referentes ao érbio são mostrados na Figura 2.13, sendo que cada estado excitado é representado pelos números à direita (comprimento de onda em nanômetros) e as setas indicam as transições radiativas [FARIAS, 2010].

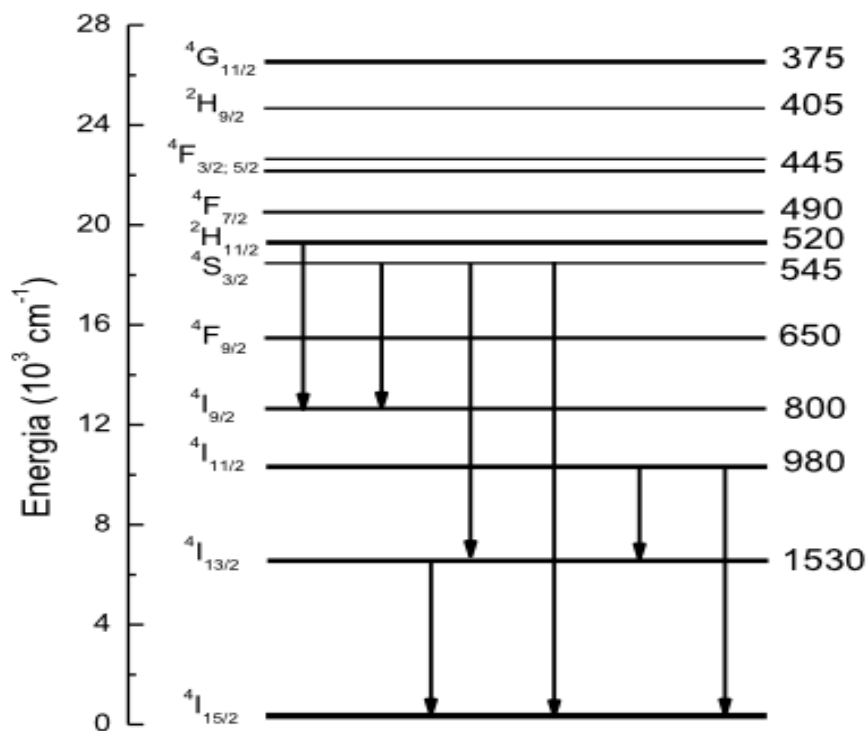


Figura 2.13. Diagrama de níveis de energia para íons do Er^{3+} [FARIAS, 2010].

A concentração de íons Er^{3+} na fibra pode interferir no desempenho do amplificador, sendo que para uma baixa concentração não ocorrerá uma amplificação

desejada, já para altas concentrações, a distância entre os íons diminui e podem surgir dois fatores negativos [SANTOS, 2006]:

- 1- O tempo de vida dos elétrons será afetado em cada nível;
- 2- Perdas devido à interação íon-íon, fenômeno denominado relaxação cruzada [GORVENIA, 2004].

A relaxação cruzada pode ser explicada da seguinte forma: seja um íon a no seu estado fundamental (1) que ao absorver um fóton sofre uma transição para um nível 3 “metaestável” (figura 2.14). Ao decair para um nível intermediário 2, emite um fóton e, um outro íon b no estado fundamental absorve esse fóton, sofrendo uma transição para o nível intermediário 2. Quando a energia do gap entre estados é pequena, geralmente ocorrem transições não-radiativas. Assim, os dois íons decaem do nível 2 para o fundamental não-radiativamente e parte da energia de excitação é convertida em calor. Quando ocorre relaxação cruzada, o tempo de vida da emissão de uma transição do estado metaestável torna-se menor [SANTOS, 2006].

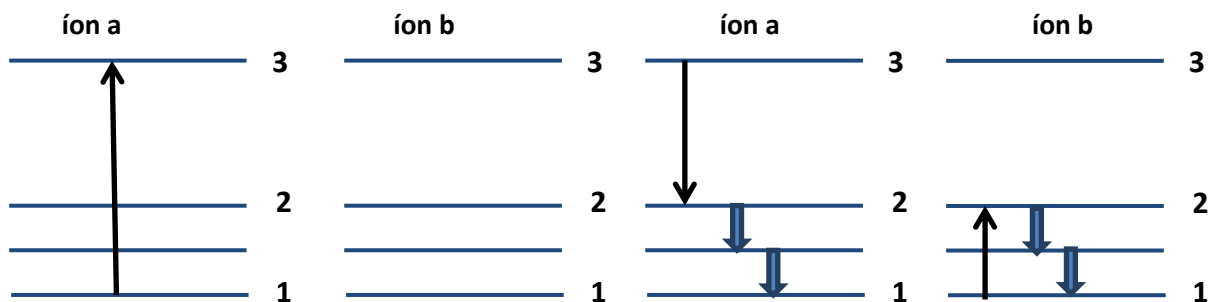


Figura 2.14. Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada. Nas duas figuras à esquerda, temos um processo de excitação e nas duas últimas, um processo de transferência de energia. (Modificado de [SANTOS, 2006]).

2.13. Teoria da Perturbação Dependente do Tempo

O estudo da interação da radiação com a matéria é essencial para a compreensão do comportamento dos átomos ou moléculas na presença de campos eletromagnéticos, bem como um melhor entendimento dos mecanismos de absorção, emissão estimulada e emissão espontânea.

Considere a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} . \quad (2.2)$$

que pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} . \quad (2.3)$$

em que $\Psi(\vec{r})$ deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo, dada por:

$$H\Psi = E\Psi . \quad (2.4)$$

As soluções separáveis têm dependência temporal pelo fator exponencial $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$, o qual se cancela quando a quantidade $|\Psi|^2$ é determinada. Então, todas as probabilidades e valores esperados são constantes no tempo. Para ocorrer transição entre um nível de energia e outro, deve-se introduzir um potencial dependente do tempo. Entretanto, se a parte dependente do tempo do Hamiltoniano for pequena quando comparada à parte independente do tempo ela pode ser tratada como uma perturbação. Então, o Hamiltoniano pode ser dividido em uma parte perturbada e outra não perturbada, dado por [GRIFFITHS, 2005]:

$$H = H_0 + H'(t) . \quad (2.5)$$

onde H_0 é independente do tempo e $H'(t)$ é a perturbação dependente do tempo.

Para determinar a probabilidade de transição, considere que existam apenas dois estados do sistema (não perturbado) Ψ_a e Ψ_b , que são autoestados do Hamiltoniano não perturbado, H^0 :

$$H^0\Psi_a = E_a\Psi_a \quad e \quad H^0\Psi_b = E_b\Psi_b , \quad (2.6)$$

os quais são ortonormais:

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = \delta_{ab} . \quad (2.7)$$

Sendo que qualquer estado pode ser expresso como uma combinação linear desses, temos:

$$\Psi(0) = C_a \Psi_a + C_b \Psi_b . \quad (2.8)$$

Na falta de qualquer perturbação, cada componente evolui com seu fator exponencial [SAKURAI, 1993]:

$$\Psi(t) = C_a \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} . \quad (2.9)$$

Sendo que $|C_a|^2$ é a probabilidade de que a partícula esteja no estado Ψ_a com energia E_a . A normalização de $\Psi(t)$ requer que:

$$|C_a|^2 + |C_b|^2 = 1 . \quad (2.10)$$

Para uma perturbação dependente do tempo $H'(t)$, a função de onda $\Psi(t)$ pode ainda ser expressa como uma combinação linear dos estados Ψ_a e Ψ_b , mas agora, C_a e C_b são funções de t .

$$\Psi(t) = C_a(t) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} . \quad (2.11)$$

Agora, C_a e C_b devem ser calculados como funções do tempo. Se a partícula estivesse no estado Ψ_a [$C_a(0) = 1$ e $C_b(0) = 0$] e em algum tempo t_1 tivéssemos $C_a(t_1) = 0$ e $C_b(t_1) = 1$, seria possível saber se o sistema sofreu uma transição de Ψ_a para Ψ_b .

Para calcular $C_a(t)$ e $C_b(t)$, a função de onda $\Psi(t)$ deve satisfazer a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} , \quad (2.12)$$

em que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + H'(t) , \quad (2.13)$$

Comparando as equações 2.11, 2.12 e 2.13, tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 + H'(t) \left[C_a(t) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] = i\hbar \left[\frac{dC_a(t)}{dt} \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_a(t) \left(\frac{-iE_a}{\hbar} \right) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + \right. \\ \left. + \frac{dC_b(t)}{dt} \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + C_b(t) \left(\frac{-iE_b}{\hbar} \right) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right], \end{aligned} \quad (2.14)$$

Resolvendo entre os colchetes e substituindo a equação 2.6 em 2.14, tem-se:

$$\begin{aligned} E_a \Psi_a C_a(t) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_a(t) H'(t) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + E_b \Psi_b C_b(t) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + C_b(t) H'(t) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = \\ = i\hbar \frac{dC_a(t)}{dt} \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + E_a \Psi_a C_a(t) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + i\hbar \frac{dC_b(t)}{dt} \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + E_b \Psi_b C_b(t) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

Cancelando alguns termos, multiplicando a equação 2.15 por $\langle \Psi_a |$ e verificando também a ortogonalidade de Ψ_a e Ψ_b , tem-se:

$$\left[C_a(t) \langle \Psi_a | H'(t) | \Psi_a \rangle e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) \langle \Psi_a | H'(t) | \Psi_b \rangle e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] = i\hbar \frac{dC_a(t)}{dt} \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \quad (2.16)$$

Pode-se reescrevê-la como:

$$\frac{1}{i\hbar} \left[C_a(t) H'_{aa} e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) H'_{ab} e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] e^{\frac{iE_a t}{\hbar}} = \frac{dC_a(t)}{dt}, \quad (2.17)$$

Onde $H'_{ij} = \langle \Psi_i | H'(t) | \Psi_j \rangle$ é o elemento de matriz, então:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[C_a(t) H'_{aa} + C_b(t) H'_{ab} e^{-\frac{i(E_b - E_a)t}{\hbar}} \right], \quad (2.18)$$

Analogamente, para o estado Ψ_b :

$$\frac{dC_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[C_b(t) H'_{bb} + C_a(t) H'_{ba} e^{\frac{i(E_b - E_a)t}{\hbar}} \right], \quad (2.19)$$

As equações 2.18 e 2.19 determinam os coeficientes $C_a(t)$ e $C_b(t)$, e são completamente equivalentes à equação de Schrodinger dependente do tempo para uma situação de dois níveis. Tipicamente, os elementos diagonais das matrizes H'_{aa} e H'_{bb} são nulos.

$$H'_{aa} = H'_{bb} = 0, \quad (2.20)$$

Portanto, as equações 2.18 e 2.19, ficam:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [C_b(t)H'_{ab}e^{-iW_0t}] , \quad (2.21)$$

e

$$\frac{dC_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [C_a(t)H'_{ba}e^{iW_0t}] , \quad (2.22)$$

onde $W_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ é a frequência de transição.

Suponha que uma partícula se encontre inicialmente no estado mais baixo Ψ_a :

$$C_a(0) = 1 \text{ e } C_b(0) = 0. \quad (2.23)$$

Considerando um sistema não perturbado, neste caso não ocorre transição. Assim temos:

$$C_a^0(t) = 1 \text{ e } C_b^0(t) = 0. \quad (2.24)$$

Para uma perturbação de primeira ordem, insere-se os valores de ordem zero nas equações 2.21 e 2.22:

$$\frac{dC_a^1(t)}{dt} = 0 \quad C_a^1(t) = 1 \quad (2.25)$$

e

$$\frac{dC_b^1(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H'_{ba}e^{iW_0t}] \quad C_b^1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{ba}e^{iW_0t'} dt' . \quad (2.26)$$

Uma onda eletromagnética consiste de campos elétricos e magnéticos transversais oscilantes (e mutuamente perpendiculares). Um átomo na presença de uma onda eletromagnética responde principalmente à componente elétrica. Se o comprimento de onda é longo comparado ao tamanho do átomo, pode-se desprezar a variação espacial do campo e ao átomo fica exposto a um campo elétrico oscilante:

$$\vec{E}(t) = E_0 \cos(Wt) \hat{K} , \quad (2.27)$$

onde a luz é monocromática e polarizada na direção Z. O Hamiltoniano perturbado é:

$$H'(t) = -qrE_0 \cos(Wt) , \quad (2.28)$$

onde q é a carga do elétron. Por definição:

$$H'(t) = -pE_0 \cos(Wt) , \quad (2.29)$$

em que $p = qr$ é o momento de dipolo elétrico.

O termo H'_{ba} da equação 2.26 é dado por $H'_{ba} = \langle \Psi_b | -pE_0 \cos(wt) | \Psi_a \rangle = -qE_0 \cos(wt) \langle \Psi_b | r | \Psi_a \rangle$ onde $p = q \langle \Psi_b | r | \Psi_a \rangle$

Se um átomo encontra-se no estado de menor energia Ψ_a e é irradiado por uma luz polarizada e monocromática, a probabilidade de ser promovido para um estado superior Ψ_b é dado por:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left| C_b^{(1)} \right|^2 . \quad (2.30)$$

Para encontrar uma expressão para a probabilidade, deve-se substituir a equação 2.29 em 2.26:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{iqE_0}{\hbar} \int_0^t \cos(Wt') \langle \Psi_b | r | \Psi_a \rangle e^{iW_0 t'} dt' . \quad (2.31)$$

Tem-se:

$$\cos(Wt) = \frac{e^{iWt} + e^{-iWt}}{2} . \quad (2.32)$$

Então:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \frac{pE_0}{2} \int_0^t (e^{i(W_0+W)t} + e^{i(W_0-W)t}) dt . \quad (2.33)$$

Resolvendo a integral:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \frac{pE_0}{2} \left[\frac{e^{i(W_0+W)t} - 1}{i(W_0+W)} + \frac{e^{i(W_0-W)t} - 1}{i(W_0-W)} \right]. \quad (2.34)$$

Para uma situação em que a frequência de perturbação W se aproxima da frequência de transição W_0 entre os níveis $|\Psi_a\rangle$ e $|\Psi_b\rangle$, tem-se que:

$$(W_0 + W) \gg (W_0 - W). \quad (2.35)$$

Dessa forma, o segundo termo da equação 2.34 é predominante:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \frac{pE_0}{2} \left[\frac{e^{i(W_0-W)t} - 1}{i(W_0-W)} \right]. \quad (2.36)$$

Mas:

$$e^{i\theta} - 1 = e^{\frac{i\theta}{2}} (e^{i\theta/2} - e^{-i\theta/2}) = e^{\frac{i\theta}{2}} \left[2i \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \right], \quad (2.37)$$

Substituindo a equação 2.37 na 2.36, tem-se [GRIFFITHS, 2005]:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{pE_0}{\hbar} e^{\frac{i(W_0-W)t}{2}} \left[i \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]. \quad (2.38)$$

Voltando à equação 2.30:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \frac{|p|^2 E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\operatorname{sen}^2(W_0 - W)t/2}{(W_0 - W)^2} \right]. \quad (2.39)$$

A equação 2.39 fornece a probabilidade de uma transição do estado Ψ_a para Ψ_b , que aumenta quando a frequência da onda incidente W é próxima da frequência de transição W_0 , como mostra a figura 2.15.

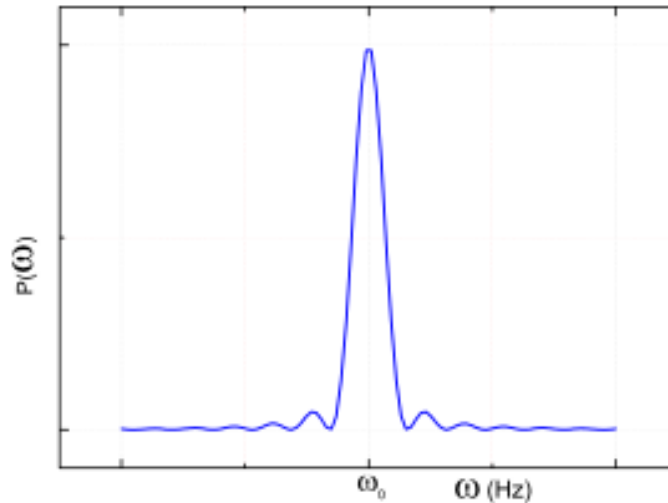


Figura 2.15. Probabilidade de transição em função da frequência [SERQUEIRA, 2010].

2.13.2. Absorção

Considere um átomo em um estado de menor energia $|\Psi_a\rangle$ que é submetido a uma radiação eletromagnética polarizada e monocromática. A probabilidade de ocorrer uma transição para um estado de maior energia $|\Psi_b\rangle$ é dada pela equação 5.9.

Neste caso, o átomo absorve energia $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ da radiação eletromagnética, ocorrendo a transição eletromagnética representada pela figura 2.16, a seguir:

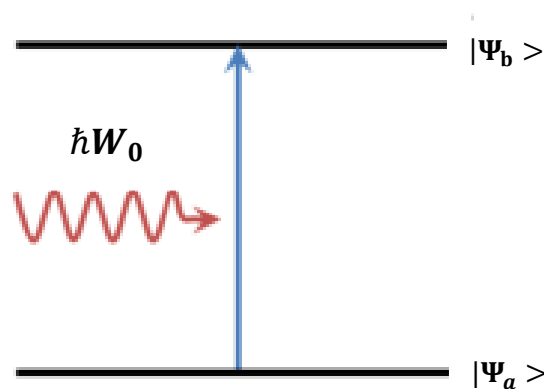


Figura 2.16. Representação esquemática de uma absorção [SILVA, 2011].

2.13.3. Emissão Estimulada

Considere o átomo em um estado de maior energia $|\Psi_b\rangle$ onde $[C_a(0) = 0 \text{ e } C_b(0) = 1]$. A perturbação causada por um fóton sobre o átomo provoca a emissão de outro fóton com as mesmas características (mesma energia, fase e polarização) daquele que o perturbou. Este processo é semelhante ao de absorção, exceto pelo fato de que a probabilidade de transição é [GRIFFITHS, 2005]:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \left| C_a^{(1)} \right|^2, \quad (2.40)$$

Então,

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{|p|^2 E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin^2(W_0 - W)t/2}{(W_0 - W)^2} \right]. \quad (2.41)$$

A Figura 2.17 representa um esquema de uma emissão estimulada. Nesse processo, incide um fóton no sistema já excitado e obtém-se dois fótons em que o incidente causa a transição descendente $|\Psi_b\rangle$ para $|\Psi_a\rangle$ e outro que foi gerado quando o elétron retorna ao estado de menor energia $|\Psi_a\rangle$. Isso aumenta a amplificação, de modo que se todos os átomos estivessem no estado $|\Psi_b\rangle$ e os perturbassem com um único fóton incidente, uma reação em cadeia poderia ocorrer, o primeiro fóton produzindo dois, esses dois produzindo quatro e assim sucessivamente. Assim, teria-se um grande número de fótons saindo com as mesmas características do fóton incidente. Este é o princípio de funcionamento do laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Para a ação do laser é muito importante que a maioria dos átomos esteja no estado superior (inversão de população), porque a absorção compete com a emissão estimulada.

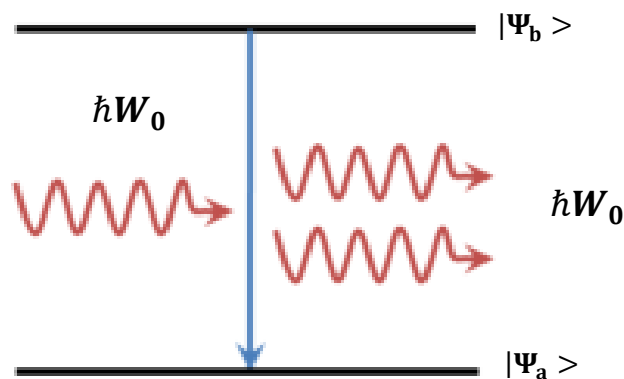


Figura 2.17. Representação esquemática de uma emissão estimulada [SILVA, 2011].

2.13.4. Emissão Espontânea

No processo de emissão espontânea, o átomo (ou molécula) que encontra-se no estado de maior energia $|\Psi_b\rangle$, faz uma transição para o estado de menor energia $|\Psi_a\rangle$ com a emissão de um fóton, mas sem qualquer campo eletromagnético aplicado para ocorrer a transição como mostra a figura 2.18.

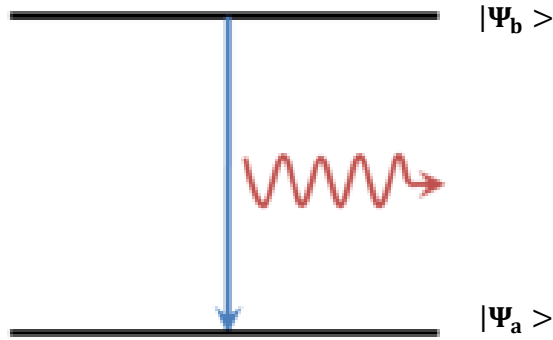


Figura 2.18. Representação esquemática de uma emissão espontânea [SILVA, 2011].

2.16.5. Perturbação Incoerente

A probabilidade de transição é proporcional à densidade de energia do campo eletromagnético:

$$u = \frac{\epsilon_0}{2} E_0^2 \quad , \quad (2.42)$$

onde u é a densidade de energia; E_0 é a amplitude do campo elétrico. Podemos substituir a equação 2.41 na 2.42:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2u|p|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left[\frac{\sin^2(W_0 - W)t/2}{(W_0 - W)^2} \right] \quad . \quad (2.43)$$

Porém, esse caso é para uma onda monocromática e uma única frequência W . Para um sistema exposto à diferentes frequências a densidade de energia é:

$$u = \xi(W)dW \quad , \quad (2.44)$$

Em que $\xi(W)dW$ é a densidade de energia no intervalo de freqüência dW e a probabilidade de transição é:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \int_0^\infty \xi(W) \left[\frac{\text{sen}^2(W_0 - W)t/2}{(W_0 - W)^2} \right] dW . \quad (2.45)$$

Como o termo entre colchete é posicionado em W_0 (figura 2.15), podemos substituir $\xi(W)$ por $\xi(W_0)$, que ficará fora da integral:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(W_0) \int_0^\infty \left[\frac{\text{sen}^2(W_0 - W)t/2}{(W_0 - W)^2} \right] dW . \quad (2.46)$$

Para resolver a integral, multiplicamos por $t^2/4$ no denominador e numerador na equação 2.76:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(W_0) \frac{t^2}{4} \int_0^\infty \left[\frac{\text{sen}^2(W_0 - W)t/2}{[(W_0 - W)t/2]^2} \right] dW . \quad (2.47)$$

A integral resulta em $2\pi/t$, então:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{\pi|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(W_0)t . \quad (2.48)$$

Temos que a probabilidade é proporcional a t . Sabe-se que a taxa de transição R é dada pela probabilidade de transição em um intervalo de tempo [GRIFFITHS, 2005]:

$$R_{b \rightarrow a} = \frac{dP_{b \rightarrow a}}{dt} , \quad (2.49)$$

Então:

$$R_{b \rightarrow a} = \frac{\pi |p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(W_0) . \quad (2.50)$$

Posteriormente, as transições entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ serão estudadas com base nos coeficientes de Einstein A e B , onde:

- (i) A é a taxa de emissão espontânea;
- (ii) B_{ba} é a taxa de emissão estimulada;
- (iii) B_{ab} é a taxa de absorção;

Considere um sistema de dois níveis (figura 2.19), em que N_a é o número de partículas no estado Ψ_a ; N_b é o número de partículas no estado Ψ_b . O número de partículas deixando o estado Ψ_b é $N_b A$. A taxa de emissão estimulada é proporcional à densidade de energia $B_{ba} \xi(W_0)$ e, o número de partículas que saem do estado Ψ_b por esse processo é $N_b B_{ba} \xi(W_0)$. A taxa de absorção é também proporcional à densidade de energia $B_{ab} \xi(W_0)$, então, o número de partículas que saem do estado Ψ_a por esse processo é $N_a B_{ab} \xi(W_0)$.

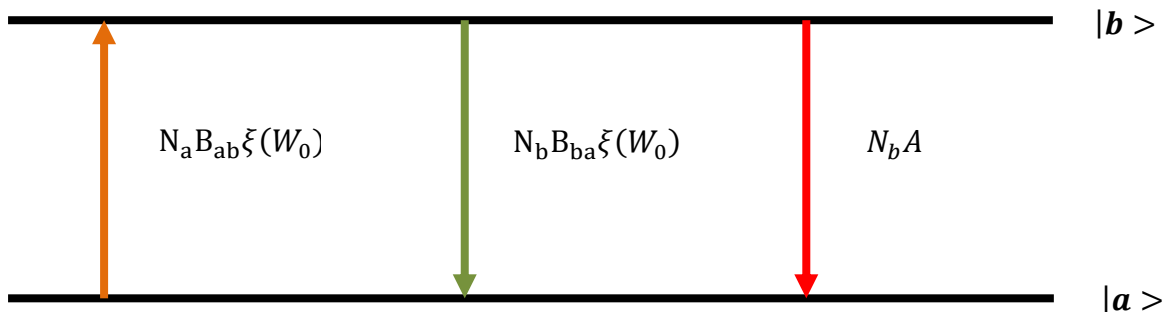


Figura 2.19. Sistema de dois níveis [Modificado de BOCZAR, 1998].

A equação da taxa de variação populacional do estado $|b\rangle$ é:

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A - N_b B_{ba} \xi(W_0) + N_a B_{ab} \xi(W_0) . \quad (2.51)$$

Suponha o sistema no equilíbrio térmico com o ambiente, assim, o número de elétrons em cada nível é constante:

$$\frac{dN_b}{dt} = 0 . \quad (2.52)$$

Substituindo a equação 2.52 na 2.51, tem-se:

$$\xi(W_0) = \frac{A}{\frac{N_a}{N_b} B_{ab} - B_{ba}} . \quad (2.53)$$

Sabendo que no equilíbrio térmico, a uma temperatura T o numero de partículas em um estado com energia E é proporcional ao fator de Boltzman $\exp(-E/K_B T)$. Assim, a razão entre o número de partículas que se encontram nos estados Ψ_a e Ψ_b é [GRIFFITHS, 2005]:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-E_a/K_B T}}{e^{-E_b/K_B T}} = e^{\hbar W_0/K_B T} , \quad (2.54)$$

onde $W_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ é a frequência de transição. Substituindo a equação 2.54 na 2.53:

$$\xi(W_0) = \frac{A}{\exp\left(\frac{\hbar W_0}{K_B T}\right) B_{ab} - B_{ba}} . \quad (2.55)$$

Porém, a expressão para radiação de corpo negro de Planck afirma que a densidade de energia da radiação térmica é:

$$\xi(W) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{W^3}{e^{\hbar W/K_B T} - 1} . \quad (2.56)$$

Comparando as equações 2.56 e 2.55, tem-se:

$$B_{ab} = B_{ba} . \quad (2.57)$$

e

$$A = \frac{W_0^3}{\pi^2 c^3} B_{ba} . \quad (2.58)$$

A equação 2.57 confirma o que já foi demonstrado anteriormente, que a taxa de emissão estimulada é a mesma para a absorção. Podemos substituir a equação 2.50 na 2.57, e obtém-se a taxa de emissão espontânea [GRIFFITHS, 2005]:

$$A = \frac{W_0^3}{\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |p|^2 . \quad (2.59)$$

2.14.6. Regras de seleção

As transições eletrônicas não ocorrem de um estado para outro qualquer. Essas obedecem algumas regras de seleção. Pode-se citar a regra de seleção entre dois estados de um átomo $|a\rangle$ e $|b\rangle$ que está relacionada ao dipolo elétrico induzido pela interação da radiação com a matéria. O elemento de matriz do momento de dipolo elétrico induzido na transição $|a\rangle$ para $|b\rangle$ é dado por:

$$\hat{p}_{ab} = \langle a | \hat{p} | b \rangle , \quad (2.60)$$

onde \hat{p} é o operador de dipolo elétrico. Para um átomo monoatômico, o momento de dipolo elétrico é descrito por:

$$\hat{p} = (-q\vec{r}) . \quad (2.61)$$

Se o valor do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico for nulo ($\hat{p}_{ba} = 0$), a transição é proibida. Caso o elemento de matriz diferente de zero ($\hat{p}_{ba} \neq 0$), a transição é permitida e a sua intensidade é proporcional ao módulo quadrático do elemento de matriz do dipolo. Para um dipolo orientado na direção z, tem-se:

$$p_{z_{ab}} = \int \Psi_b^*(\vec{r})(-qz)\Psi_a(\vec{r})d\tau \quad , \quad (2.62)$$

onde a coordenada $z = r\cos\theta = rY_1^0(\theta, \varphi)(\sqrt{4\pi/3})$, $\Psi_b^*(\vec{r}) = \langle b|\vec{r}\rangle$ e $\Psi_a(\vec{r}) = \langle \vec{r}|a\rangle$

Então, a equação pode ser escrita por:

$$p_{z_{ba}} = -q(\sqrt{4\pi/3}) \int_0^\infty R_{n_b, l_b}^* r R_{n_a, l_a} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_b}^{m_b} Y_1^0 Y_{l_a}^{m_a} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.63)$$

As integrais relacionadas aos harmônicos esféricos serão nulas a menos que:

$$\begin{cases} l_b = l_a \pm 1 \\ m_b = m_a \end{cases} \quad (2.64)$$

Então,

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0 \end{cases} \quad (2.65)$$

A tabela 2.2 abaixo mostra possíveis transições para um átomo de hidrogênio.

Tabela 2.2. Transições permitidas para um átomo de hidrogênio [SERQUEIRA, 2010].

Orbital	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>s</i>	---	Permitida	---	---
<i>p</i>	Permitida	---	Permitida	---
<i>d</i>	---	Permitida	---	Permitida
<i>f</i>	---	---	Permitida	---

De acordo com a tabela 2.2, as transições entre os estados 4f são proibidas, porque apresentam a mesma paridade para suas funções de onda. Porém, essas transições são observadas experimentalmente para a maioria dos Terras Raras (TR),.

2.14. Modelo Proposto por Judd e Ofelt

2.14.1. Regras de transição em terras raras

De acordo com as regras de seleção de Laporte, as transições entre estados com funções de onda que apresentam a mesma paridade, são proibidas. Dessa forma, as transições entre os estados de configuração 4f dos TR, também seriam proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE). Porém, verificou-se experimentalmente que essas transições entre estados 4f eram possíveis. Assim em 1962, dois pesquisadores B. R. Judd e G. S. Ofelt elaboraram separadamente uma teoria para explicar essas transições observadas experimentalmente [BRANDÃO, 2003].

Esses pesquisadores consideraram contribuições dos termos ímpares da expansão do potencial cristalino, gerado pelo campo cristalino do material hospedeiro. Estes termos, misturam os estados de configuração 4f com estados de configuração oposta do tipo $4f^{N-1}5d$ e $4f^{N-1}5g$. Desse modo, os estados ficariam com paridade indefinida [CARMO, 2007].

A quebra da degenerescência da configuração 4f é devido a três efeitos como já citado na seção 2.12.1. Os dois primeiros efeitos que aparecem no íon livre são: a interação Coulombiana e o acoplamento spin-órbita. Uma terceira interação aparece quando o TR é incorporado em uma matriz vítrea, que é a interação com o campo cristalino. Tem-se na Figura 2.20, a representação dos três efeitos na quebra da degenerescência $4f^N$ de um íon TR^{3+} .

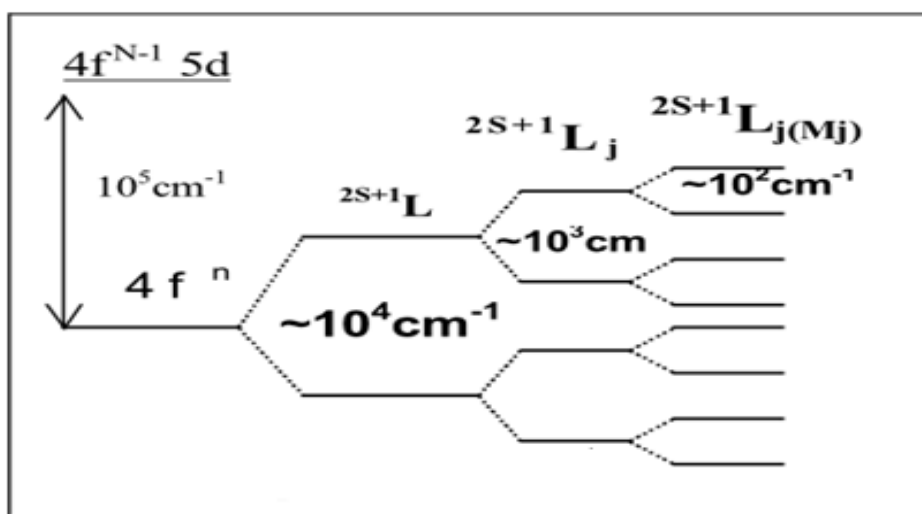


Figura 2.20. Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido a repulsão intereletrônica, spin-órbita e do campo cristalino [CASSANJES, 2003].

A interação elétron-elétron resulta em termos ^{2S+1}L separados por energias da ordem de 10^4 cm^{-1} ; a interação spin-órbita desdobra os termos ^{2S+1}L em níveis $^{2S+1}L_J$, separados por energias da ordem de 10^3 cm^{-1} e o campo cristalino quebra a degenerescência dos estados J em $2J+1$ (se J for inteiro) ou $J+1/2$ (se J semi-inteiro) níveis Stark [CASSANJES, 2003].

O Hamiltoniano dos íons TR na matriz é dado por [BRANDÃO, 2003; SERQUEIRA, 2010]:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SL} + H_{CC} , \quad (2.66)$$

Onde H_0 é a interação de cada elétron com o núcleo; H_{ee} é a interação entre os pares de elétrons dos próprios íons TR chamada de interação Coulombiana; H_{SL} é a interação spin-órbita, devido ao acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital e, H_{CC} é a interação do campo cristalino, que é a interação dos íons circundantes em uma posição \vec{R}_j com os elétrons dos íons TR.

2.14.2. Potencial do campo cristalino

Considere um íon TR inserido em uma matriz, de modo que o potencial cristalino possa ser escrito em uma série de harmônicos esféricos [CAMARGO, 2003; SANTOS, 2006].

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i , \quad (2.67)$$

O potencial cristalino ainda pode ser escrito na forma:

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^t , \quad (2.68)$$

onde D_p^t é o operador deslocamento atômico, dado por:

$$D_p^t = \sum_i r_i^t (C_p^t)_i , \quad (2.69)$$

onde A_{tp} são os parâmetros do campo ligante, que fornecem informações sobre as ligações dos íons TR com o campo cristalino; r_i^t é a coordenada radial do i -ésimo elétron e C_p^t são componentes de tensores escritos na forma de harmônicos esféricos.

O potencial cristalino em 2.67 pode ser separado em dois componentes, um de paridade par, responsável pela quebra da degenerescência dos estados Stark, o outro de paridade ímpar, responsável pela mistura dos estados de configuração 4f com estados de paridade oposta. Então, tem-se:

$$V_{CC} = V_{par} + V_{impar} \quad (2.70)$$

e ainda

$$V_{CC} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{tp} r_i^t (C_p^t)_i + \sum_{t,p,i}^{t=impar} A_{tp} r_i^t (C_p^t)_i \quad (2.71)$$

Os operadores associados à essa transição são devido aos mecanismos de dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM). Porém a grande maioria das transições observadas no espectro de um íon TR^{3+} , ou seja, no interior da configuração 4f, é de caráter DE.

O novo operador momento de dipolo elétrico pode ser expresso em termos de harmônicos esféricos, como sendo:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i (C_q^1)_i, \quad (2.72)$$

onde e é a carga do elétron; C_q^1 é o operador tensor representado em termos de harmônicos esféricos.

A equação 2.72, ainda pode ser na forma:

$$\vec{P} = -e \sum_i D_q^1. \quad (2.73)$$

em que

$$D_q^1 = \sum_i r_i^1 (C_q^1)_i, \quad (2.74)$$

onde D_q^1 é o operador deslocamento atômico; C_q^1 são componentes de tensores escritos na forma de harmônicos esféricos.

Para obter uma nova expressão para a probabilidade de transição, é necessário definir dois estados de configuração $4f^N$:

$$|A\rangle = \sum a |4f^N, \Psi, J, M\rangle \quad (2.75)$$

e

$$|B\rangle = \sum b |4f^N, \Psi', J', M'\rangle, \quad (2.76)$$

onde $4f^N$ indica a configuração; Ψ e Ψ' são números quânticos adicionais; J o momento angular total; M a projeção J_Z de J ; a e b são números reais [BRANDÃO, 2003].

Um fato interessante é que os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ têm a mesma paridade, assim, o elemento de matriz $\langle A|D_q^1|B\rangle$ (elemento de matriz do operador momento de dipolo elétrico entre os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$) é nulo, pois o operador do momento de dipolo elétrico D_q^1 é ímpar e conecta apenas estados de paridade oposta. Se os estados são de mesma paridade, o integrando da equação 2.63 será zero conforme já demonstrado na regra de seleção.

Considere um estado de paridade oposta, com configuração $4f^{N-1}$, representado por:

$$|K\rangle = \sum_k c |4f^{N-1}, \Psi'', J'', M''\rangle, \quad (2.77)$$

onde o índice k do somatório indica soma sobre os números quânticos Ψ'', J'', M'' .

Aplicando a teoria de perturbação aos estados de paridade misturada $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$, temos:

$$|A^*\rangle = |A\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V_{cc}|A\rangle}{E_A - E_K} |K\rangle, \quad (2.78)$$

e

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle, \quad (2.79)$$

onde E_A , E_B e E_K são os valores de energia dos estados $|A\rangle$, $|B\rangle$ e $|K\rangle$, respectivamente.

Para encontrar uma nova expressão para a probabilidade de transição, devemos encontrar o elemento de matriz do operador dipolo elétrico entre dois estados de paridade misturada $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$. Então:

$$\langle A^*|D_q^1|B^*\rangle = \left(\langle A| + \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K\rangle}{E_A - E_K} \langle K| \right) D_q^1 \left(|B\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle \right) \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned} \langle A^*|D_q^1|B^*\rangle &= \langle A|D_q^1|B\rangle + \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K\rangle}{E_A - E_K} \frac{\langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} \langle K|D_q^1|K\rangle + \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K\rangle \langle K|D_q^1|B\rangle}{E_A - E_K} + \\ &+ \sum_k \frac{\langle A|D_q^1|K\rangle \langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} \end{aligned} \quad (2.81)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação desaparecem, pois os estados em $\langle A|D_q^1|B\rangle$ e $\langle K|D_q^1|K\rangle$ têm a mesma paridade. Então:

$$\langle A^*|D_q^1|B^*\rangle = \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K\rangle \langle K|D_q^1|B\rangle}{E_A - E_K} + \sum_k \frac{\langle A|D_q^1|K\rangle \langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} \quad (2.82)$$

Para simplificar os cálculos, Judd e Ofelt propuseram algumas aproximações:

- A troca $D_p^t|K\rangle \langle K|D_q^1$ pelo operador tensorial U_{p+q}^{1+t} ;
- Considerando que a diferença de energia entre os diversos níveis $4f^N$ ou entre os diversos níveis de uma configuração excitada $4f^{N-1}$ são bem menores que a diferença de energia de um estado qualquer $4f^{N-1}$ para um estado $4f^N$, ou seja: [BRANDÃO, 2003]

$$E_A - E_K = E_B - E_K = \Delta E(n'l') \quad (2.83)$$

Então, a equação 2.82, fica:

$$\begin{aligned}
\langle A^* | D_q^1 | B^* \rangle &= \sum_{t,p,k} \frac{A_{tp}}{\Delta E(n'l')} [\langle 4f^N, \Psi, J, M | D_p^t | 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' \rangle x \\
&+ \langle 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' | D_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle + \langle 4f^N, \Psi, J, M | D_q^1 | 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' \rangle x \\
&+ \langle 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' | D_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle] \quad (2.84)
\end{aligned}$$

Pode-se utilizar uma relação de fechamento dada por Judd na equação 2.85 [BRANDÃO, 2003].

$$\sum_{\Psi'', J'', M''} \langle 4f^N, \Psi, J, M | D_p^t | 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' \rangle \langle 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' | D_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.85)$$

Utilizando as equações 2.69 e 2.74, temos:

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | D_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle 4f^N, \Psi, J, M | r^t C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.86)$$

e

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | D_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle 4f^N, \Psi, J, M | r^1 C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.87)$$

e ainda

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | r^t C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.88)$$

e

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | r^1 C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle nl | r^1 | n'l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.89)$$

em que $\langle nl | r^t | n'l' \rangle$ e $\langle nl | r^1 | n'l' \rangle$ estão relacionados com as integrais radiais; C_p^t e C_q^1 são os operadores tensores associados ao potencial cristalino e momento de dipolo elétrico, respectivamente,

onde

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle l || C^t || l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.90)$$

e

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle l || C^1 || l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle. \quad (2.91)$$

Tem-se:

$$U_p^t U_q^1 = \sum_{\lambda} (-1)^{t+1+\lambda+p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & q & q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (2.92)$$

onde as expressões entre () e { } são respectivamente os símbolos 3j e 6j; os valores de n e l , referem-se ao subnível 4f, ou seja, $n = 4$ e $l = 3$; os termos $\langle l \| C^t \| l' \rangle$ e $\langle l \| C^1 \| l' \rangle$ são resultantes de operações tensoriais que envolvem os operadores D_p^t e D_q^1 ; o termo $Q = - (p+q)$ e $\lambda = 1+t$; o termo $\langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle$ é o elemento de matriz do operador tensor unitário que conecta os estados $|4f^N, \Psi, J, M \rangle$ e $|4f^N, \Psi', J', M' \rangle$. Os valores destes elementos de matriz foram tabelados por W. T. Carnall e são invariáveis com a mudança de hospedeiro, devido à blindagem dos orbitais 5s e 5p sobre o orbital 4f [CARNALL, 1978; SERQUEIRA, 2010].

A equação 2.92 pode ser usada para simplificar o primeiro produto do lado direito da equação 2.84. Analogamente, a equação 2.92, pode ser utilizada no segundo produto do lado direito da equação 2.84, de acordo com:

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & Q & q \end{pmatrix}, \quad (2.93)$$

Tem-se que as duas partes da soma da equação 2.84 cancelam-se quando $1 + \lambda + t$ é ímpar. Para que isso não aconteça, λ deve ser par, já que t é ímpar.

Sabendo que:

$$\langle l \| C^k \| l' \rangle = (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

Então, a expressão 2.113, fica:

$$\begin{aligned} \langle A^* | D_q^1 | B^* \rangle &= \sum_{\lambda, t, p} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} x \\ x &\langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \mathcal{E}(t, \lambda), \end{aligned} \quad (2.95)$$

Onde

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t, \lambda) &= 2 \sum_{n'l'} (-1)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} x \\ x &\frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle}{\Delta E(n'l')}. \end{aligned} \quad (2.96)$$

2.14.3. Aplicação nos Íons Terras Raras

No caso dos íons terras raras, a transição do nível fundamental para um nível excitado, corresponde à linha de absorção. A medida da força de tal linha é a soma das forças de oscilador de cada componente de linha.

Considerando que:

$$\langle A^* | D_q^1 | B^* \rangle = \langle i | D_q^1 | f \rangle \quad . \quad (2.97)$$

Assim, a força de oscilador teórico é dado por:

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} \sum_Q |\langle i | D_q^1 | f \rangle|^2 \quad , \quad (2.98)$$

onde a soma exerce sobre todos os componentes i e f do estado fundamental e excitado; m é a massa do elétron; h é a constante de Planck; ν a frequência; χ é o fator de correção, considera mudanças do campo de radiação externo e $\chi = (n^2 + 1)^2 / 9n$, onde n é o índice de refração; D_q^1 é o operador deslocamento e está relacionado com o momento de dipolo.

Substituindo a equação 2.93 e 2.94 em 2.95, temos:

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} \sum_{\lambda} \left[\sum_{t,p} |A_{tp}|^2 (2\lambda + 1)^2 \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} \Xi^2(t, \lambda) \right] x$$

$$x |\langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle|^2 \quad , \quad (2.99)$$

e ainda

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle|^2 \quad , \quad (2.100)$$

onde

$$\Omega_{\lambda} = \sum_{t,p} |A_{tp}|^2 (2\lambda + 1)^2 \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} \Xi^2(t, \lambda) \quad . \quad (2.101)$$

A teoria de Judd-Ofelt descreve as transições radiativas por dipolo elétrico (DE) dos íons terras raras (TR), relacionando-se a força de oscilador teórico f_{cal}^{DE} com a força de oscilador experimental f_{exp}^{DE} . Esta última pode ser obtida a partir do espectro de absorção óptica (AO), dado por [SERQUEIRA, 2010; SOUZA, 2009].

$$f_{exp}^{DE}(J, J') = \frac{mc}{\pi N e^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad . \quad (2.102)$$

onde m é a massa do elétron ($9,106 \cdot 10^{-28} g$); c a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \cdot 10^{10} cm/s$); e a carga do elétron ($4,8 \cdot 10^{-10} stc, stc^2 = gcm^3/J^2$); N é a concentração de íons/cm³ e a integral da curva do coeficiente de absorção óptica $\alpha(\nu)$ em cm^{-1} em função da frequência ν (s^{-1}); J, J' o momento angular total dos estados inicial e final.

Para calcular os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω 's), é preciso obter a linha de força calculada e a experimental.

Podemos reescrever a equação 2.100 como:

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} S_{cal}^{DE}(J, J') \quad . \quad (2.103)$$

onde a linha de força calculada é:

$$S_{cal}^{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \right|^2 \quad (2.104)$$

A teoria de Judd-Ofelt permite fazer a igualdade entre as forças de oscilador calculada e experimental, então, igualando as equações 2.102 e 2.103, temos:

$$\frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} S_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{mc}{\pi N e^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad , \quad (2.105)$$

Dessa forma, obtém-se a expressão para a linha de força experimental:

$$S_{exp}^{DE}(J, J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2} \cdot \frac{1}{\chi} \cdot \frac{2J+1}{\nu \chi} \int \alpha(\nu) d\nu \quad . \quad (2.106)$$

E finalmente, utilizando o método dos mínimos quadrados a partir da seguinte equação:

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_J [S_{exp}^{DE}(J;J') - S_{cal}^{DE}(J,J')]^2 = 0 \quad . \quad (2.107)$$

Assim, calcula-se os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω 's). Podemos verificar a partir da equação 2.101 que esses parâmetros fornecem informações da matriz através dos termos A_{tp} e $E(t, \lambda)$, onde o primeiro traz informações sobre a ligação dos íons TR com o campo cristalino e o segundo traz informações sobre a distribuição eletrônica dentro do íon.

Pode-se verificar a precisão dos resultados calculados utilizando o desvio padrão, dado por:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_J [f_{exp}^{DE}(J,J') - f_{cal}^{DE}(J,J')]^2}{N_0 - 3}} \quad , \quad (2.108)$$

onde N_0 é o número de bandas do espectro de absorção óptica.

Calcula-se os parâmetros $\Omega_\lambda = (\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6)$, pois somente os valores de 1, 3 e 5 para t são utilizados ($\lambda = t + 1$). Para todos os outros valores do símbolo $3j$ na equação 2.96 se anulam. Esses parâmetros fornecem informações do íon TR e da matriz hospedeira desses íons e são específicos para cada meio. O parâmetro Ω_2 é definido como o mais sensível ao ambiente em que o íon TR se encontra. A adição de outros elementos modificadores na matriz, por exemplo, causam mudanças no meio que são observadas pela variação deste parâmetro. Os íons TR apresentam transições hipersensíveis, que apresentam uma relação entre o parâmetro Ω_2 e a ligação entre os íons TR e os íons da matriz hospedeira. Em geral, Ω_2 é dependente dos efeitos de curto alcance como a covalência, enquanto que Ω_4 está relacionado com o efeito de covalência de longo alcance da rede e Ω_6 é proporcional à rigidez do hospedeiro [XU et. al., 2003; LIU et. al., 2009; CHOI et. al., 2008].

A partir dos parâmetros Ω_4, Ω_6 , pode-se calcular a razão Ω_4/Ω_6 que é denominada de fator de qualidade espectroscópico Q_f . Este fator possibilita avaliar o comportamento

de determinada transição. De acordo com Jlassi [2012] e Mazurak [2010], a intensidade de emissão do íon Er^{3+} pode ser caracterizada pelo fator Q_f . Quanto menor o valor desse parâmetro, mais intensa é a luminescência correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [Souza, 2009; Courrol, 1994]. Ao obter os valores dos parâmetros Ω 's, pode-se determinar as propriedades espectroscópicas dos íons TR, que são: probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo ou taxa de transição $A(J, J')$, tempo de vida radiativo τ_{rad} , seção de emissão σ_E , razão de ramificação β e a eficiência quântica η , dada pela razão entre o tempo de vida experimental τ_{exp} e o radiativo τ_{rad} .

2.14.4. Taxa de transição eletrônica

Considere um elétron em um estado excitado J onde esse pode relaxar radiativamente para um estado J' de menor energia. Esse processo é chamado de transição eletrônica, como mostra a Figura 2.21. A quantidade de transição por unidade de tempo é chamada de taxa de transição.

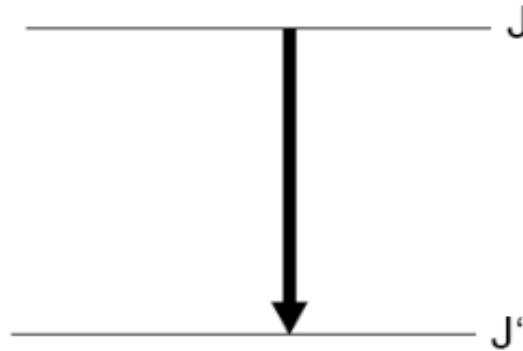


Figura 2.21. Representação de uma transição de estado J para J' [Serqueira, 2010].

A taxa de transição do estado $|4f^N \Psi J\rangle$ para $|4f^N \Psi' J'\rangle$ é dada por:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \cdot \frac{\nu^3}{2J+1} [\chi_{DE} S_{cal}^{DE}(J, J') + \chi_{DM} S_{cal}^{DM}(J, J')] , \quad (2.109)$$

onde

$$\chi_{DE} = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \quad (2.110)$$

e

$$\chi_{DM} = n^3 , \quad (2.111)$$

A linha de força para dipolo elétrico (DE):

$$S_{cal}^{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \right|^2 \quad (2.112)$$

a linha de força para dipolo elétrico (DM):

$$S_{cal}^{DM}(J, J') = \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \left| \langle 4f^N SLJM | \vec{L} + 2\vec{S} | 4f^N S'L'J'M' \rangle \right|^2 . \quad (2.113)$$

É interessante mencionar que a maioria das transições nos TR por DM são proibidas e, as que são permitidas, têm intensidade 10 a 100 vezes menos que as de DE.

2.14.5. Tempo de vida

O tempo de permanência em um estado excitado até que o elétron decai, emitindo um fóton, é chamado de tempo de vida. Como um estado excitado pode ter vários modos de relaxamento radiativo, o tempo de vida é dado pelo inverso do somatório da taxa de transição, ou seja:

$$\tau_{(J)} = \frac{1}{\sum_J A(J, J')} . \quad (2.114)$$

2.14.6. Razão de ramificação

A razão de ramificação é dada por:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_J A(J, J')} . \quad (2.115)$$

A partir dessa expressão, pode-se verificar qual transição é mais favorável para a emissão do elemento TR inserido na matriz vítrea, uma vez que é de extrema importância

conhecer qual das emissões é mais favorável para um material dopado com TR para aplicação de lasers ou amplificadores ópticos.

2.15.7. Secção de emissão

Baseado nos resultados obtidos relativos à taxa de transição e espectros de emissão (PL), pode-se calcular a secção de emissão, dada por:

$$\sigma_E = \frac{\lambda^4 A(J, J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe}} \quad , \quad (2.116)$$

onde σ_E é dado em cm^2 ; λ (em cm) é o comprimento de onda do pico da emissão (PL); $A(J, J')$ é a taxa de transição; c é a velocidade da luz no vácuo (em cm/s); n é o índice de refração e $\Delta\lambda_{efe}$ a largura da linha efetiva (em cm), dada por:

$$\Delta\lambda_{efe} = \frac{\text{área da banda de emissão (PL)}}{\text{intensidade da banda de emissão (PL)}} \quad . \quad (2.117)$$

O parâmetro σ_E indica o quanto o material é eficiente no meio ativo para emissão laser.

2.14.8. Eficiência quântica

No cálculo de tempo de vida experimental são considerados todos os processos: radiativos e não-radiativos. Este último está relacionado com processos de perda de energia na transição na forma de fônons ou de transferência de energia entre os íons TR, conhecido como relaxação cruzada. Já para os cálculos do tempo radiativo consideram-se apenas os processos radiativos.

A razão entre o tempo de vida experimental (τ_{exp}) e o radiativo (τ_{rad}) é chamada de eficiência quântica dada por:

$$\eta(J) = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{rad}(J)} \quad . \quad (2.118)$$

Quanto maior a eficiência quântica, menores serão os processos não-radiativos e consequentemente, menores as perdas de energia. Na utilização desse material, como por exemplo, em um amplificador óptico, menores serão as perdas do sinal a ser transmitido.

Capítulo 3

3. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão descritos os detalhes experimentais necessários para as sínteses e caracterizações das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, com as respectivas composições nominais: $60\text{P}_2\text{O}_5.10\text{Al}_2\text{O}_3.30\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) $40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%); $60\text{P}_2\text{O}_5.10\text{Al}_2\text{O}_3.15\text{Na}_2\text{O}.15\text{BaO}$ (mol%) e $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol %), não dopadas e dopadas com concentrações crescentes de xEr_2O_3 (% wt) com $\text{x} = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0$ e $10,0$. Além disso, será apresentado o método para o cálculo das densidades das matrizes dopadas (ρ_A) e da concentração (N) de íons de Er^{3+} (íons/cm³) inseridos nessas matrizes.

3.1. Materiais e Métodos

Para a escolha da composição química das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Após selecionar os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, as matrizes vítreas foram sintetizadas. Em seguida, verificou-se a pureza e a precisão na pesagem. Para isto, foi utilizado uma balança de 4 casas decimais da marca Shimadzu e modelo AY 220, para garantir a estequiometria.

A tabela 3.1 apresenta o grau de pureza, o fornecedor e a quantidade de impurezas presente em alguns compostos utilizados.

Tabela 3.1. Relação dos compostos utilizados com os seus respectivos graus de pureza e fornecedores.

Material	Grau de Pureza	Fornecedor	Quantidades Máximas de Impurezas
P ₂ O ₅	98 %	Vetec	NH ₄ : 0,01%; Pb: 0,01%
SiO ₂	99,6 %	Sigma-Aldrich	Fe:0,02%; Cu:0,005%; Ni: 0,005%; Pb; 0,005%;K:0,05%;Na:0,01%; Zn:0,05%
Al ₂ O ₃	99%	Acors Organics	Fe: 0,03%; Pb: 0,0005%; Cl: 0,0005%; SO ₄ : 0,1%; SiO ₂ : 0,05%
Na ₂ CO ₃	99,5%	Vetec	Cl: 0,001%; N: 0,001%; PO ₄ : 0,001%; SiO ₂ : 0,005; SO ₄ : 0,003%; K: 0,005%; Ca: 0,03%; Ng: 0,005%
K ₂ CO ₃	99,5%	Vetec	N:0,001%; PO ₄ :0,001%; SO ₄ :0,004%;

Os cálculos efetuados para a obtenção de quantidades desejadas de cada composto químico presente nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, estão apresentados, respectivamente, nas tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5.

Tabela 3.2. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreas **PAN** e ponto de fusão de cada composto químico.

PAN: 60P₂O₅.10Al₂O₃.30Na₂O (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
P ₂ O ₅	141,95	340	0,6 x 141,95 = 85,17	10 x 85,17 = 851,7
Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,1 x 101,96 = 10,19	10 x 10,196 = 101,9
Na ₂ CO ₃	105,99	851	105,99 x 0,3 = 31,79	10 x 31,797 = 317,9
Massa Total Parcial (g)			127,15	Fator = 10
Massa Total Resultante (g)				1271,5

Tabela 3.3. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítrea **PANK** e ponto de fusão de cada composto químico.

PANK: 40P₂O₅.20Al₂O₃.35Na₂O.5K₂O (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
P₂O₅	141,94	340	0,4 x 141,94 = 56,78	10 x 56,78 = 567,8
Al₂O₃	101,96	2072	0,2 x 101,96 = 20,39	10 x 20,39 = 203,9
Na₂CO₃	105,99	851	105,99 x 0,15 = 37,10	10 x 37,10 = 371,0
K₂CO₃	138,21	891	138,21 x 0,005 = 6,91	10 x 6,91 = 69,1
Massa Total Parcial (g)			121,18	Fator = 10
Massa Total Resultante (g)				1211,8

Tabela 3.4. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítrea **PANB** e ponto de fusão de cada composto químico.

PANB: 60P₂O₅.10Al₂O₃.15Na₂O.15BaO (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
P₂O₅	141,95	340	0,6 x 141,95 = 85,17	10 x 85,17 = 851,7
Al₂O₃	101,96	2072	0,1 x 101,96 = 10,19	10 x 10,196 = 101,9
Na₂CO₃	105,99	851	105,99 x 0,15 = 15,89	10 x 15,899 = 158,9
BaO	153,33	1923	0,15 x 153,33 = 22,99	10 x 22,999 = 229,9
Massa Total Parcial (g)			134,24	Fator = 10
Massa Total Resultante (g)				1342,4

Tabela 3.5. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítrea **SNAB** e ponto de fusão de cada composto químico.

SNAB: 40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.29B₂O₃ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
SiO₂	60,08	1710	0,40 x 60,08 = 24,03	10 x 24,03 = 240,3
Na₂CO₃	105,99	270	0,30 x 105,99 = 31,79	10 x 31,79 = 317,9
Al₂O₃	101,96	2072	0,01 x 101,96 = 1,01	10 x 1,01 = 10,1
B₂O₃	69,62	450	0,29 x 69,62 = 20,18	10 x 20,18 = 201,8
Massa Total Parcial (g)			77,01	Fator = 10
Massa Total Resultante (g)				770,1

3.1.1. Método de Fusão

Os compostos na forma de pó são adequadamente pesados, misturados e homogeneizados seguindo uma estequiometria adequada. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, alumina ou porcelana. Esses fornos têm como elementos de aquecimento, resistências elétricas ou barras de carbeto de silício, sem vácuo. Após a fusão da composição química, o “melt” é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou previamente resfriada ou aquecida a temperaturas apropriadas aos objetivos da pesquisa, para atingir taxas de resfriamento desejadas [SILVA, 2001]. É importante que o resfriamento do “melt” seja relativamente rápido para evitar uma possível nucleação e a cristalização da matriz vítrea, obtendo-se assim, um vidro (sólido não cristalino que apresenta propriedade de transição vítrea).

A dopagem das matrizes vítreas sintetizadas pelo método de fusão é efetuada refundindo-as com a adição dos dopantes. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o “melt” das matrizes vítreas dopadas é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa. Neste trabalho, o óxido de érbio (Er_2O_3) foi utilizado como dopante em todas as matrizes vítreas mencionadas [SANTOS, 2006].

3.2. Preparo das amostras

A seguir, serão apresentados os procedimentos de pesagem, sintetização, pulverização e polimento óptico para obter os Sistemas Vítreos **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** não dopados e dopados com íons de Er^{3+} , realizados no LNMIS/UFU.

3.2.1. Pesagem das Matrizes Vítreas

A composição química dos Sistemas Vítreos **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, foi pesada utilizando uma balança de quatro casas decimais; em seguida, foi misturada e homogeneizada garantindo uma fusão completa. O pré-aquecimento ocorreu em um forno a 400 °C durante 10 min e a seguir, a fusão foi realizada em torno de 1300 °C durante 60 min em um forno de resistência de carbeto de silício, utilizando cadinhos de porcelana. Após a fusão, o “melt” foi entornado e prensado em uma chapa metálica a – 6,0 °C

obtendo assim lâminas com espessura em torno de 2,0 mm. Para diminuir as tensões internas, as amostras foram aquecidas em um forno, semelhante ao utilizado no pré-aquecimento, a 300 °C durante 10 h. Em seguida, todas as amostras vítreas foram pulverizadas utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

3.2.2. Pesagem e dopagem

As concentrações crescentes de Er_2O_3 foram pesadas e colocadas separadamente em cadinhos de porcelana, onde adicionou-se 10 g de cada matriz vítrea pulverizada. Após a mistura para garantir a homogeneidade foi realizado o pré-aquecimento a 600 °C durante 60 min e, em seguida, a fusão em um forno especial de engenharia MEV-1700/V, com atmosfera rica em nitrogênio, a uma temperatura de 1350 °C durante 60 min. Após a fusão, o *melt* foi entornado sobre uma chapa metálica a – 6,0 °C e o prensou com um material semelhante e a mesma temperatura. As tensões internas dos vidros obtidos foram diminuídas utilizando um forno a 300 °C durante 10 h.

As tabelas 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 são referentes à pesagem e dopagem das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

Tabela 3.6. Pesagem e dopagem da Matriz Vítrea **PAN** com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

PAN + xEr₂O₃ (wt%) x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10			
AMOSTRAS	PANK (g)	x	Er ₂ O ₃ (g)
PAN + 0.0Er	10	0,0	0,00
PAN + 0.2Er	10	0,2	0,02
PAN + 0.4Er	10	0,4	0,04
PAN + 0.6Er	10	0,6	0,06
PAN + 0.8Er	10	0,8	0,08
PAN + 1.0Er	10	1,0	0,10
PAN + 1.2Er	10	1,2	0,12
PAN + 1.4Er	10	1,4	0,14
PAN + 1.6Er	10	1,6	0,16
PAN + 1.8Er	10	1,8	0,18
PAN + 2.0Er	10	2,0	0,20
PAN + 4.0Er	10	4,0	0,40
PAN + 6.0Er	10	6,0	0,60
PAN + 8.0Er	10	8,0	0,80
PAN + 10.0Er	10	10,0	1,00
QUANTIDADE DE AMOSTRAS	Massa Total de PAN (g)	(wt%)	Massa Total de Er ₂ O ₃ (g)
15	160		3,90

Tabela 3.7. Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá **PANK** com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

PANK + $x\text{Er}_2\text{O}_3$ (wt%) $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10$			
AMOSTRAS	PANK (g)	x	Er_2O_3 (g)
PANK + 0.0Er	10	0,0	0,00
PANK + 0.2Er	10	0,2	0,02
PANK + 0.4Er	10	0,4	0,04
PANK + 0.6Er	10	0,6	0,06
PANK + 0.8Er	10	0,8	0,08
PANK + 1.0Er	10	1,0	0,10
PANK + 1.2Er	10	1,2	0,12
PANK + 1.4Er	10	1,4	0,14
PANK + 1.6Er	10	1,6	0,16
PANK + 1.8Er	10	1,8	0,18
PANK + 2.0Er	10	2,0	0,20
PANK + 4.0Er	10	4,0	0,40
PANK + 6.0Er	10	6,0	0,60
PANK + 8.0Er	10	8,0	0,80
PANK + 10.0Er	10	10,0	1,00
QUANTIDADE DE AMOSTRAS	Massa Total de PANK (g)	(wt%)	Massa Total de Er_2O_3 (g)
15	160		3,90

Tabela 3.8. Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá **PANB** com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

PANB + $x\text{Er}_2\text{O}_3$ (wt%) $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10$			
AMOSTRAS	PANB (g)	x	Er_2O_3 (g)
PANB + 0.0Er	10	0,0	0,00
PANB + 0.2Er	10	0,2	0,02
PANB + 0.4Er	10	0,4	0,04
PANB + 0.6Er	10	0,6	0,06
PANB + 0.8Er	10	0,8	0,08
PANB + 1.0Er	10	1,0	0,10
PANB + 1.2Er	10	1,2	0,12
PANB + 1.4Er	10	1,4	0,14
PANB + 1.6Er	10	1,6	0,16
PANB + 1.8Er	10	1,8	0,18
PANB + 2.0Er	10	2,0	0,20
PANB + 4.0Er	10	4,0	0,40
PANB + 6.0Er	10	6,0	0,60
PANB + 8.0Er	10	8,0	0,80
PANB + 10.0Er	10	10,0	1,00
QUANTIDADE DE AMOSTRAS	Massa Total de PANB (g)	(wt%)	Massa Total de Er_2O_3 (g)
16	160		3,90

Tabela 3.9. Pesagem e dopagem da Matriz Vítea **SNAB** com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

SNAB + xEr₂O₃ (wt%) x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10			
AMOSTRAS	SNAB (g)	x	Er ₂ O ₃ (g)
SNAB + 0.0Er	10	0,0	0,00
SNAB + 0.2Er	10	0,2	0,02
SNAB + 0.4Er	10	0,4	0,04
SNAB + 0.6Er	10	0,6	0,06
SNAB + 0.8Er	10	0,8	0,08
SNAB + 1.0Er	10	1,0	0,10
SNAB + 1.2Er	10	1,2	0,12
SNAB + 1.4Er	10	1,4	0,14
SNAB + 1.6Er	10	1,6	0,16
SNAB + 1.8Er	10	1,8	0,18
SNAB + 2.0Er	10	2,0	0,20
SNAB + 4.0Er	10	4,0	0,40
SNAB + 6.0Er	10	6,0	0,60
SNAB + 8.0Er	10	8,0	0,80
SNAB + 10.0Er	10	10,0	1,00
QUANTIDADE DE AMOSTRAS	Massa Total de SNAB (g)	(wt%)	Massa Total de Er ₂ O ₃ (g)
15	160		3,90

3.2.3. Polimento óptico

Com a finalidade de diminuir as rugosidades de todas as amostras vítreas, foram utilizadas lixa d'água com as seguintes especificações do fabricante: 400, 800, 1200, 1500, 2000 e 2500.

Após esses procedimentos de pesagem, síntese pelo método de fusão, pulverização e polimento óptico das amostras vítreas não dopadas e dopadas, foram calculadas as densidades (ρ_A) e, posteriormente, a concentração (N) de íons de Er^{3+} (íons/cm³) inseridos nas matrizes vítreas. Em seguida, realizou-se caracterizações térmicas a partir da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) e caracterizações ópticas pelas seguintes técnicas: Absorção Óptica (AO), Índice de refração (n), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) e Espectroscopia Raman (ER), para a escolha da matriz que apresentar as melhores propriedades térmicas e ópticas, visando uma possível aplicação em fibras ópticas e amplificadores ópticos.

3.3. Etapas deste Presente Trabalho

Este trabalho foi dividido em duas etapas conforme as seções seguintes. Em cada etapa foram realizadas caracterizações térmicas e ópticas para cada matriz vítrea não dopada e dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

3.3.1. Primeira Etapa: Caracterizações das Matrizes não Dopadas

Nesta primeira etapa, o objetivo principal foi estudar as propriedades térmicas das matrizes vítreas não dopadas utilizando a técnica de DTA, com o intuito de obter as temperaturas de transição vítrea (T_G), temperatura de início de cristalização (T_X), temperatura de cristalização (T_C) e temperatura de fusão (T_F). A partir desses dados, calcular o parâmetro GS (estabilidade vítrea) que mede a resistência à cristalização durante o aquecimento para o “estiramento” a fibra óptica. Sabe-se que este parâmetro é dado pela diferença entre T_X e T_G , uma vez que quanto maior essa diferença melhor é a estabilidade térmica do vidro, conforme já mencionado na seção 2.6.

Foram realizadas também medidas de absorbância e índice de refração, sendo a primeira para verificar a transparência das matrizes vítreas não dopadas nas regiões onde operam as fibras ópticas, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu – 3600 UV-VIS-NIR Spectrophotometer. Já para a segunda medida, foi utilizado o método do ângulo de Brewster. Um índice de refração relativamente alto é responsável pela diminuição do espalhamento da luz entre o núcleo e a casca das fibras ópticas que é uma das causas da atenuação do sinal transmitido pela fibra óptica [SANTOS, 2006]. Sabe-se também que um alto índice de refração resulta em altas probabilidades de transições radiativas e consequentemente em uma alta eficiência quântica. Além disso, o mesmo pode ser utilizado na teoria de Judd-Ofelt para determinar as propriedades espectroscópicas dos íons Er^{3+} [GORVENIA, 2004; SANTOS, 2006; DERIRENA et al, 2006; CHOI et al, 2008; CAMARGO 2003]. Uma outra técnica utilizada nesta primeira etapa foi a Espectroscopia Raman, para identificar os possíveis modos vibracionais das matrizes vítreas não dopadas, uma vez que perdas energéticas durante as transições podem estar associadas à processos de relaxação multifônons, causando transições não radiativas que diminuem a eficiência quântica do dispositivo óptico.

A matriz vítrea que apresentar as melhores propriedades térmicas e ópticas será escolhida para uma possível aplicação em fibras ópticas e amplificadores ópticos. O núcleo será dopado com concentrações crescentes (em wt %) de Er_2O_3 , visando amplificação óptica em torno de 1550 nm (região espectral de menor atenuação em fibras ópticas). As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas na UnB (Universidade de Brasília). Todas as outras caracterizações para as matrizes sem dopagem foram realizadas no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da UFU.

3.3.2. Segunda Etapa: Caracterizações das Matrizes Dopadas

Após as caracterizações térmicas e ópticas das matrizes sem dopagem, como a estabilidade térmica e transparência na região espectral onde operam as fibras ópticas, respectivamente, foram realizadas análises das propriedades ópticas em função de concentrações crescentes de íons de Er^{3+} . Nesta etapa foram realizadas caracterizações ópticas como: Absorbância, Fotoluminescência, Índice de refração e Fotoluminescência com Resolução Temporal. As medidas de fotoluminescência e tempo de vida foram realizadas no instituto de física da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Além disso, a teoria de Judd-Ofelt foi utilizada para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} .

3.4. Densidade das Matrizes Dopadas com Er_2O_3

As medidas de densidades das amostras dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 foram realizadas utilizando o método de Arquimedes [SILVA, 2010, SERQUEIRA, 2010, MAZALI, 2000; DESIRENA et al., 2006]. Essas medidas são necessárias para determinação da concentração (N) (íons/ cm^3) de íons terras raras inseridos nas matrizes vítreas. Esses valores de (N) são aplicados nos cálculos da teoria de Judd-Ofelt. Nas medidas foram utilizados: uma balança de precisão de quatro decimais da marca Shimadzu AY 220, água deionizada (ultra-pura) à temperatura ambiente, um termopar e um picnômetro de 10 ml. Primeiramente, foi medida a massa do picnômetro com a água deionizada (M_P). Em seguida, foram colocados sobre a balança o picnômetro com água e a amostra (fora do picnômetro) (M_F) e finalmente picnômetro com água e

amostra (dentro do picnômetro) (M_D). A temperatura do ambiente foi medida com um termopar, obtendo assim, um valor já conhecido da densidade da água de acordo com essa temperatura.

A partir do princípio de Arquimedes pode-se relacionar a densidade da amostra ρ_A com a densidade do líquido de referência ρ_L , a partir da relação:

$$\rho_A = \left(\frac{M_F - M_P}{M_F - M_D} \right) \rho_L \quad . \quad (3.16)$$

A concentração N de íons terras raras (íons/cm³) é determinada pela relação:

$$N = \left(\frac{n \cdot N_V}{P_M} \right) \rho_A \quad . \quad (3.17)$$

Onde N_V é o número de avogadro, n é o número de moles dado pela razão entre a massa de érbio (Er) pela sua massa molar (M), P_M é a massa molar na matriz e ρ_A , a densidade da matriz vítrea dopada.

Os valores de ρ_A e N , obtidos para as amostras dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 estão mencionados na seção 5.3.1.

Capítulo 4

4. Índice de Refração e Caracterizações Térmica e Ópticas

Neste capítulo serão descritas as técnicas de caracterizações usadas neste presente trabalho. Estas consistem em Análise Térmica Diferencial (DTA), Índice de refração (n), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) e Espectroscopia Raman (ER).

4.1. Índice de Refração (n)

O índice de refração é um parâmetro fundamental a ser fornecido quando a Teoria de Judd-Ofelt é aplicada. Uma outra aplicação para este parâmetro está relacionada com a transmissão do sinal pela fibra óptica. Sabe-se que o núcleo deve apresentar maior índice de refração em relação à casca, para que ocorra a Reflexão Interna Total e, assim, o pulso de luz ser transmitido ao longo da fibra. Diante disto, obteve-se os índices de refração das matrizes vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** não dopadas e dopadas com concentrações crescentes de íons Er^{3+} [SANTOS, 2006, SERQUEIRA, 2005].

Na Figura 4.1 é mostrado o aparato experimental para obter o índice de refração das matrizes vítreas não dopadas e dopadas. Este é composto por um laser de Hélio-Neônio, que opera em 632,8 nm, um polarizador é utilizado para polarizar o laser na horizontal; as íris que focalizam o feixe incidindo sobre a amostra, um detector que gira livremente ao redor da amostra, por onde é projetada a parcela de luz refletida e um medidor de potência da luz, ligado ao detector.

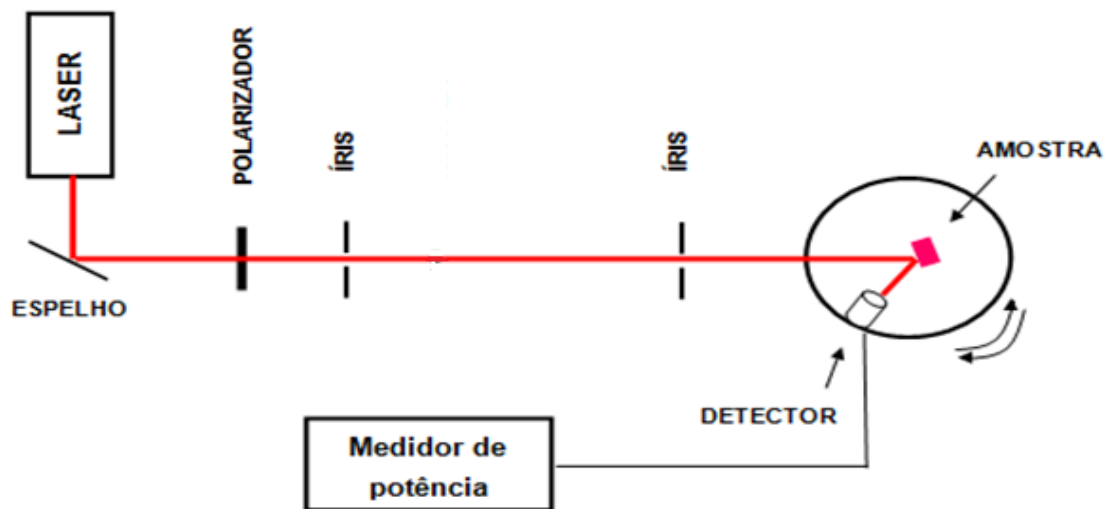


Figura 4.1. Aparato experimental para obter o índice de refração. A fonte de bombeio utilizada foi um laser de Hélio-Neônio operando em 632,5 nm.

Para o cálculo do índice de refração, foi utilizado o método do ângulo de Brewster, em que os raios refratado e refletido formam um ângulo de 90° , como mostra a Figura 4.2. Neste caso, a intensidade do raio refletido é mínima, pois o mesmo é polarizado na direção perpendicular ao plano formado pelo raio incidente e a reta normal à superfície do vidro [KUMAR et al., 2012; PRADEESH et al., 2008; REDDY et al., 2011]. A mínima potência é calculada experimentalmente para um certo ângulo (ângulo de Brewster) e, a partir da lei de Snell, verifica-se que a tangente do ângulo incidente é igual ao índice de refração da amostra mostrada na equação 4.7.

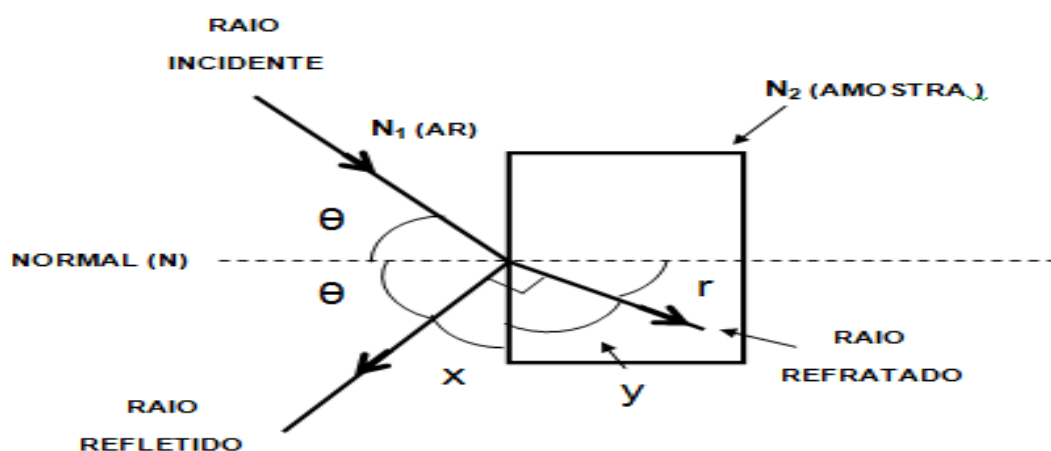


Figura 4.2. Diagrama esquemático para o cálculo do índice de refração.

Neste método, o raio incidente forma com a normal um ângulo θ (ângulo de Brewster), onde os raios refletido e refratado são perpendiculares, ou seja, $y + r = 90$; $x + y = 90$, então:

$$x = r \quad (4.1)$$

De acordo com a Figura 4.2, tem-se: $\theta + r = 90$, então, $\theta = 90 - r$. Aplicando algumas regras de trigonometria, tem-se:

$$\text{sen } r = \cos(90 - r) \quad (4.2)$$

então

$$\text{sen } r = \cos \theta \quad (4.3)$$

Aplicando a Lei de Snell,

$$\text{sen } \theta n_1 = \text{sen } r n_2 \quad (4.4)$$

Substituindo a equação 4.3 na 4.4,

$$\text{sen } \theta n_1 = \cos \theta n_2 \quad , \quad (4.5)$$

onde $n_1 = 1,0$, então:

$$\frac{\text{sen } \theta}{\cos \theta} = n_2 \quad . \quad (4.6)$$

Finalmente [KUMAR et al., 2012],

$$n_2 = \text{tg} \theta \quad . \quad (4.7)$$

4.2. Caracterização Térmica

4.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica é um método que visa estudar as diversas propriedades de um material em função da variação de sua temperatura. As transformações físicas de um material, como uma mudança de fase, podem liberar (exotérmica) ou absorver calor (endotérmica) e, conseqüentemente, ocorre uma mudança no comportamento da temperatura do material. A DTA é capaz de determinar essas mudanças de temperatura registrando esses processos de mudanças de fase [JURAITIS, 1989].

Na técnica de DTA, a diferença de temperatura entre uma amostra (objeto de estudo) e um material de referência é medida em função da temperatura ou do tempo. Amostra e referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura (aquecimento ou resfriamento) [SILVA, 2011].

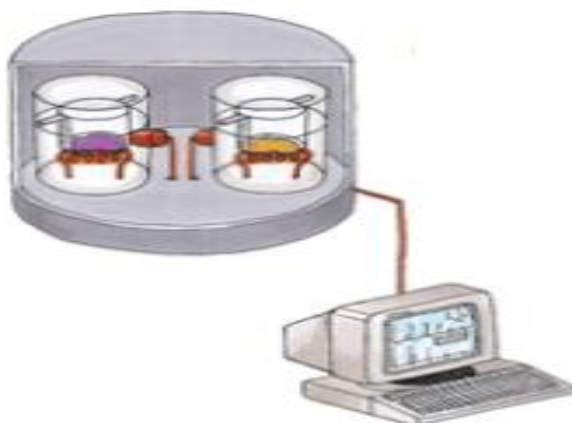


Figura 4.3. Representação esquemática do equipamento DTA [SERQUEIRA, 2010].

A Figura 4.3 mostra o compartimento do DTA no qual são colocados dois cadinhos de porcelana, alumina ou platina (da amostra (A) a ser analisada e do material de referência (R)) e dois sensores (termopares) de temperatura (um em cada cadinho), em um sistema onde a taxa de aquecimento é controlada por resistências. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas pelos sensores e quando a amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta não varia, enquanto a temperatura da referência segue a taxa de aquecimento programada. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma

temperatura maior que a da referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a da referência. Ocorre, assim, uma variação da diferença entre as temperaturas da amostra e referência $\Delta T = T_A - T_R$ registradas pelo DTA. A curva de DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa e μV ordenadas. A diferença de temperatura é dada em μV , é devida ao uso de termopares em sua medição. Essas mudanças na amostra, tais como: fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos (como mostrado na figura 4.4) sobre uma linha de base. A temperatura de transição vítrea (T_G) é registrada no termograma de DTA como uma mudança de fase endotérmica na linha de base [VAN DER PLAATS, 1990; SILVA, 2011].

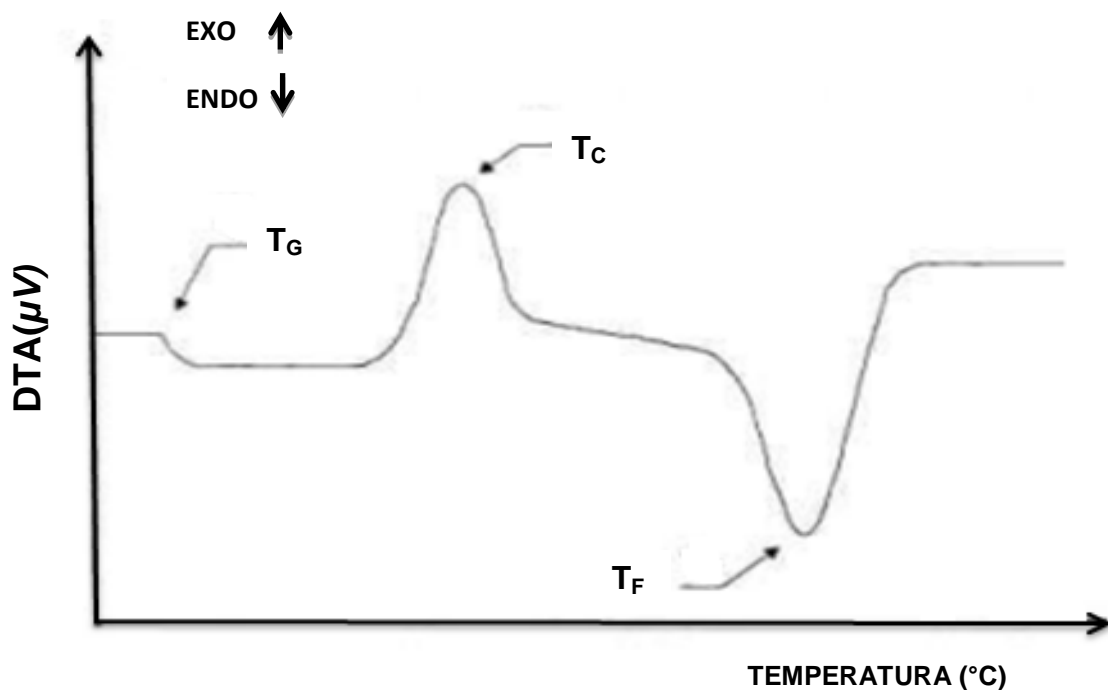


Figura 4.4. Curva típica DTA de um vidro; T_G é a temperatura de transição; T_C a temperatura de cristalização máxima e T_F a temperatura de fusão [PRISON, 2003].

4.3. Caracterizações Ópticas

4.3.1. Absorção Óptica (AO)

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um átomo, tanto o campo elétrico, quanto o campo magnético da onda pode interagir com seus elétrons. A depender da frequência dessa onda eletromagnética, alguns fenômenos podem ocorrer, como por exemplo, transições eletrônicas, vibrações, dentre outros. Particularmente,

como característica geral, os vidros à base de óxidos são transparentes na região do visível (VIS) e infravermelho (NIR) próximo. Assim, qualquer absorção que surgir nessas regiões será atribuída à presença de impurezas (metais ou hidroxila OH⁻) ou dopantes como, por exemplo, íons TR [SANTOS, 2006].

A identificação de agentes modificadores (dopantes e/ou impurezas), responsáveis pelas bandas de absorção, pode ser realizada através do espectro de AO de um material, nas regiões do infravermelho próximo ao ultravioleta. Por exemplo, grupos moleculares constituintes da matéria, ou a presença de elementos estranhos, via modo vibracionais podem ser identificados através do espectro de absorção óptica na região do infravermelho. Assim a partir dessa técnica, a presença de água e sua quantidade, por exemplo, podem ser determinadas. Para a região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria que são detectadas através do espectro de absorção óptica AO [DANTAS, 1993].

A partir de espectrofotômetros pode-se determinar os espectros de AO de uma certa amostra onde é registrada a grandeza absorbância "**A**" ou densidade óptica em função do número de onda, comprimento de onda ou energia dos fótons incidentes na amostra. Essa grandeza representa o decréscimo de intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x .

De acordo com a lei de Beer-Lambert, o decréscimo da intensidade dos fótons, ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes [NASCIMENTO, 2005]:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad , \quad (4.8)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida. Resolvendo a equação 4.8 temos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\alpha x \quad \Rightarrow \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad (4.9)$$

que resulta em:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad , \quad (4.10)$$

onde α é o coeficiente de AO que tem dimensão [comprimento]⁻¹.

A absorvância " Λ " tem como definição:

$$\Lambda = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.11)$$

A partir da posição, forma e largura das bandas de absorção atribuídas aos íons TR é possível determinar os principais parâmetros espectroscópicos com a utilização da Teoria de Judd-Ofelt [SERQUEIRA, 2010]. Portanto, essa análise permite obter um excelente entendimento das propriedades ópticas dos íons TR que podem depender: do meio hospedeiro, da concentração de dopantes.

4.3.2. Fotoluminescência (PL)

A análise da luz emitida por um sistema cuja excitação deste ocorreu a partir de outra luz, com frequência diferente é denominada de fotoluminescência [SANTOS, 2006; SOUZA, 2009]. O processo de luminescência está relacionado com as transições eletrônicas permitidas em um sistema seguido da emissão de um fóton a qual pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado "b" e outro de menor energia "a". O fóton emitido nesse processo tem energia dada por $E_{ba} = \hbar W$ com $(E_{ba} = E_b - E_a)$ onde \hbar é a constante de Planck e W é a frequência do fóton [SILVA, 2011].

Por exemplo, o fenômeno de fotoluminescência pode ser descrito para um íon que contém vários níveis eletrônicos com energias E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 e E_6 como mostrado na Figura 4.5.

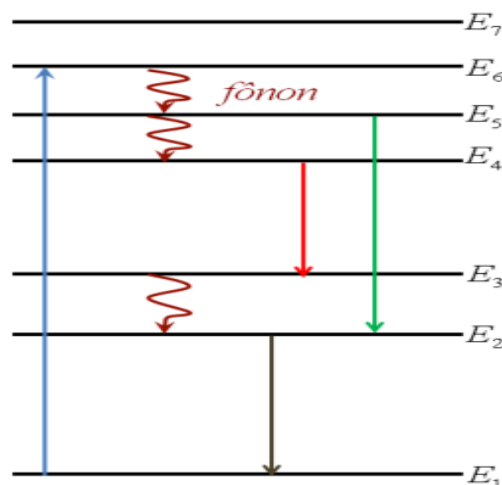


Figura 4.5. Diagrama de níveis ou estados de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação, transições radiativas por emissão espontânea e transições não radiativas através de fônons [NASCIMENTO, 2004].

Após a excitação, o elétron no estado fundamental de energia E_1 absorve um fóton e pode passar ao estado excitado de maior energia E_6 . O mesmo elétron pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos, como por exemplo, em que o elétron pode ocupar o estado de energia E_4 por criação de fônons na rede vítrea ou cristalina. Esses fônons são gerados nos processos de transições entre os estados do íon $E_{65} = \hbar W_1$ e $E_{54} = \hbar W_2$, respectivamente, denominados processos não radiativos. Essas interações com fônons da rede vítrea ou cristalina provocam o aumento da temperatura do material. Considerando que o elétron esteja no estado E_4 , ele poderá decair para os estados E_3, E_2 ou E_1 de forma radiativa [SILVA, 2011].

A luz emitida pela amostra, durante um experimento de fotoluminescência é coletada e analisada espectralmente. Essa análise permite, por exemplo, identificar as transições radiativas dos íons TR inseridos em matrizes vítreas. Uma comparação entre os espectros de AO e PL de uma amostra dopada com íons TR permite também identificar possíveis transições não radiativas entre os níveis eletrônicos desses íons [SERQUEIRA, 2005].

Na Figura 4.6 é mostrado o aparato experimental para obter o espectro de luminescência no infravermelho, onde um laser de diodo operando em 532 nm é utilizado como fonte de bombeio. As lentes I_1, I_2, I_3, I_4 e I_5 focalizam o feixe sobre a amostra e um monocromador. O sinal emerge do monocromador e incide sobre um detector de InGaAs (apropriado para a região do infravermelho). O sinal é enviado, por meio do detector a um microcomputador para ser analisado.

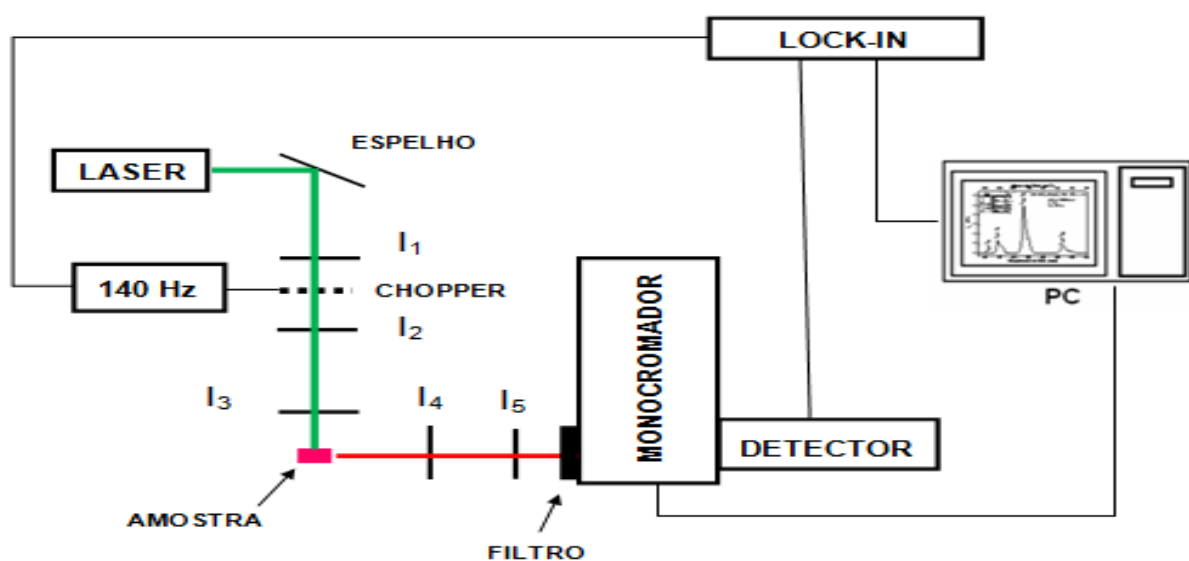


Figura 4.6. Aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para obter dados espectrais. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 532 nm.

4.3.3. Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)

A fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) mede o decréscimo da intensidade da luz emitida pela amostra quando excitada por um pulso de luz com tempo menor que o de decaimento luminescente da amostra [SANTOS, 2006, SERQUEIRA, 2010]. Esse decaimento temporal da luminescência da amostra é medido, ligando o laser sobre a mesma com um tempo suficiente para que ocorra a absorção da radiação incidente. Após isto, é necessário desligar o laser para que ocorra o decaimento luminescente do sistema espontaneamente [SILVA, 2011].

As medidas de PLRT com emissão em torno de 1550 nm do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , foram medidas à temperatura ambiente de forma semelhante às de PL, exceto por utilizar um osciloscópio. O *chopper* é utilizado para interromper o feixe do laser e o sinal detectado pelo InGaAs é observado no osciloscópio, que registra a intensidade da luz emitida em função do tempo, após a ausência de excitação.

A figura 4.7 representa o aparato experimental usado nas medidas de PLRT, onde obtém-se a luminescência da amostra em função do tempo de corte da excitação.

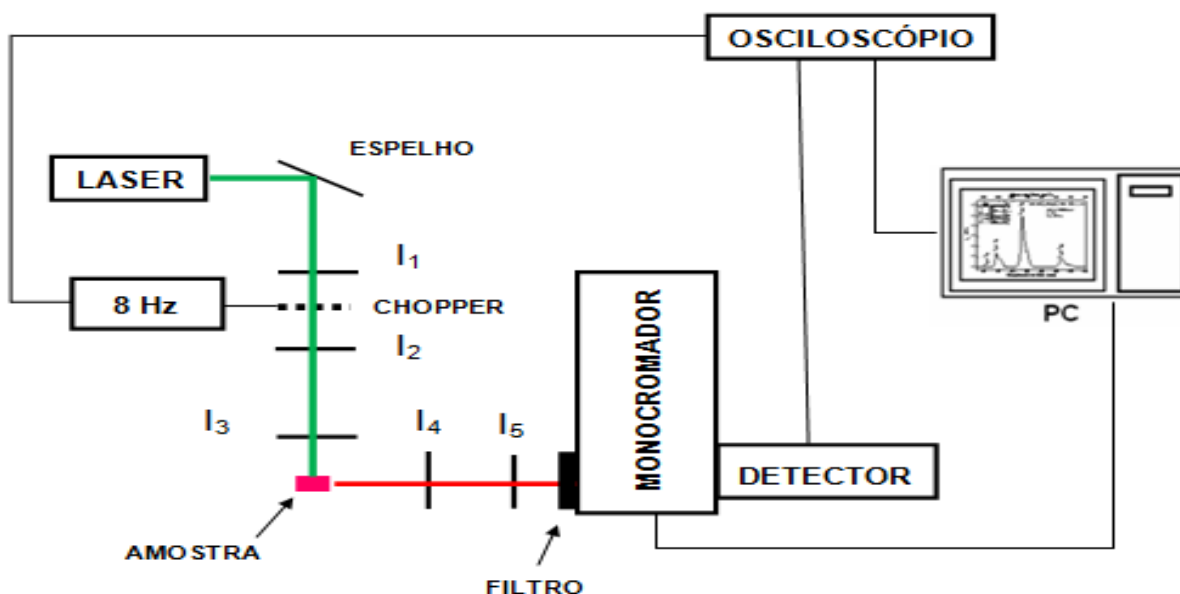


Figura 4.7. Aparato experimental de PLRT. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 532 nm.

4.3.4. Espectroscopia Raman (ER)

De uma maneira geral, a espectroscopia Raman (ER) estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, visando à determinação dos modos vibracionais de energia de átomos e moléculas. A energia total de uma molécula é a soma das energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais. As energias eletrônicas ocorrem nas regiões do ultravioleta-visível. As energias vibracionais ocorrem na região do infravermelho e as energias rotacionais na região de micro-ondas [MACHADO, 2010; MOREIRA, 2009].

Quando uma radiação eletromagnética interage com um material (sólido, líquido ou gasoso) além dos fenômenos da transmitância e absorbância, deve-se considerar os efeitos de espalhamento da luz. Se a luz espalhada tem a mesma frequência do laser incidente (ω_0), mudando apenas a direção, mas conservando sua energia, tem-se um espalhamento elástico chamado de espalhamento Rayleigh. No entanto, se a luz espalhada tem frequência diferente em relação à luz incidente, o fenômeno é chamado de espalhamento Raman [SANTOS, 2006; NETO, 2009].

O espalhamento Raman consiste de um espalhamento inelástico da luz que ocorre quando a radiação eletromagnética com energia $\hbar\omega_0$, interage com os modos vibracionais de um material. Esse processo é chamado de interação fóton-fônon. Nesse processo, um fóton é espalhado com energia maior ou menor que a do fóton incidente. Sabe-se que a diferença de energia entre os fótons espalhados e os fótons incidentes fornece a energia dos modos normais de vibração do material [PEREIRA, 2009]. A Figura 4.8 a representa esquematicamente o processo do espalhamento Raman.

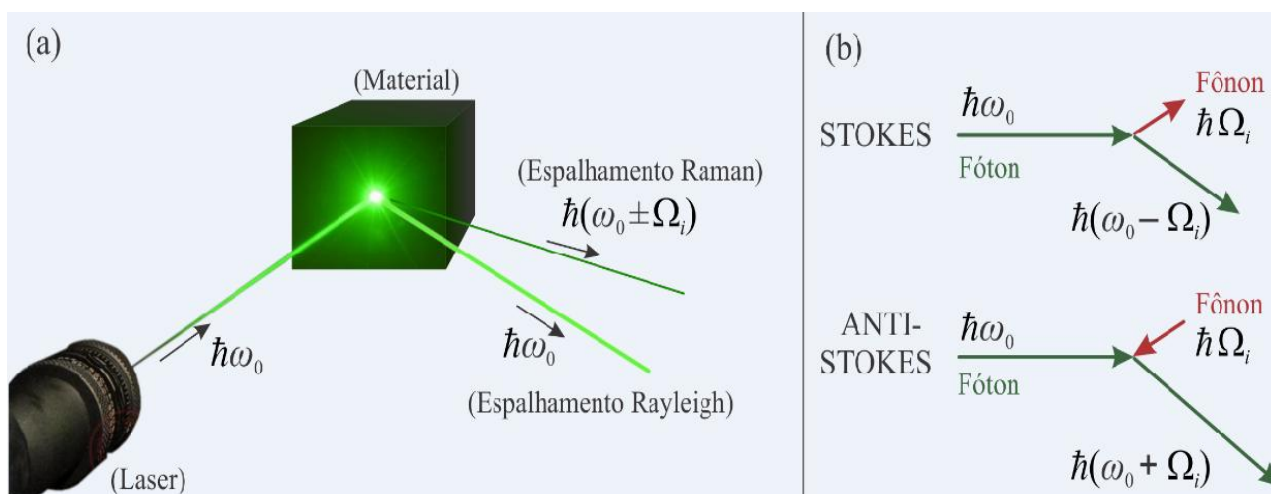


Figura 4.8. Esquema do Espalhamento Raman. O termo Ω representa a frequência vibracional do sistema [Modificada de NETO, 2009].

No espalhamento Raman existem duas componentes: STOKES e ANTI-STOKES, mostradas na figura 4.8 b. No espalhamento STOKES, ocorre a criação de um fônon que é o espalhamento Raman de primeira ordem, mas pode ocorrer o de segunda ordem onde dois fônons participam com energia $\hbar\Omega$. O fóton espalhado tem energia $\hbar\omega_S$ menor que a do fóton incidente dada por [NETO, 2009; BERNUSSI, 1984]:

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 - \hbar\Omega \quad . \quad (4.12)$$

No espalhamento ANTI-STOKES, um fônon é aniquilado e a energia do fóton espalhado é maior que a do fóton incidente:

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 + \hbar\Omega \quad . \quad (4.13)$$

De modo geral, o Espalhamento Raman de primeira ordem obedece as leis de conservação de energia e momento [ARAUJO, 2006]:

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 \pm \hbar\Omega \quad , \quad (4.14)$$

$$\vec{K}_S = \vec{K}_0 + \vec{q} \quad , \quad (4.15)$$

onde K_S , K_0 e q são, respectivamente, os vetores de onda da luz espalhada, da luz incidente e do fônon envolvido no processo e, ω_S , ω_0 e Ω são, respectivamente, as frequências da luz espalhada, da luz incidente e do fônon.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões obtidos a partir das técnicas de análises térmica e óptica das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** não dopadas e dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 , visando a escolha da matriz com as melhores propriedades térmicas e ópticas para uma possível aplicação em fibras ópticas e amplificadores ópticos. Para isso, esse trabalho foi dividido em duas etapas: Na primeira etapa foram realizadas caracterizações das Matrizes Vítreas não dopadas e na segunda etapa, caracterizações das Matrizes Vítreas dopadas. Além disso, foi aplicada a análise de Judd-Ofelt para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} .

5.1. Primeira etapa do trabalho: Caracterização das Matrizes Vítreas não Dopadas

A primeira etapa deste trabalho teve como objetivo escolher uma Matriz Vítreas, dentre todas avaliadas, que possui boas propriedades térmicas, caracterizadas por razoáveis valores do parâmetro de estabilidade térmica GS, e ainda propriedades ópticas apropriadas, como, por exemplo, transparência na região espectral entre o visível (VIS) e o infravermelho próximo (NIR) e baixa densidade de hidroxila. A preocupação inicial com a estabilidade térmica visa satisfazer a condição de que um material apropriado para o estiramento da fibra óptica é aquele que apresenta estabilidade térmica relativamente alta, ou seja, resistente à cristalização.

As Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB** não dopadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas experimentais: Análise Térmica Diferencial (DTA); Absorção Óptica (AO) e Espectroscopia Raman (ER); bem como pelo Índice de Refração (n). Os resultados obtidos estão apresentados nas seções 5.1.1 a 5.1.4, respectivamente.

5.1.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Para a obtenção dos termogramas de DTA foi utilizado um analisador Shimadzu DTA-50, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e cada amostra possuindo 20 mg. Essas medidas foram realizadas no instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, no laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), em Uberlândia-MG. As temperaturas de transição vítrea (T_G), início de cristalização (T_X), cristalização (T_C) e os valores dos parâmetros de estabilidade vítrea (GS) das matrizes vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** encontram-se, respectivamente, nas Figuras 5.1 – 4 e na tabela 5.1.

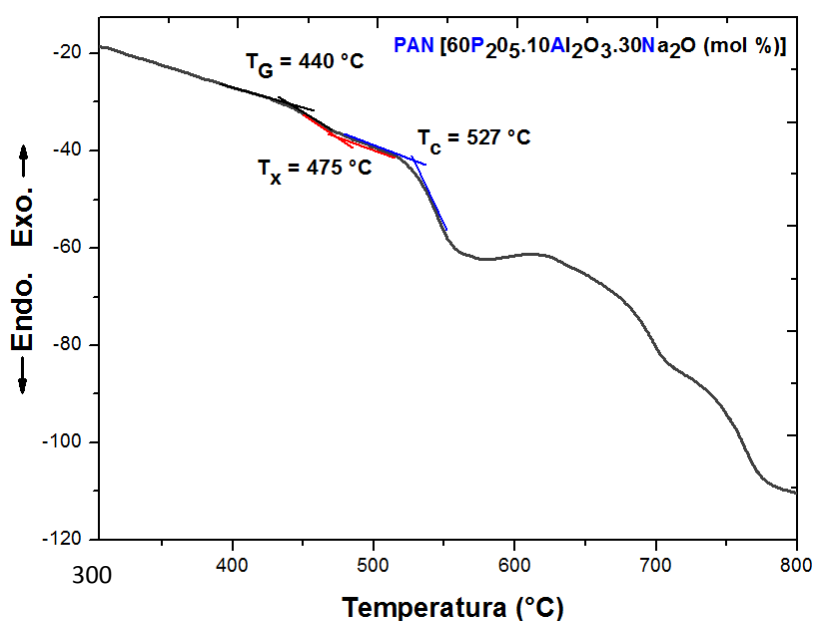


Figura 5.1. Termograma de DTA da Matriz Vítrea **PAN** aquecida à taxa de 20 °C/min.

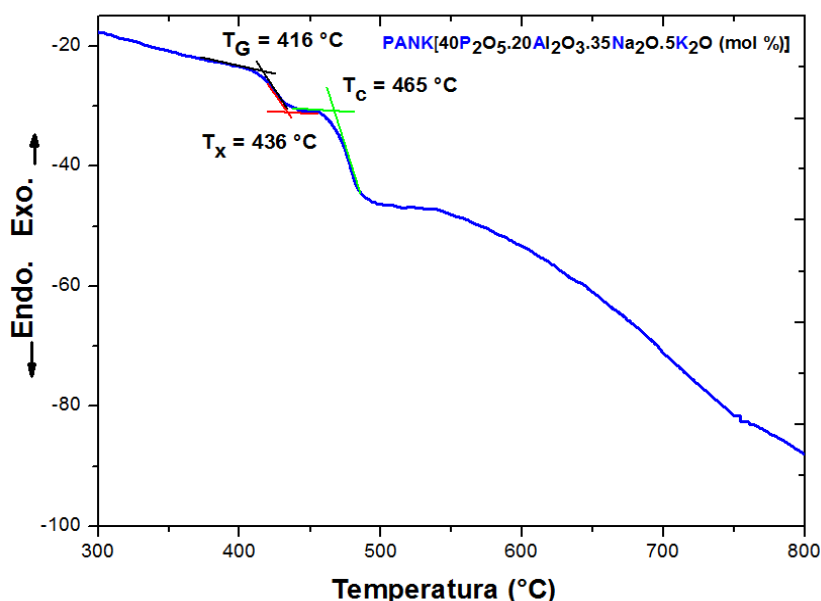


Figura 5.2. Termograma de DTA da Matriz Vítrea **PANK** aquecida à taxa de 20 °C/min.

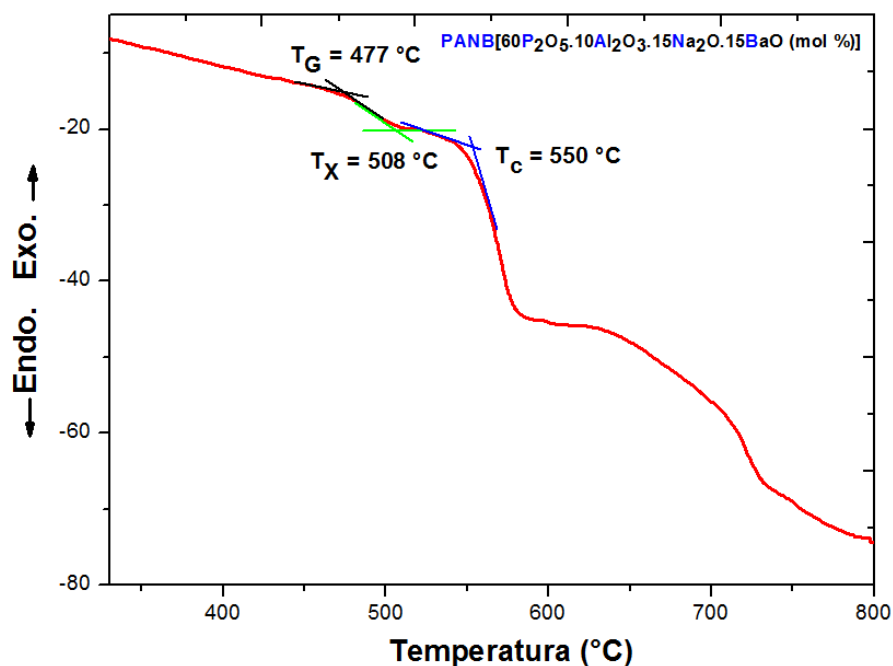


Figura 5.3. Termograma de DTA da Matriz Vítrea **PANB** aquecida à taxa de 20 °C/min.

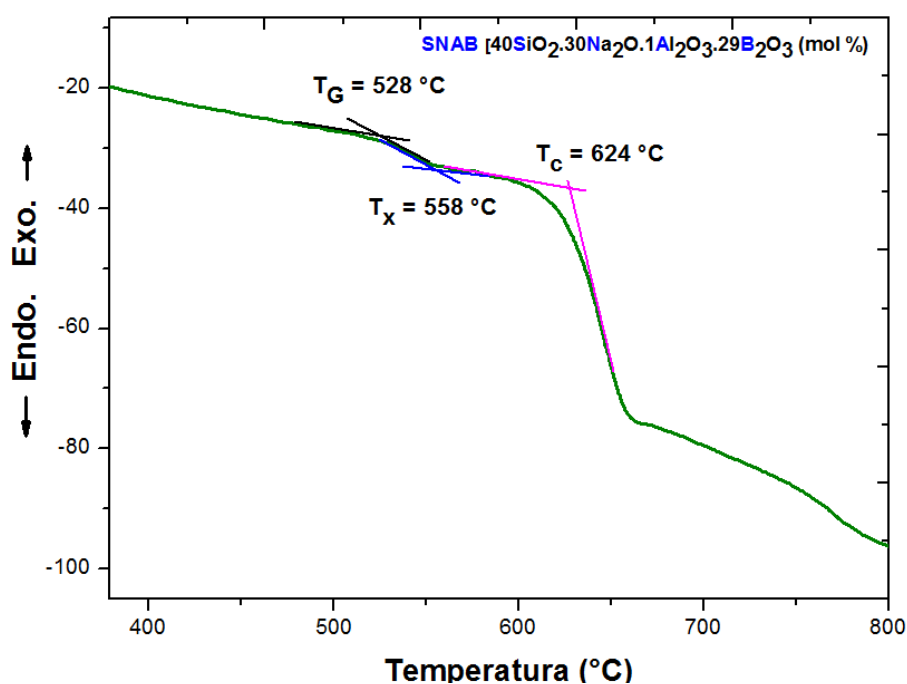


Figura 5.4. Termograma de DTA da Matriz Vítrea **SNAB** aquecida à taxa de 20 °C/min.

Tabela 5.1. Temperatura de transição vítrea (T_G); início de cristalização (T_X); cristalização (T_C) e parâmetros de estabilidade vítrea (GS).

	TG (°C)	TG (°C)	GS (°C)	TG (°C)
PAN	440	475	35	527
PANB	416	436	20	465
PANK	477	508	31	550
SNAB	528	558	30	624

Os termogramas de DTA referentes às Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB** apresentam as seguintes temperaturas características: temperatura de transição vítrea (T_G); temperatura de início de cristalização (T_X) e temperatura de cristalização (T_C). A partir dos termogramas de DTA, pode-se verificar que a adição do composto K_2O na **PAN**, tornando-se assim, matriz vítrea **PANK**, contribuiu para diminuir os valores de T_X e T_G . Já a adição do composto BaO na **PAN**, tornando-se assim, matriz vítrea **PANB**, contribuiu para aumentar os valores de T_X e T_G . Uma das propriedades relevantes de um vidro para a fabricação de fibras ópticas é a sua estabilidade à cristalização. Isto pode ser normalmente estimado a partir do parâmetro de Angell (GS) dado pela diferença entre $T_X - T_G$ [NASCIMENTO, 2005; SANTOS, 2006; TOSIC et al., 2008; SUN et al., 2010; PRASAD et al., 2007; ESIN et al., 2007; LEE et al., 2006; SUBBALAKSHMI et al, 2003; SENESCHAL et al, 2005; ZHAO et al, 2008]. Segundo CHEN [2005] e MANNING [2012], um vidro com valores $GS \geq 100$ °C é considerado como estável para o estiramento de fibras ópticas. Os valores dos parâmetros GS são 35 °C, 20 °C, 31 °C e 30 °C para as matrizes vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB, como mostra a tabela 5.1. Porém, as temperaturas de cristalização (T_C) dessas matrizes vítreas com valores 525 °C, 463 °C, 535 °C e 625 °C, respectivamente, não são bem definidas, indicando uma elevada estabilidade térmica. De acordo esses resultados pode-se concluir que essas Matrizes Vítreas são favoráveis ao estiramento de fibras ópticas, uma vez que apresentaram elevada estabilidade à cristalização.

5.1.2. Absorção Óptica (AO)

Os espectros de absorção óptica podem ser utilizados para identificar a presença de dopante e/ou impurezas e ainda a presença de hidroxila OH^- . Esses espectros de AO foram obtidos à temperatura ambiente na região que compreende o ultravioleta, visível e infravermelho próximo, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu – 3600 UV-VIS-NIR, operando entre 190 e 3300 nm. Essas medidas foram obtidas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) – INFIS – UFU.

A Figura 5.5 apresenta os espectros de absorção óptica das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB** não dopadas. Esses espectros de AO foram normalizados dividindo a absorbância pela espessura de cada amostra vítrea, obtendo-se assim, o coeficiente de absorção (em cm^{-1}) em função do comprimento de onda (em nm).

A partir dos espectros de AO da Figura 5.5, observa-se que todas as Matrizes Vítreas são transparentes entre 400 e 2750 nm. Essa região compreende a faixa espectral correspondente às janelas ópticas [CELIKEL et al., 2005; TIKHOMIROV et al., 2001; WANG et al., 1974]. A absorção observada na região de comprimentos de onda menores que 400 nm é característica de sistemas vítreos. A partir de 2750 nm, inicia-se uma banda de absorção devido à presença de hidroxila (OH^-) que é uma das causas da redução do tempo de vida do estado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} . Essa banda de absorção tem sido observada em outros sistemas vítreos a base de fosfato e silicato [SANTOS, 2006; SILVA, 2011; CURRY et al., 2005].

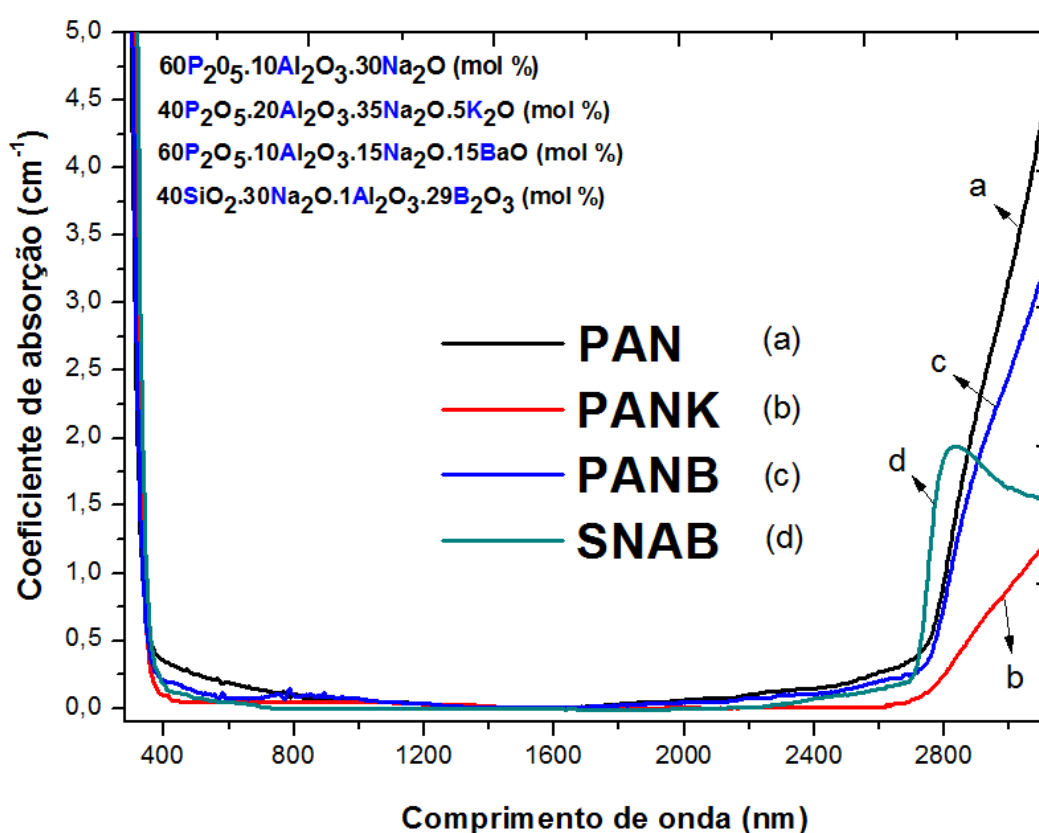


Figura 5.5. Absorção Óptica das Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB não dopadas.

Com a adição dos compostos BaO e K₂O na matriz vítrea PAN, resultando-se nas matrizes PANB e PANK, respectivamente, verifica-se que a densidade de hidroxila diminui, dando indícios que esses compostos contribuíram para isso. A matriz PANK é a que apresenta a menor densidade de hidroxila. Então, espera-se que os processos não-radiativos (que contribuem para redução da eficiência quântica do dispositivo óptico) para essa matriz sejam menores. Portanto, com base nos resultados de DTA e AO, observa-se

que os óxidos de bário e de potássio apresentaram influência nas propriedades ópticas e térmicas dos sistemas vítreos analisados.

5.1.3. Espectroscopia Raman (ER)

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente no Departamento de Física da UnB em Brasília, utilizando a linha 488 nm de um laser de Argônio como fonte de excitação. A técnica de Espalhamento Raman mede a diferença de energia entre a excitação e a emissão (energia das vibrações dos modos Raman das moléculas do material) que pode estar associada à perda energética a partir de processos multifônons. Esses processos de relaxação multifônons são responsáveis pela ocorrência de transições não-radiativas entre estados de energia, onde a diferença de energia dá-se na forma de fônons [GONZALES et al., 2003; NETO, 2009; JLASSI et al, 2010].

As Figuras 5.6-9 mostram os espectros Raman das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB**, respectivamente, em que é possível identificar os modos vibracionais característicos de cada uma delas.

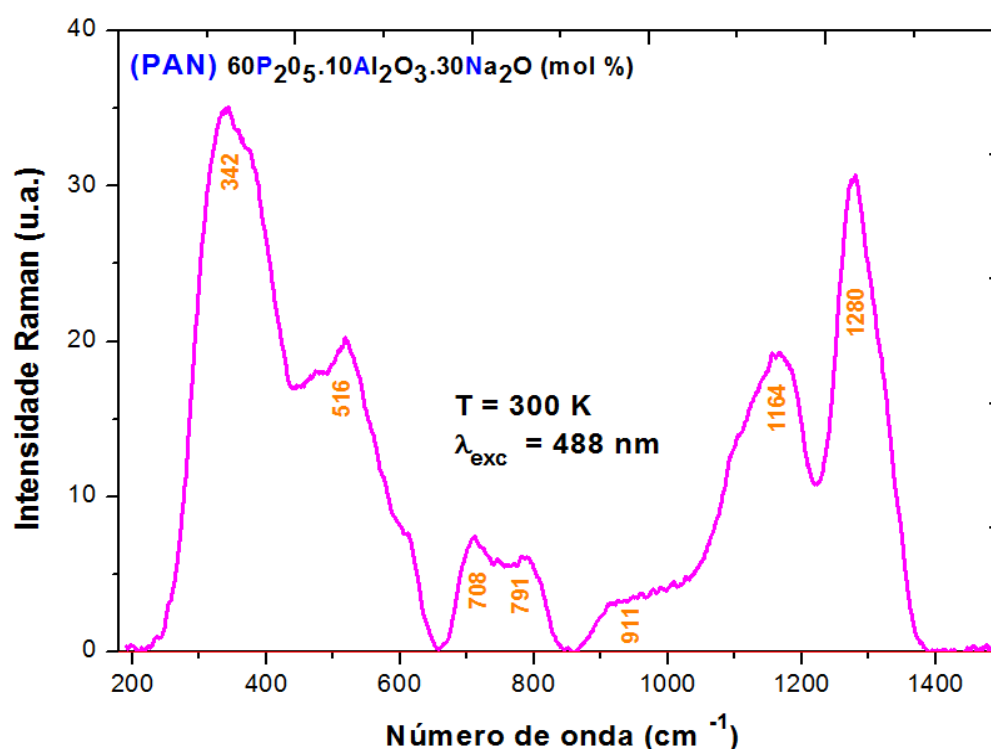


Figura 5.6. Espectro Raman da Matriz Vítreia **PAN** não dopada.

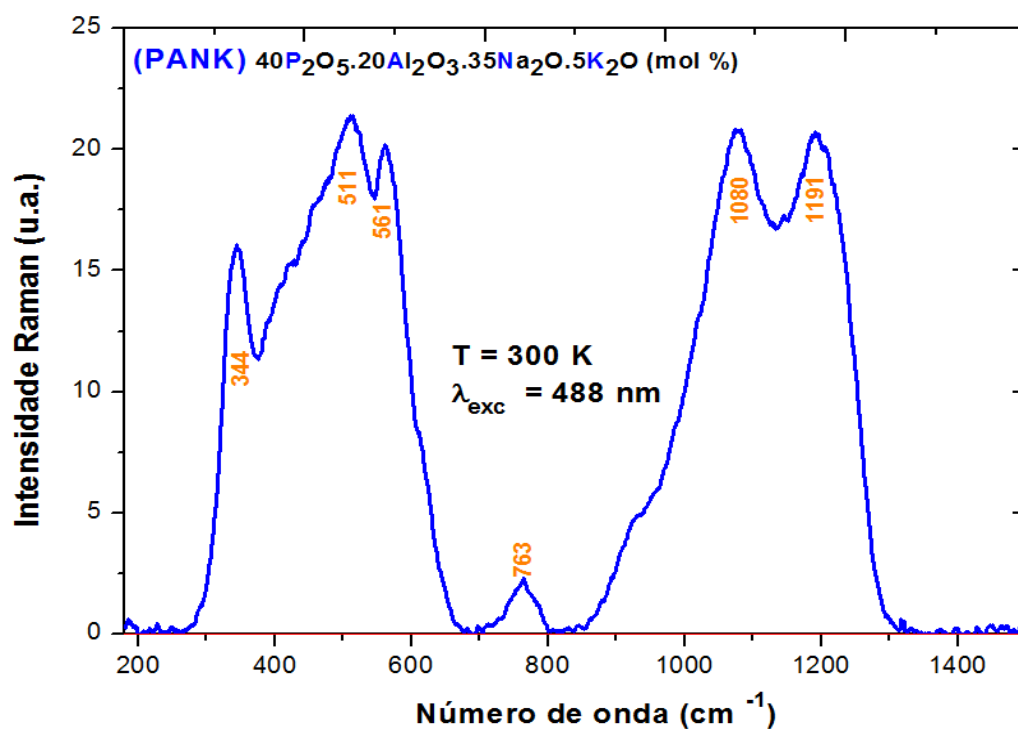


Figura 5.7. Espectro Raman da Matriz Vítreia **PANK** não dopada.

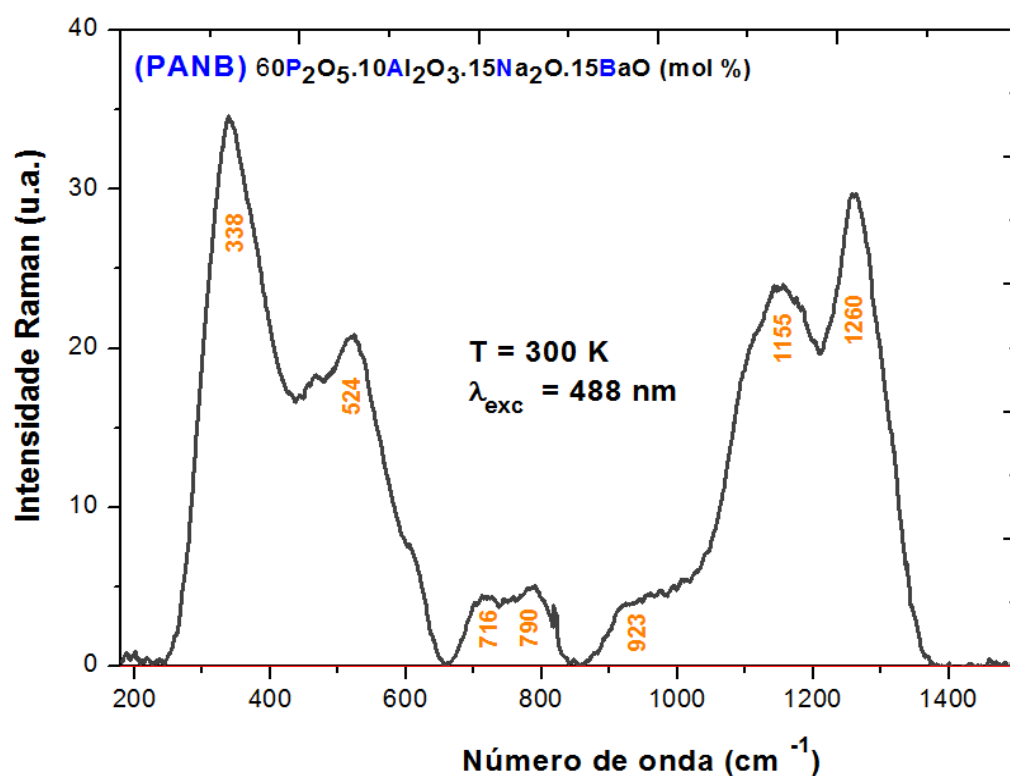


Figura 5.8. Espectro Raman da Matriz Vítreia **PANB** não dopada.

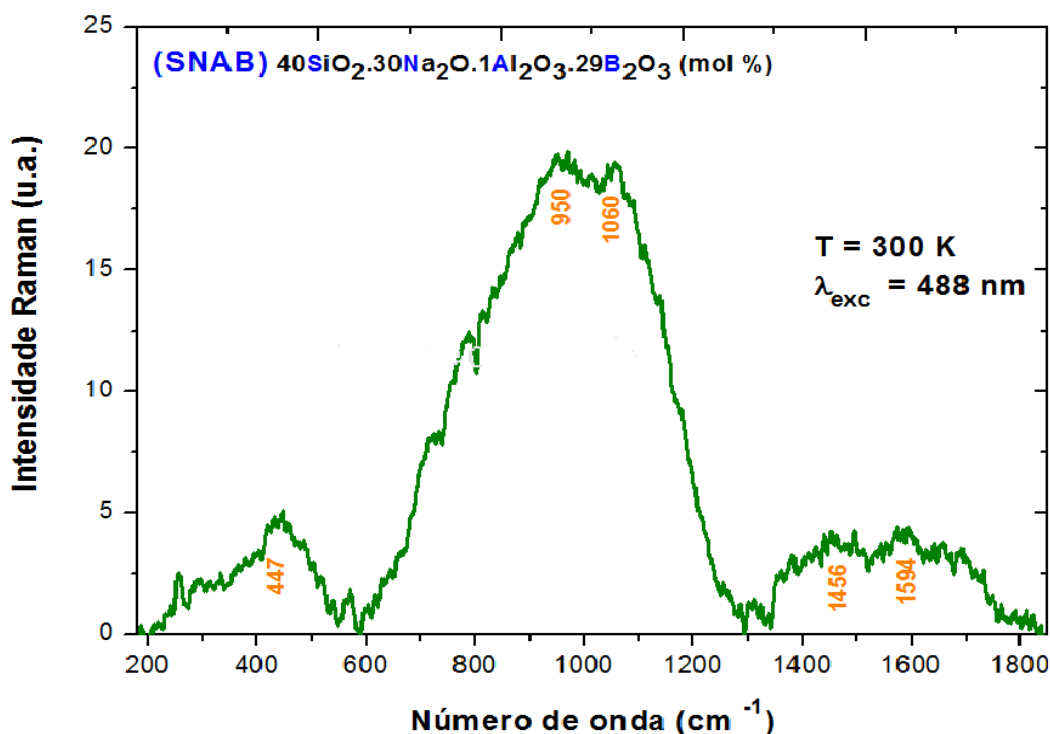


Figura 5.9. Espectro Raman da Matriz Vítreas **SNAB** não dopada.

Os espectros Raman das Figuras 5.6-9 apresentam modos vibracionais com picos mais intensos de cada espectro em torno de: 342, 511, 338 e 1060 cm^{-1} , para as matrizes **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB** sem dopagem, respectivamente. A diferença de energia para a transição entre os estados $^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2}$ do íon de Er^{3+} é de 6519 cm^{-1} ou 1534 nm, como apresentado na secção 2.12.2 e Figura 5.31. Segundo a literatura, o processo de relaxação de multifônons é favorecido se esse valor corresponder a um múltiplo inteiro de um dos modos vibracionais do material [SHYU et al., 2010; REDDY et al., 2011; WINDISCH et al., 2011; GONZALES et al., 2003; SANTOS, 2006]. Dessa forma, para que ocorra o processo de relaxação multifônons pelos canais de picos mais intensos nessas Matrizes Vítreas são necessários 19, 13, 19 e 6 fônons, respectivamente.

Observa-se nas Figuras 5.6 e 5.8, que as matrizes **PAN** e **PANB** apresentam picos com intensidades um pouco menores em torno de 1270 cm^{-1} , sendo necessários apenas 5 fônons para que ocorra o processo de relaxação multifônons. Portanto, a probabilidade de ocorrer decaimentos não-radiativos por esse canal é maior do que pelo canal referente ao pico de maior intensidade centrado em torno de 340 cm^{-1} .

Na Figura 5.7 observa-se, no espectro Raman da matriz **PANK**, um pico em torno de 1191 cm^{-1} com intensidade próxima a do pico mais intenso (centrado em 511 cm^{-1}).

Neste são necessários apenas 5 fônons para o decaimento não-radiativo, tornando-se mais provável de ocorrer o processo de relaxação de multifônons por este canal. Para a matriz **SNAB**, mostrada na Figura 5.9, os picos mais intensos estão em torno de 950 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . Existe uma maior probabilidade do decaimento não-radiativo ocorrer a partir do canal referente ao pico centrado em torno de 1060 cm^{-1} , pois para ocorrer esse processo são necessários apenas 6 fônons.

5.1.4. Índice de Refração (n)

As medidas de índice de refração foram realizadas por meio do método do ângulo de Brewster, utilizando um laser com comprimento de onda de $632,8\text{ nm}$, como já mencionado na seção 3.2.1. A Figura 5.10 mostra as medidas do índice de refração de todas as Matrizes Vítreas não dopadas.

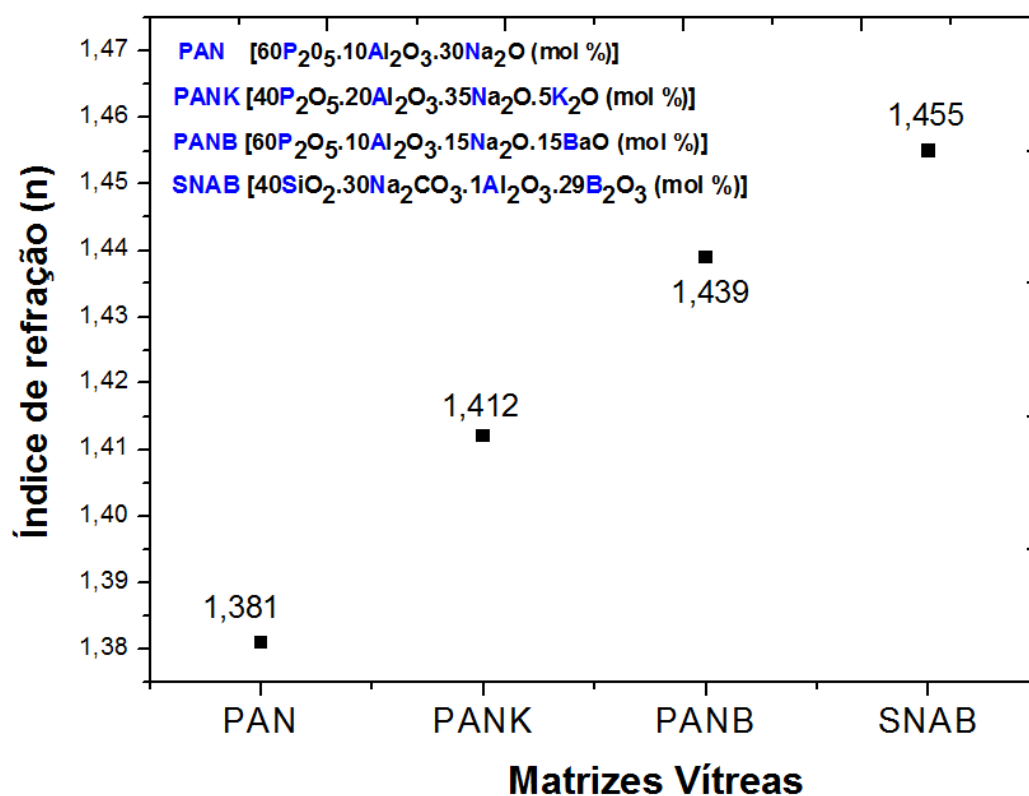


Figura 5.10. Índice de refração das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** não dopadas.

De acordo com a Figura 5.10 pode-se observar que a adição dos compostos BaO e K_2O na **PAN**, resultando nas Matrizes Vítreas **PANB** e **PANK**, respectivamente, contribuíram para aumentar o índice de refração (n). Esta é uma clara evidência de que

ocorre uma mudança estrutural ao adicionar os referidos compostos na matriz **PAN**. A **SNAB** apresentou índice de refração relativamente maior e próximo ao do quartzo [HLUBINA et. al., 2007], o que já era esperado, pois ambos são formados por tetraedros de óxido de silício [MOREIRA, 2004; SILVA, 2010; KOPP, 2006].

5.2. Segunda etapa do trabalho: Caracterização das matrizes vítreas dopadas

As Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB** dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 , foram caracterizadas pelas seguintes técnicas experimentais: Absorção Óptica (AO); Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com resolução temporal (PLRT), bem como os cálculos do índice refração (n), visando determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} ao aplicar a teoria de Judd-Ofelt. A partir desses resultados é possível verificar qual o melhor meio hospedeiro para esses íons.

O meio hospedeiro selecionado poderá ser utilizado para fibra óptica e amplificador óptico com alto ganho, sendo o íon Er^{3+} elemento fundamental para o funcionamento do amplificador óptico. A casca e o núcleo devem ser compostos pelo mesmo material (Matriz Vítreas) ou por materiais que apresentam coeficientes de expansão térmica próximos, para evitar, por exemplo, que o núcleo se expanda mais que a casca [SENESCHAL et. al, 2005]. O núcleo dopado com íons Er^{3+} deve apresentar índice de refração maior que o da casca (não dopada). Esta diferença é necessária para que o sinal seja transmitido pela fibra óptica por Reflexão Interna Total, além do ângulo de incidência apresentar um valor maior que o ângulo limite. Este último é calculado pela lei de Snell [SILVA, 2004].

5.2.1. Absorção Óptica (AO)

As Figuras de 5.11-14 apresentam, respectivamente, os espectros de AO das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB**, e **SNAB** dopadas com concentrações de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente na região espectral que compreende o ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo.

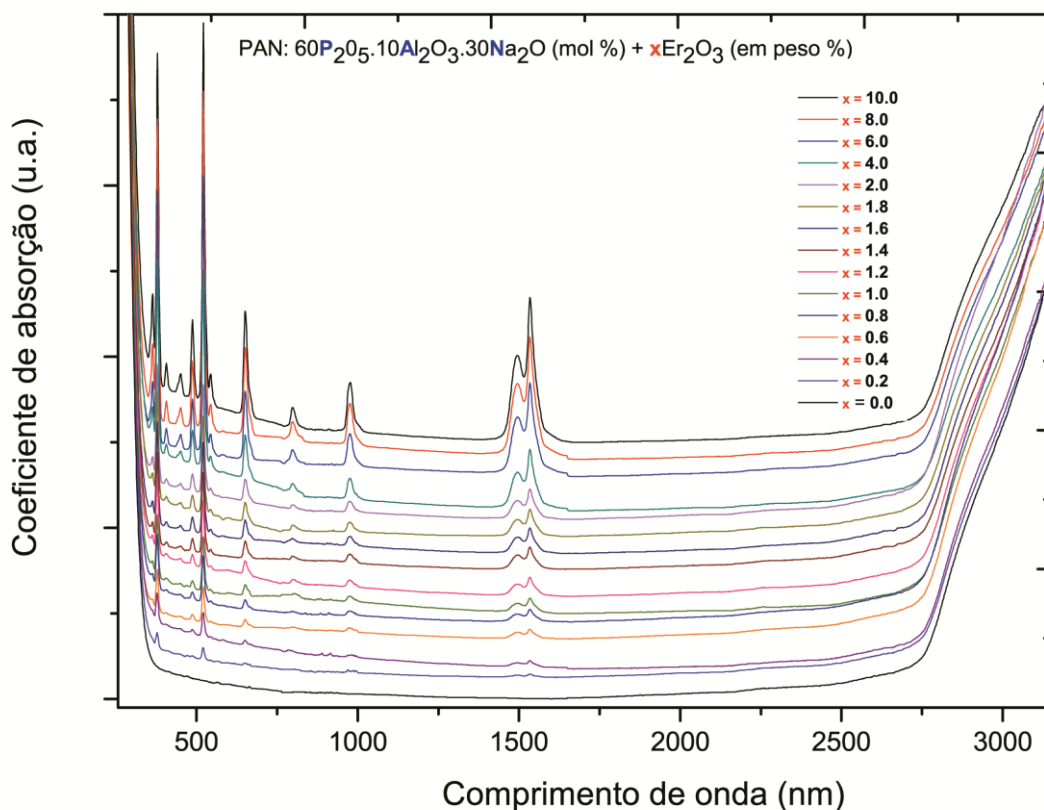


Figura 5.11. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PAN** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃, obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

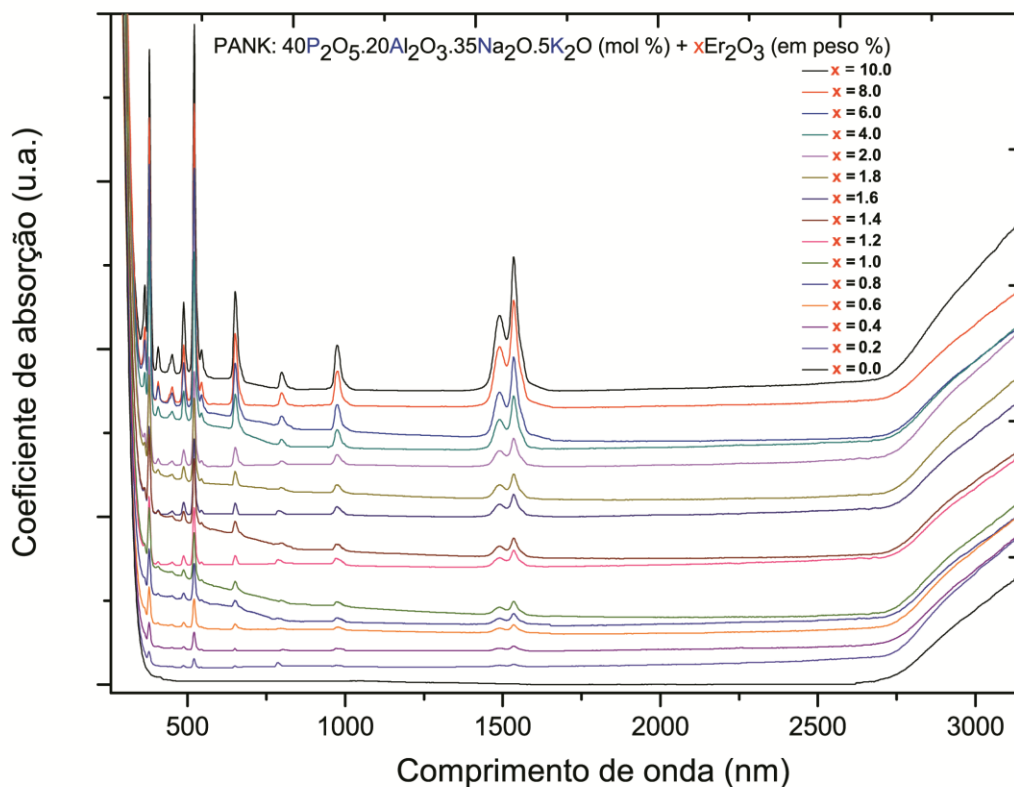


Figura 5.12. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PANK** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃, obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

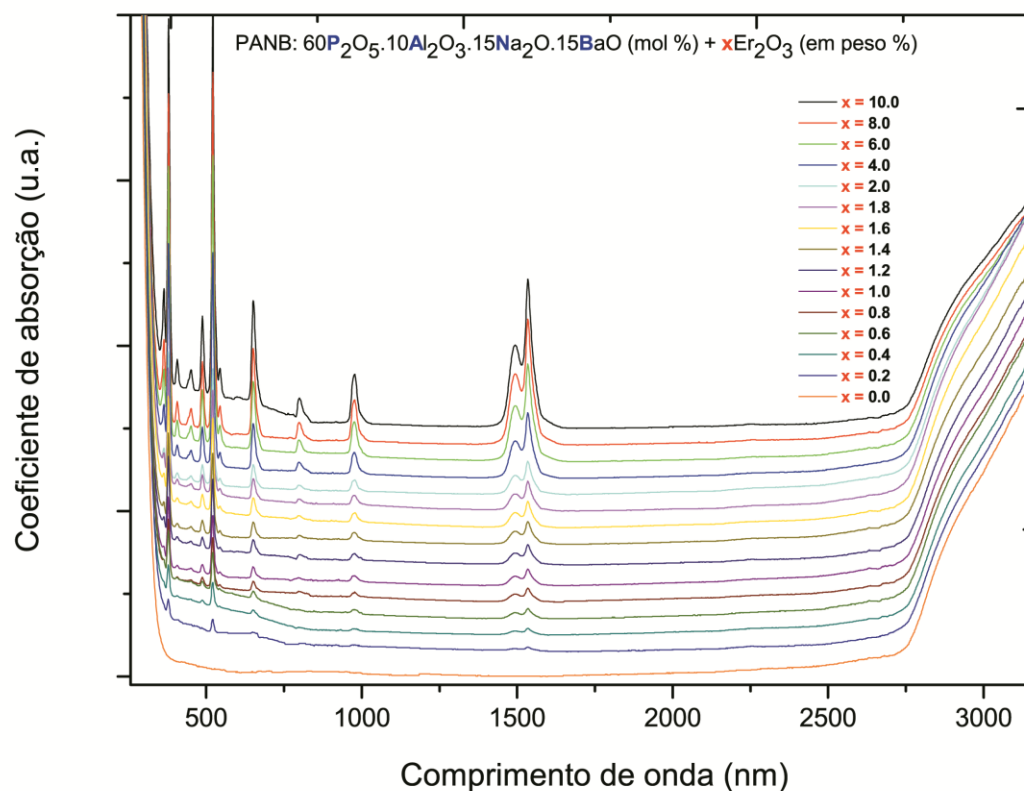


Figura 5.13. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea **PANB** dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

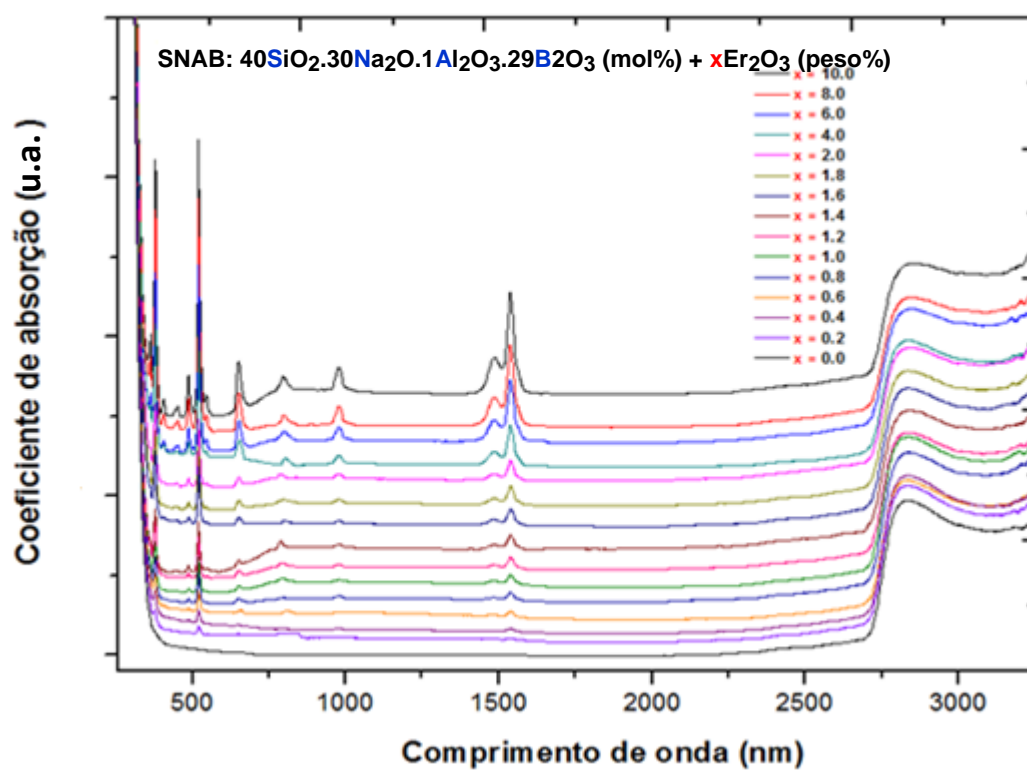


Figura 5.14. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea **SNAB** dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

Nas Figuras 5.11-14 observa-se tanto as bandas devido às transições eletrônicas permitidas para íons Er^{3+} , identificadas na literatura [CARNALL, 1965] como a banda que se inicia em 2750 nm, devido à presença de hidroxila (OH^-). A seguir, esses espectros de AO apresentados nas Figuras 5.11-14 serão analisados separadamente, para uma melhor compreensão dessas bandas de absorção em função da concentração de íons de Er^{3+} .

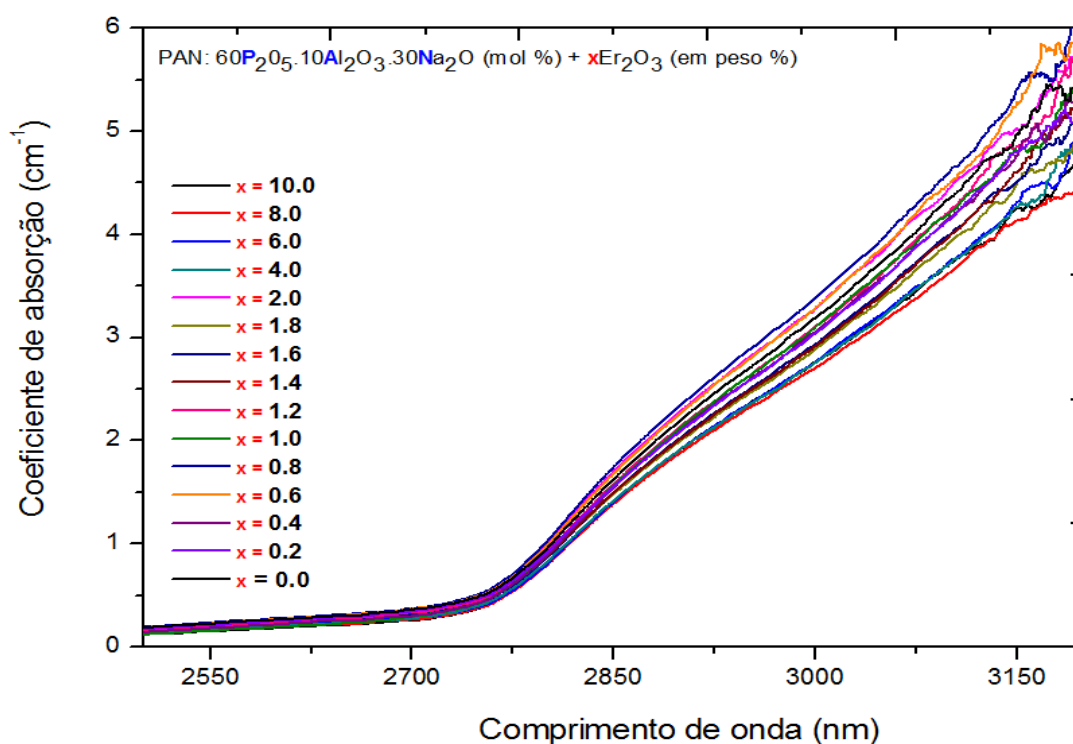


Figura 5.15. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

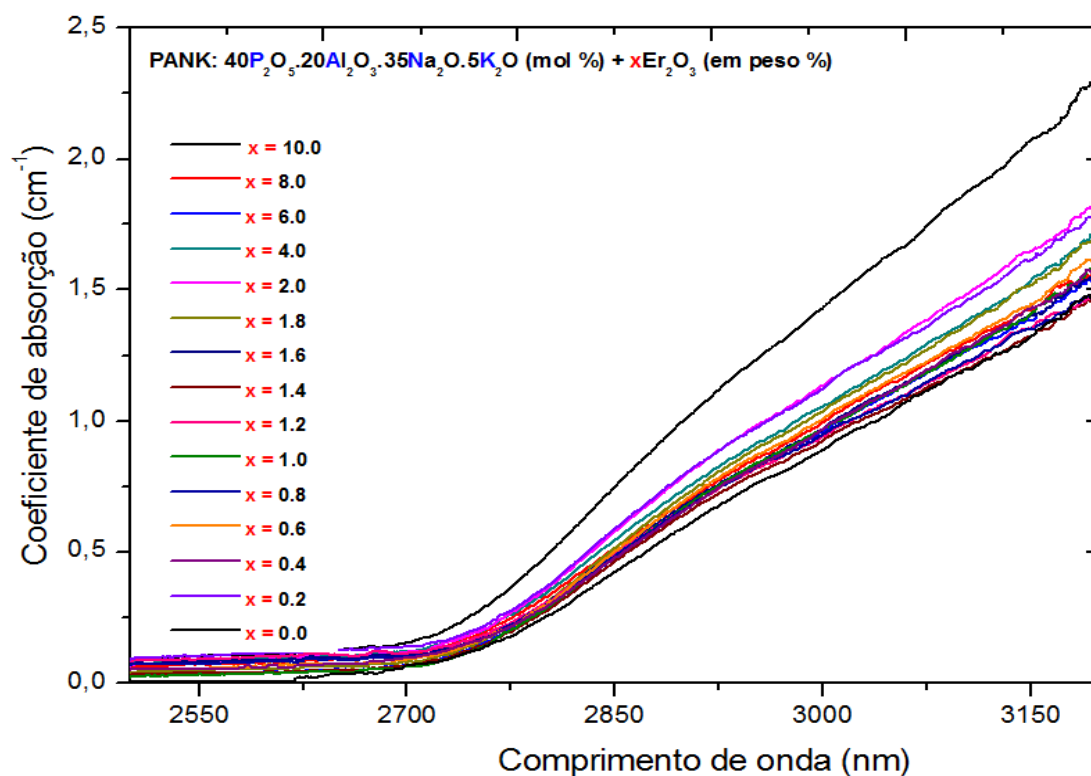


Figura 5.16. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PANK** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

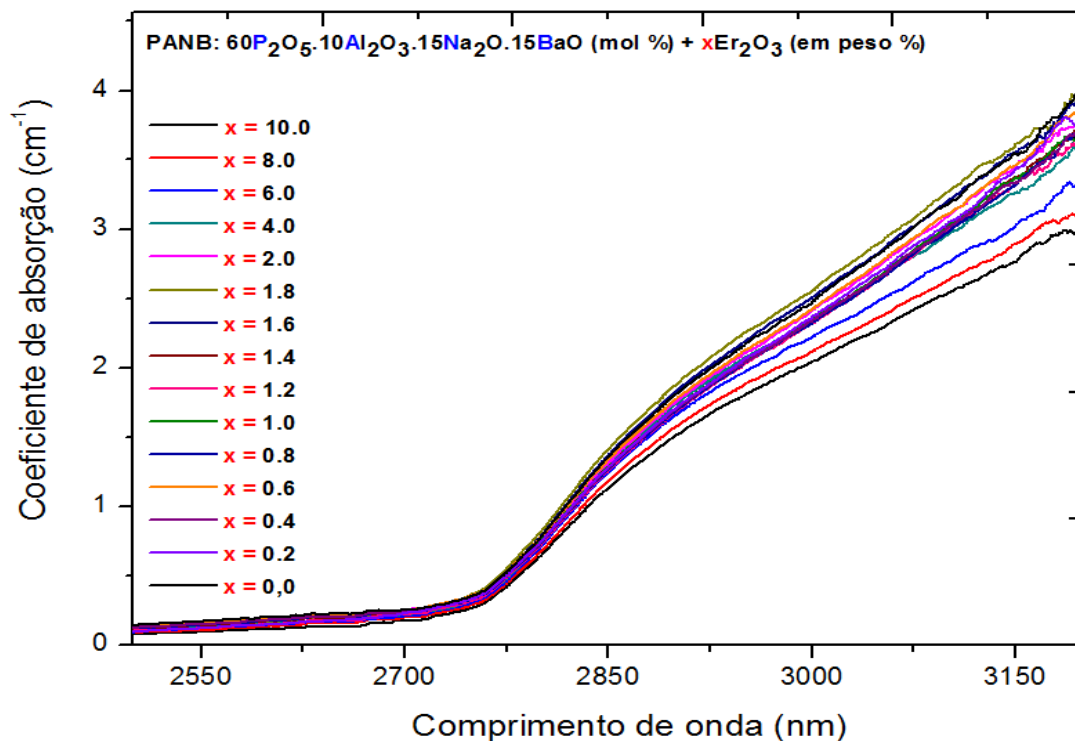


Figura 5.17. Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea **PANB** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

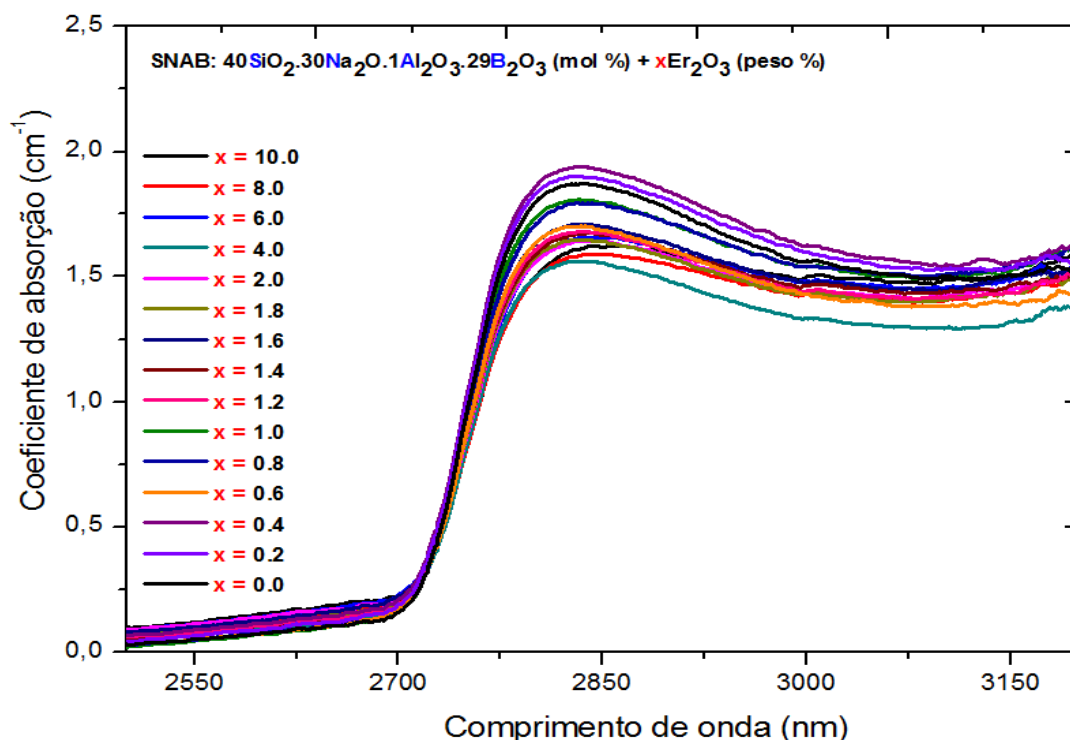


Figura 5.18. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea **SNAB** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

Observa-se nas figuras 5.15-18 que a banda de absorção, que se inicia em torno de 2750 nm, mantém-se praticamente inalterada, onde se pode concluir que os íons Er³⁺ não mudam a densidade de hidroxilas no referido material.

As figuras 5.19-22 mostram as bandas de absorção na região do ultravioleta ao infravermelho próximo, correspondentes às transições eletrônicas permitidas entre o estado fundamental e os de maior energia para os íons Er³⁺. Essas energias foram identificadas com base na literatura [CARNALL, 1965].

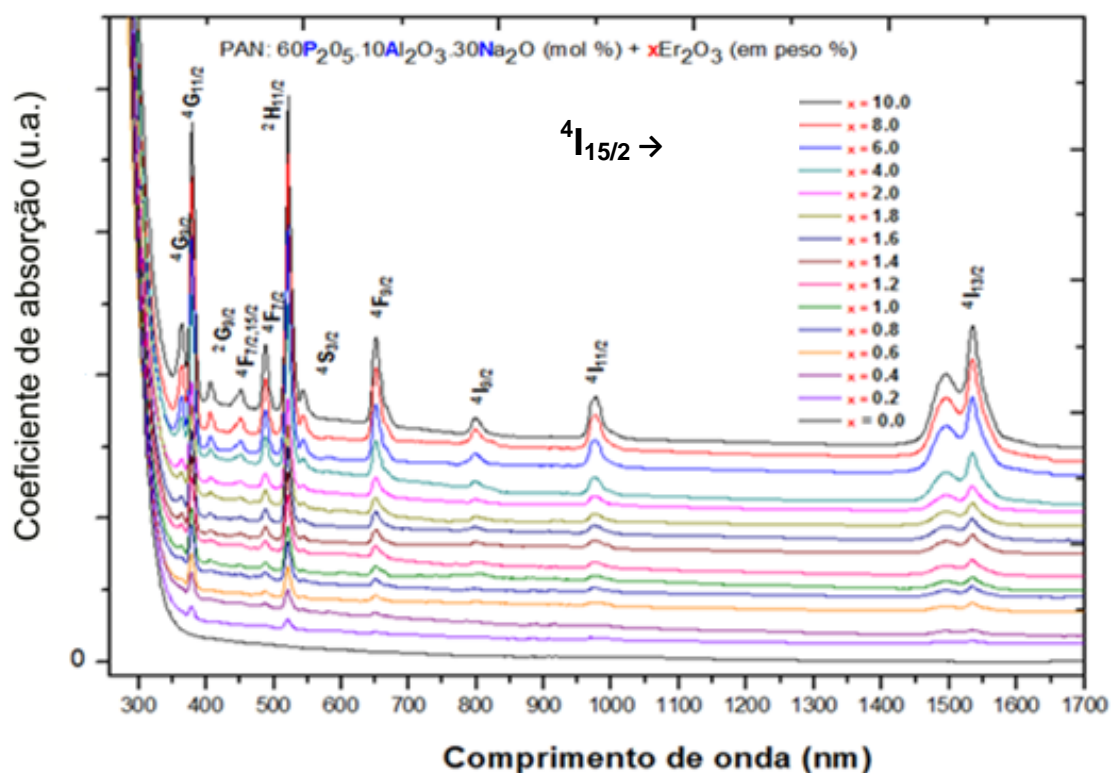


Figura 5.19. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PAN** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

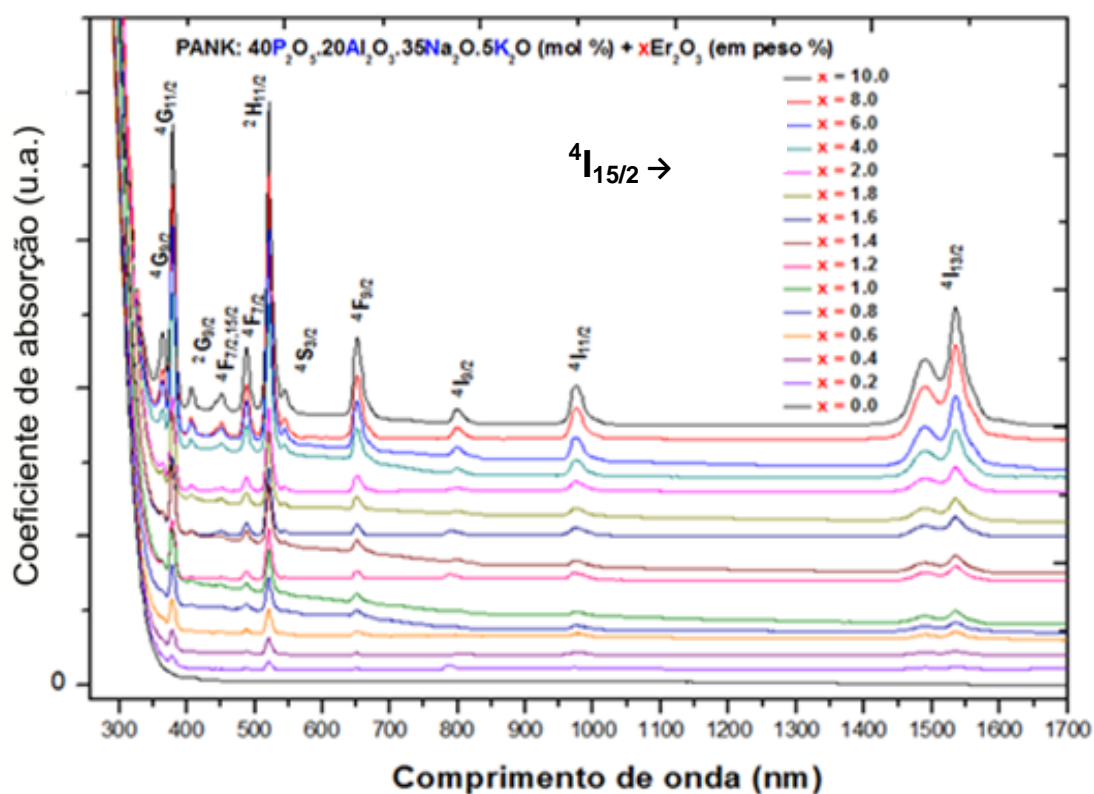


Figura 5.20. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PANK** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

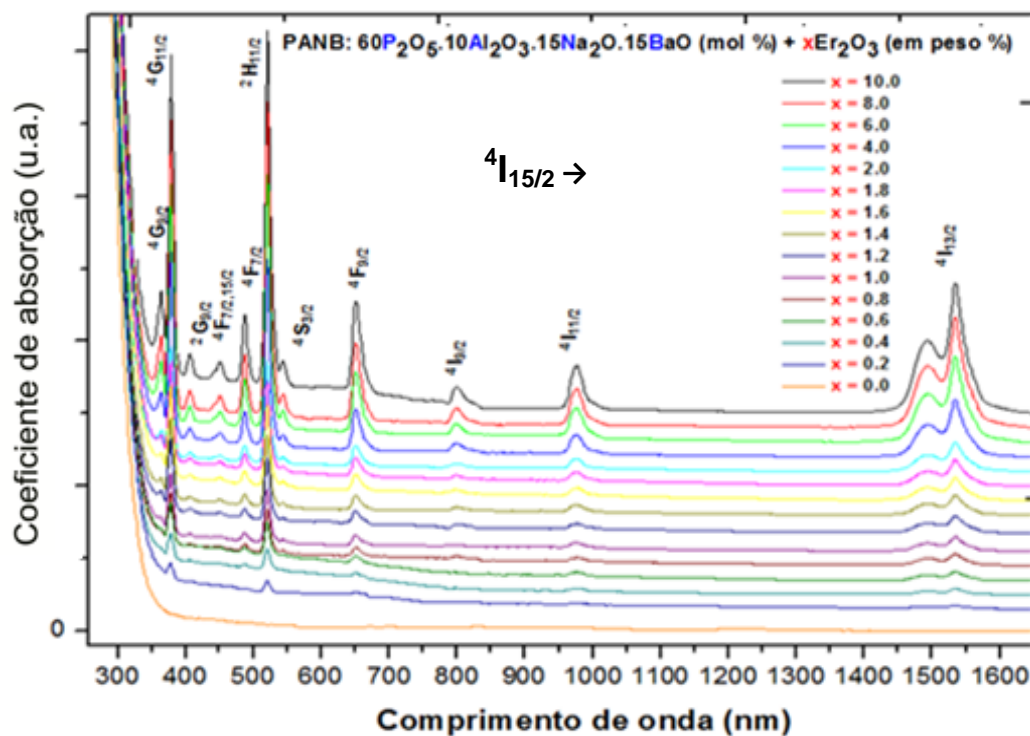


Figura 5.21. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítea **PANB** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

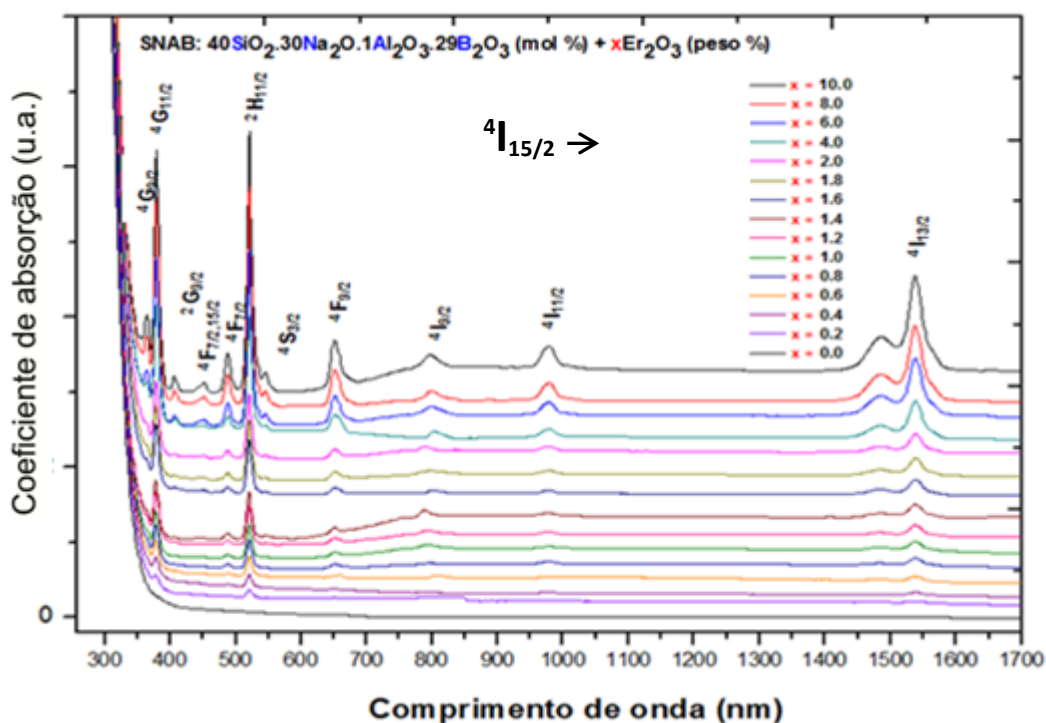


Figura 5.22. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítea **SNAB** dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃ (peso %), obtidos à temperatura ambiente, na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

As figuras 5.23-26 apresentam os espectros de AO das mesmas matrizes dopadas citadas anteriormente, em que a banda centrada em torno de 1535 nm corresponde à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Observa-se que a intensidade das bandas de absorção aumenta com a concentração de Er_2O_3 .

A banda de absorção centrada em 1535 nm corresponde à terceira janela óptica [SUGIMOTO et al., 2001; SANTOS et al., 2007]. Portanto, é fundamental obter mais informações dessa banda, como por exemplo, a intensidade e a largura a meia altura da banda de emissão correspondente em função da concentração de Er_2O_3 , bem como o tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ que dá origem à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

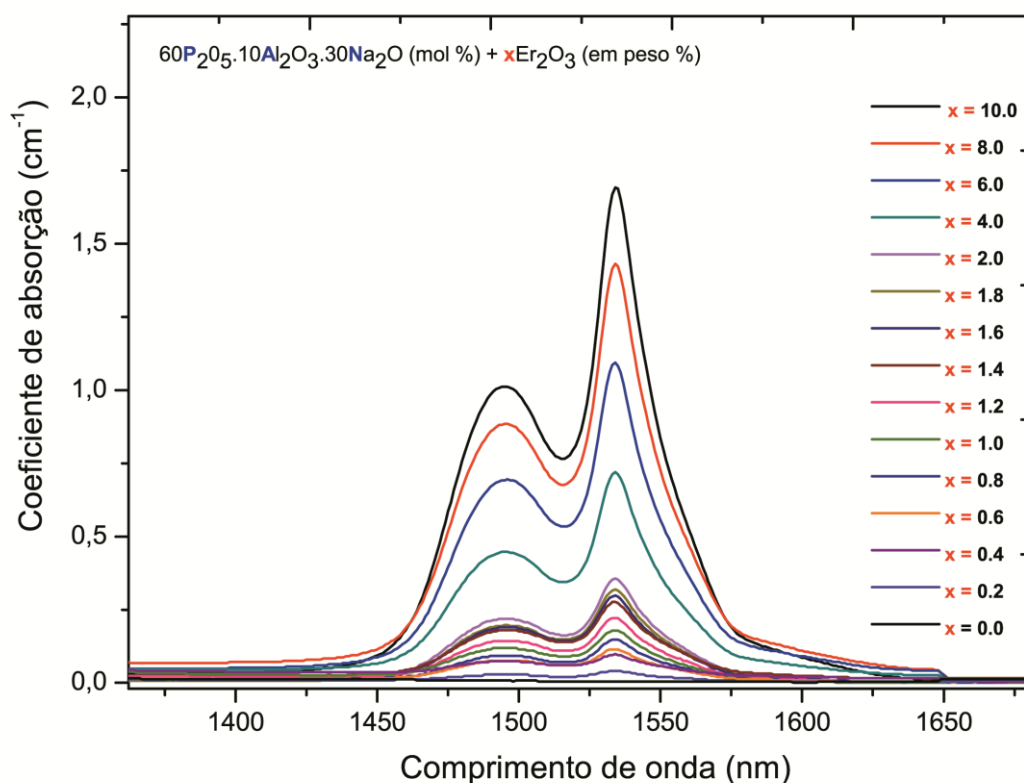


Figura 5.23. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítrea **PAN** dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.

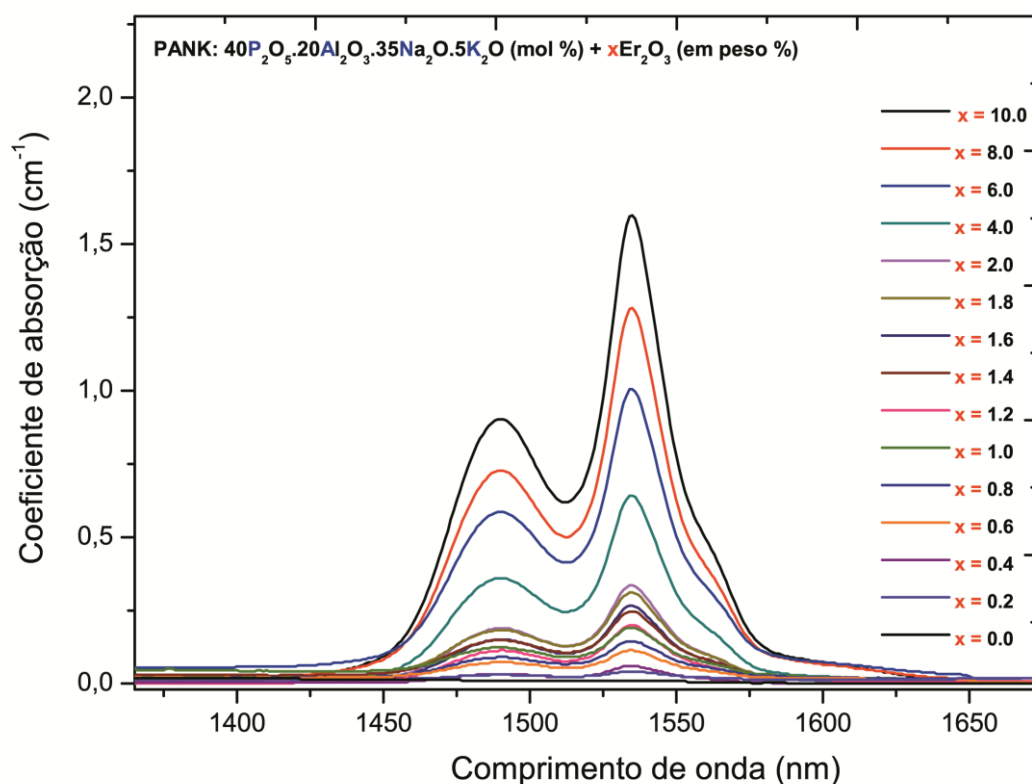


Figura 5.24. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PANK** dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.

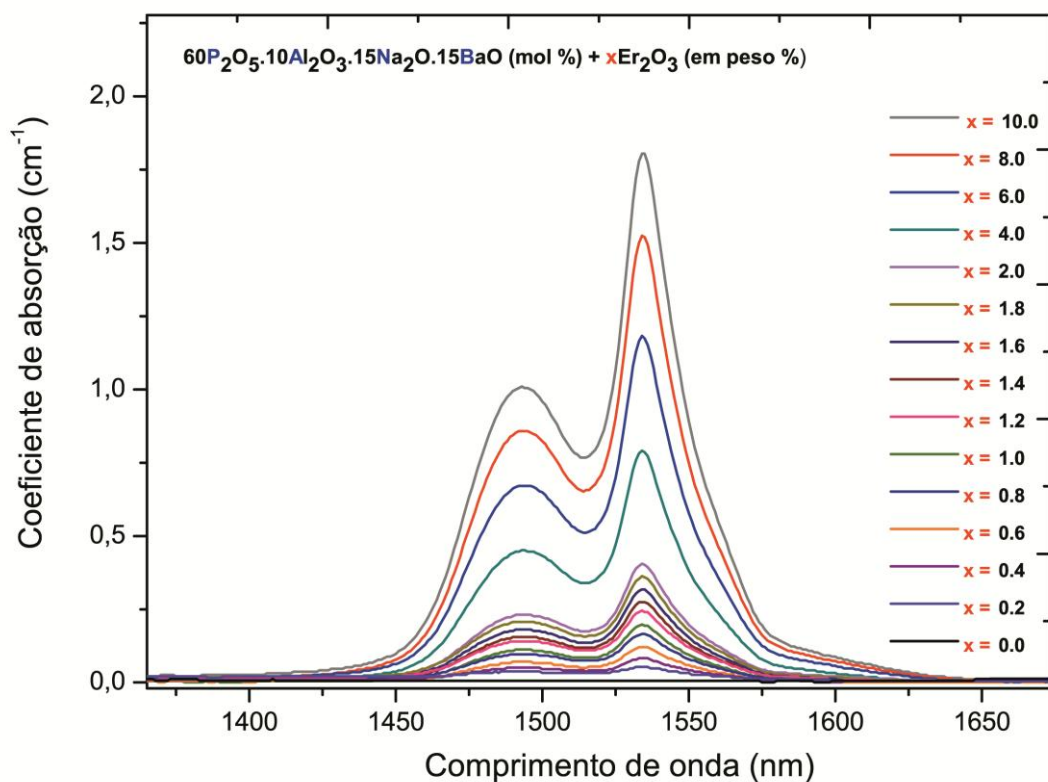


Figura 5.25. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá **PANB** dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.

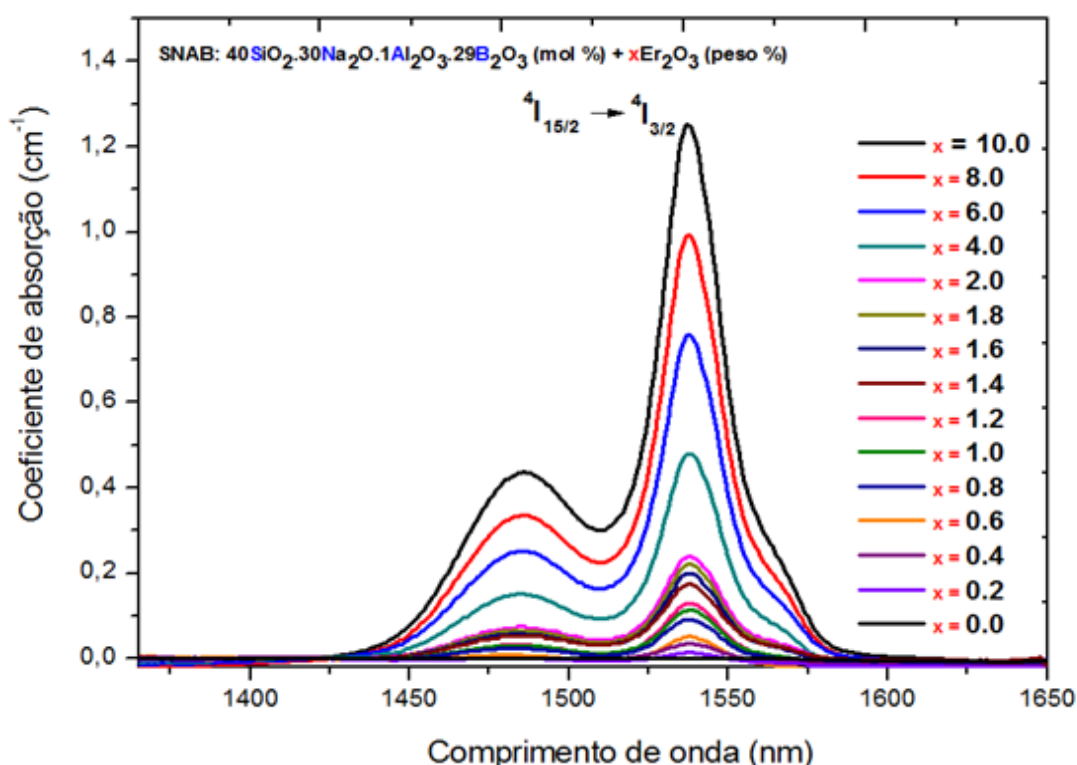


Figura 5.26. Espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreia **SNAB** dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.

As tabelas 5.2-5 mostram os valores dos níveis de energia observados a partir dos espectros de absorção óptica nas Figuras 5.15-18 e os calculados por W. T. Carnall [CARNALL, 1965] para íons de Er^{3+} . As pequenas diferenças de energia entre os valores calculados e observados experimentalmente são devido ao tipo de material hospedeiro em que os íons de Érbio estão inseridos [CARNALL, 1965].

Tabela 5.2. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreia **PAN**. (DM → transição via dipolo magnético, DE → transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].

Transição	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
	Experimental	Calculada		
$^4I_{15/2}$				
$^4I_{13/2}$	6519 (1534 nm)	6547 (1527 nm)	28	DM/DE
$^4I_{11/2}$	10224 (978 nm)	10177 (983 nm)	47	DE
$^4I_{9/2}$	12531 (798 nm)	12325 (811 nm)	206	DE
$^4F_{9/2}$	15360 (651 nm)	15144 (660 nm)	216	DE
$^4S_{3/2}$	18382 (544 nm)	18305 (546 nm)	77	DE
$^2H_{11/2}$	19193 (521 nm)	19211 (521 nm)	18	DE
$^4F_{7/2}$	20533 (487 nm)	20300 (491 nm)	233	DE
$^4F_{5/2}$	22172 (451 nm)	21950 (451 nm)	222	DE
$^4F_{3/2}$	22271 (449 nm)	22308 (448 nm)	37	DE
$^2G_{9/2}$	24630 (406 nm)	24478 (409 nm)	152	DE
$^4G_{11/2}$	26385 (379 nm)	26434 (378 nm)	49	DE
$^4G_{9/2}$	27472 (364 nm)	27412 (365 nm)	60	DE

Tabela 5.3. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreá **PANK**. (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].

Transição $^4\text{I}_{15/2}$	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
	Experimental	Calculada		
$^4\text{I}_{13/2}$	6515 (1535 nm)	6547 (1527 nm)	32	DM/DE
$^4\text{I}_{11/2}$	10224 (978 nm)	10177 (983 nm)	47	DE
$^4\text{I}_{9/2}$	12500 (800 nm)	12325 (811 nm)	175	DE
$^4\text{F}_{9/2}$	15360 (651 nm)	15144 (660 nm)	216	DE
$^4\text{S}_{3/2}$	18382 (544 nm)	18305 (546 nm)	77	DE
$^2\text{H}_{11/2}$	19193 (521 nm)	19211 (521 nm)	18	DE
$^4\text{F}_{7/2}$	20491 (488 nm)	20300 (491 nm)	191	DE
$^4\text{F}_{5/2}$	22172 (451 nm)	21950 (451 nm)	222	DE
$^4\text{F}_{3/2}$	22271 (449 nm)	22308 (448 nm)	37	DE
$^2\text{G}_{9/2}$	24570 (407 nm)	24478 (409 nm)	92	DE
$^4\text{G}_{11/2}$	26385 (379 nm)	26434 (378 nm)	49	DE
$^4\text{G}_{9/2}$	27472 (364 nm)	27412 (365 nm)	60	DE

Tabela 5.4. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreá **PANB**. (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].

Transição $^4\text{I}_{15/2}$	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
	Experimental	Calculada		
$^4\text{I}_{13/2}$	6515 (1535 nm)	6547 (1527 nm)	32	DM/DE
$^4\text{I}_{11/2}$	10256 (975 nm)	10177 (983 nm)	79	DE
$^4\text{I}_{9/2}$	12500 (800 nm)	12325 (811 nm)	175	DE
$^4\text{F}_{9/2}$	15360 (651 nm)	15144 (660 nm)	216	DE
$^4\text{S}_{3/2}$	18382 (544 nm)	18305 (546 nm)	77	DE
$^2\text{H}_{11/2}$	19193 (521 nm)	19211 (521 nm)	18	DE
$^4\text{F}_{7/2}$	20491 (488 nm)	20300 (491 nm)	191	DE
$^4\text{F}_{5/2}$	22172 (451 nm)	21950 (451 nm)	222	DE
$^4\text{F}_{3/2}$	22271 (449 nm)	22308 (448 nm)	37	DE
$^2\text{G}_{9/2}$	24570 (407 nm)	24478 (409 nm)	92	DE
$^4\text{G}_{11/2}$	26385 (379 nm)	26434 (378 nm)	49	DE
$^4\text{G}_{9/2}$	27472 (364 nm)	27412 (365 nm)	60	DE

Tabela 5.5. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na Matriz Vítreas **SNAB**. (DM \rightarrow transição via dipolo magnético, DE \rightarrow transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].

Transição $^4I_{15/2}$	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
	Experimental	Calculada		
$^4I_{13/2}$	6506 (1537 nm)	6547 (1527 nm)	41	DM/DE
$^4I_{11/2}$	10224 (978 nm)	10177 (983 nm)	47	DE
$^4I_{9/2}$	12562 (796 nm)	12325 (811 nm)	237	DE
$^4F_{9/2}$	15360 (651 nm)	15144 (660 nm)	216	DE
$^4S_{3/2}$	18348 (545 nm)	18305 (546 nm)	43	DE
$^2H_{11/2}$	19193 (521 nm)	19211 (521 nm)	18	DE
$^4F_{7/2}$	20533 (487 nm)	20300 (491 nm)	233	DE
$^4F_{5/2}$	22172 (451 nm)	21950 (451 nm)	222	DE
$^4F_{3/2}$	22271 (449 nm)	22308 (448 nm)	37	DE
$^2G_{9/2}$	24630 (406 nm)	24478 (409 nm)	152	DE
$^4G_{11/2}$	26385 (379 nm)	26434 (378 nm)	49	DE
$^4G_{9/2}$	27472 (364 nm)	27412 (365 nm)	60	DE

Até o presente momento, foram estudados os estados de energia dos íons Er^{3+} baseado em espectros de absorção óptica. A seguir, é feito um estudo da transição radiativa permitida $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de Er_2O_3 , a partir de espectros de fotoluminescência (PL), uma vez que essa transição é de grande interesse para telecomunicações e para esta pesquisa.

5.2.2. Fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência (PL) das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando uma linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1} , $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$) de um laser de diodo, em que se observa uma banda de emissão centrada em torno de 1535 nm (6515 cm^{-1} , $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

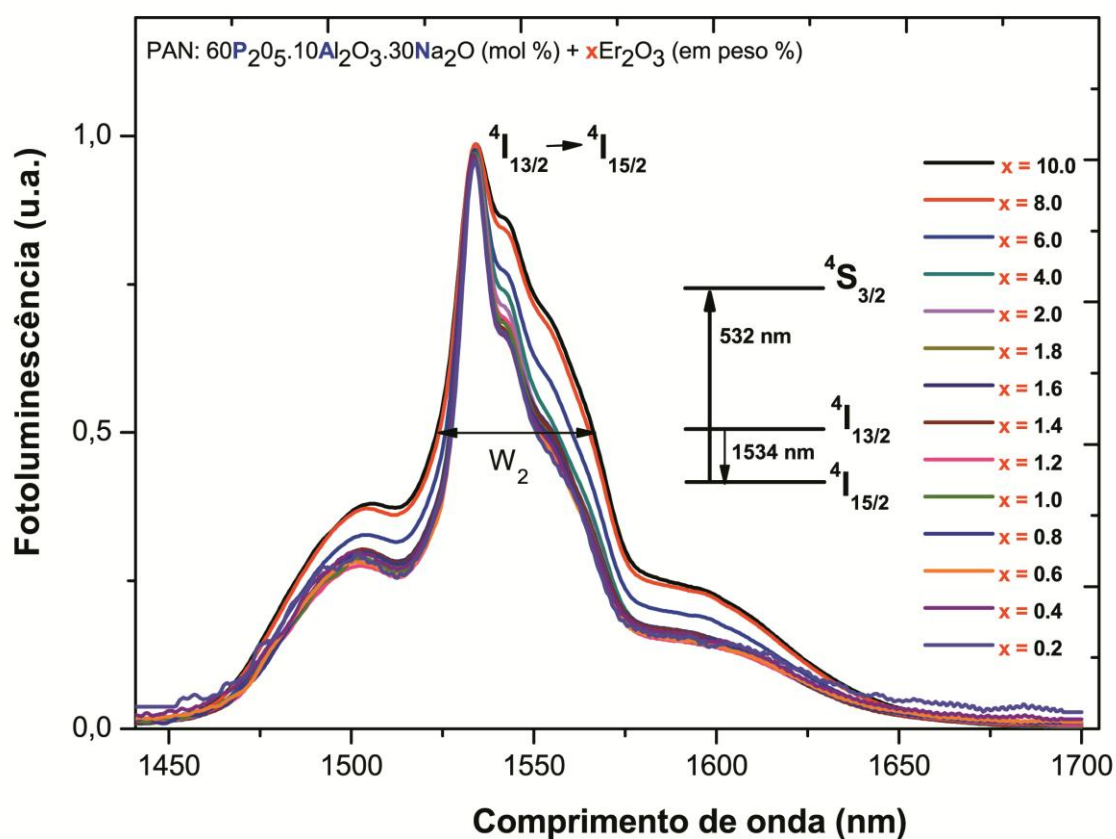


Figura 5.27. Espectros de emissão da Matriz Vítreá **PAN**, dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}).

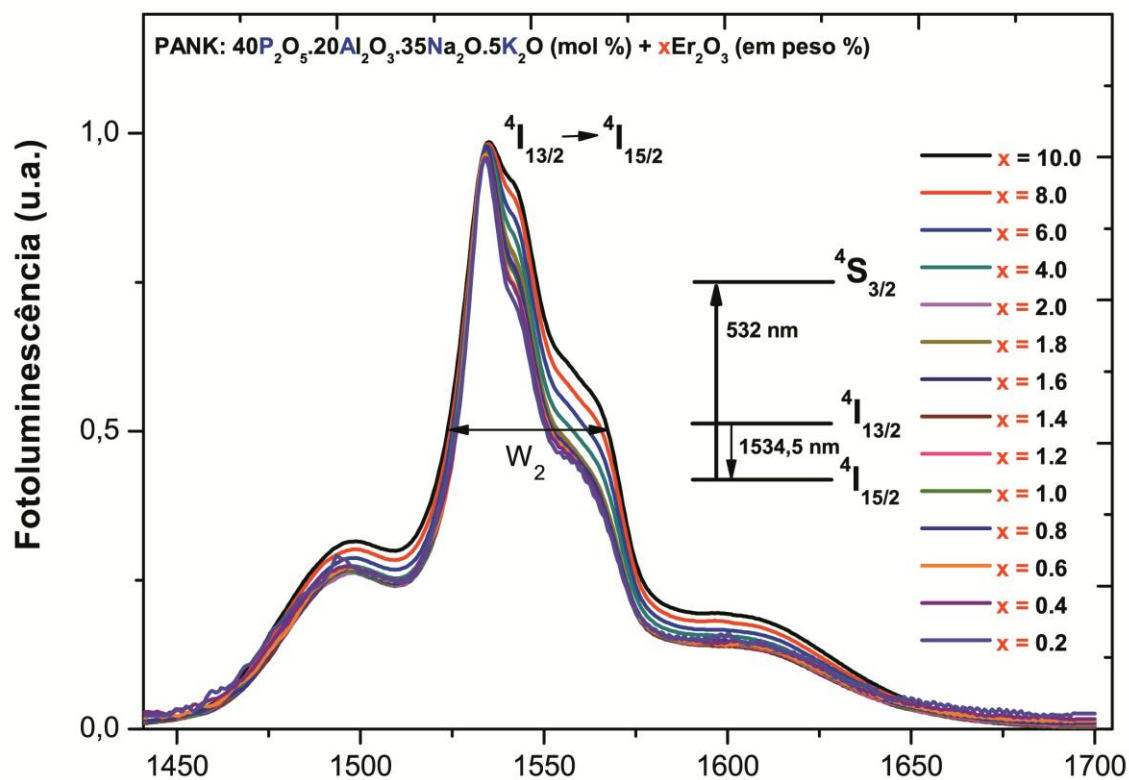


Figura 5.28. Espectros de emissão da Matriz Vítreá **PANK**, dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}).

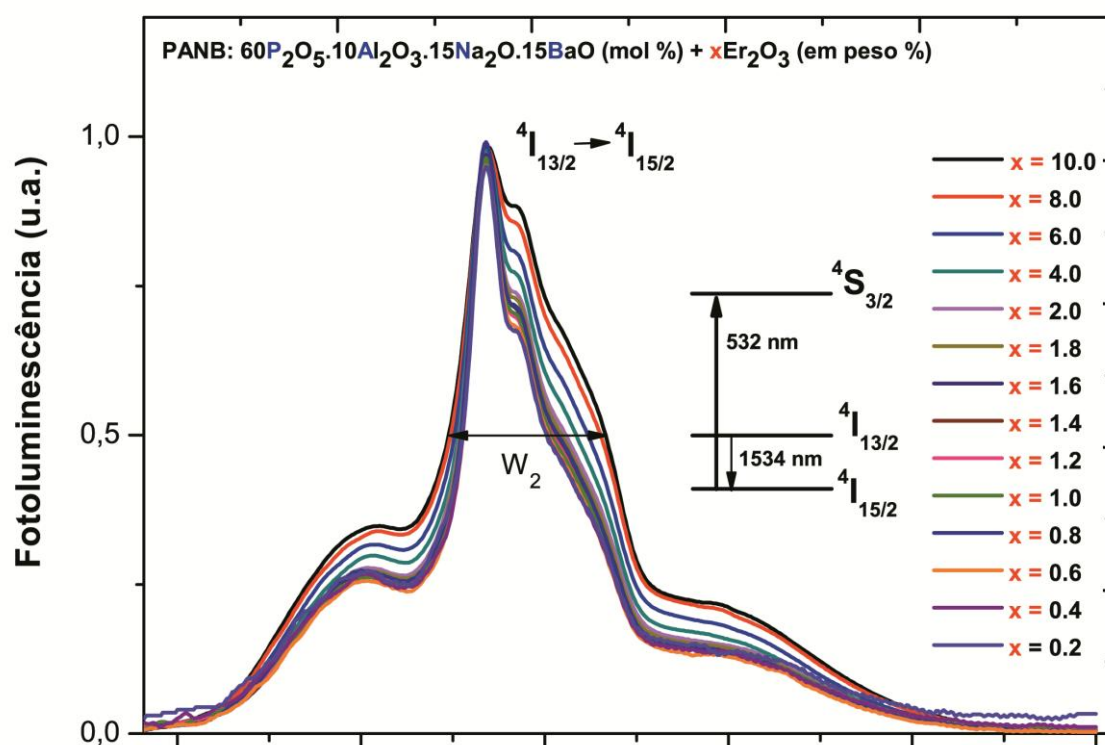


Figura 5.29. Espectros de emissão da Matriz Vítea **PANB**, dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃, obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm⁻¹).

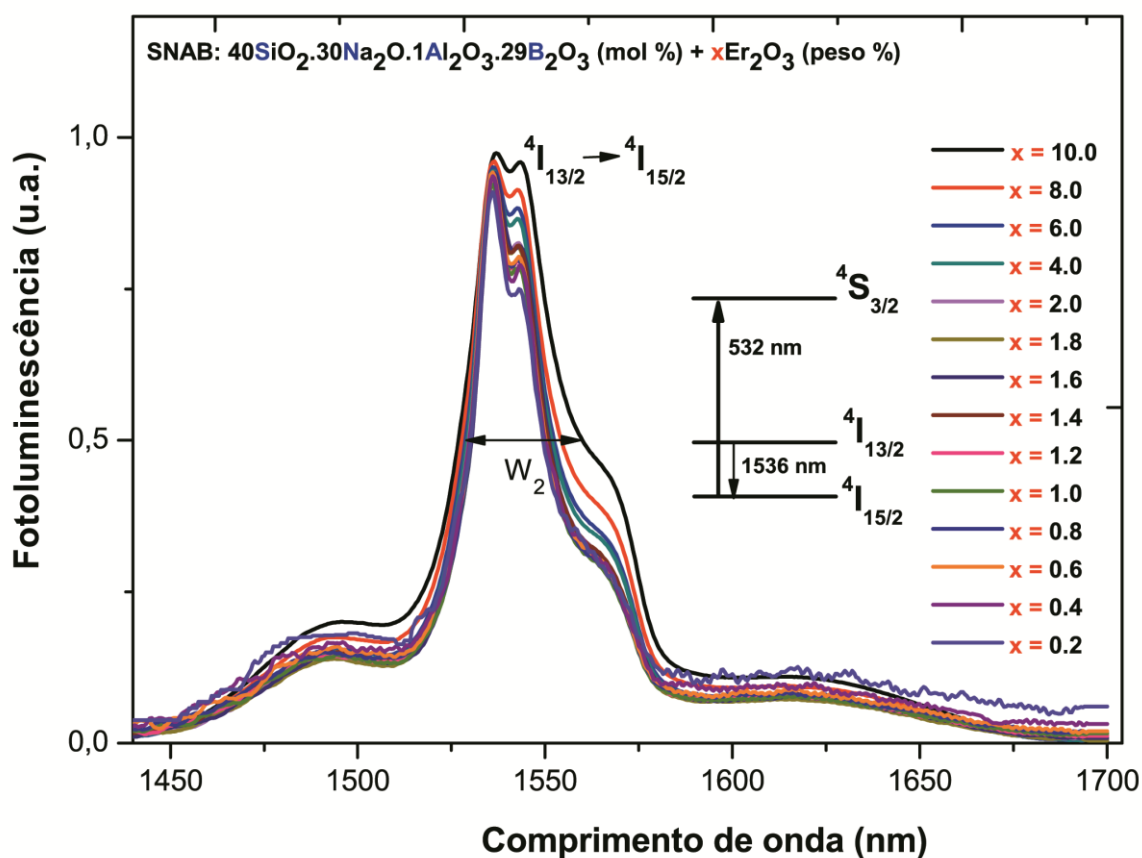


Figura 5.30. Espectros de emissão da Matriz Vítea **SNAB**, dopada com concentrações crescentes de Er₂O₃, obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm⁻¹).

A tabela 5.6 mostra os resultados de todas as Matrizes Vítreas referentes à largura a meia altura da banda de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para a menor concentração (W_1) $0,2\text{Er}_2\text{O}_3$ (wt%); a maior concentração (W_2) $10\text{Er}_2\text{O}_3$ (wt%) e a variação desses resultados ($W_2 - W_1$).

Tabela 5.6. Largura à meia altura da banda de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**.

MATRIZ VÍTREA DOPADA	W_1 (0,2wt%) (nm)	W_2 (10wt%) (nm)	$(W_2 - W_1)$ (nm)
PAN	23	43	20
PANK	25	44	19
PANB	23	43	20
SNAB	20	33	13

De acordo com as Figuras 5.27-30 e a tabela 5.6, pode-se observar que a largura a meia altura da banda de emissão aumenta com a concentração de íons Er^{3+} , porém para a **SNAB**, esse aumento foi relativamente pequeno. Sabe-se que, quanto maior essa largura, mais canais, em uma fibra óptica, podem ser utilizados na transmissão de informações ao mesmo tempo [REDDY et al., 2011]. Já, a posição dessa banda de emissão (λ_{PICO}), praticamente não se altera para os diferentes hospedeiros e em função da concentração do íon terra rara (TR), uma vez que o orbital 4f dos íons Er^{3+} é blindado pelos orbitais $5s^2$ e $5s^6$ [SANTOS, 2006].

A Figura 5.31 mostra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} para transições radiativas permitidas, utilizando a linha de excitação 532 nm, em que a transição eletrônica de emissão de interesse para essa pesquisa é do estado $^4I_{13/2}$ para $^4I_{15/2}$, como mostra a Figura 5.30, por exemplo. Essa transição é importante devido a vários fatores, como: forte emissão em torno de 1535 nm (correspondente à 3ª janela); o estado metaestável $^4I_{13/2}$ apresenta tempo de vida relativamente alto, e tanto a banda de emissão como a de absorção, resultantes da transição eletrônica entre $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, estão centradas em torno da terceira janela óptica, como mostra a Figura 5.32 [CHEN et al., 2009; CHIANG et. al., 2010].

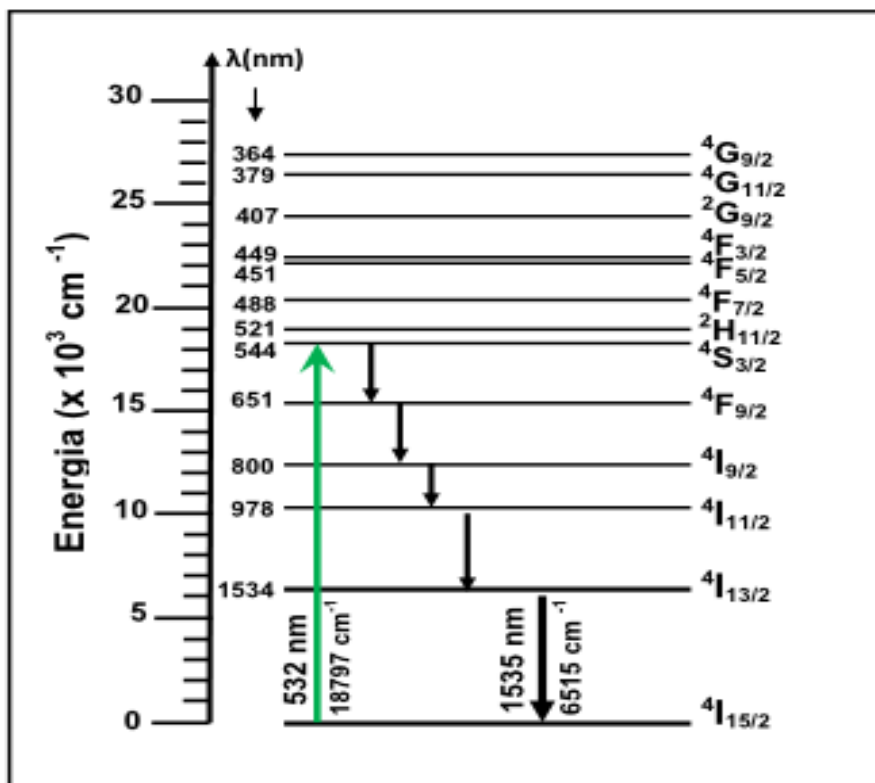


Figura 5.31. Diagrama de energia dos íons Er^{3+} , utilizando a linha de excitação 532 nm (18796 cm^{-1}) [REDDY et al., 2011].

Na Figura 5.32 pode-se observar a correspondência entre os espectros de AO e PL da matriz **PANK**, por exemplo, com 8 % em peso de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, para as transições eletrônicas de absorção e emissão entre os estados $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$. As bandas de absorção óptica e fotoluminescência apresentam uma banda em 1535 nm (6515 cm^{-1}). Essa característica do érbio de absorver e emitir no mesmo comprimento de onda é interessante, pois os fótons gerados pela emissão estimulada, podem funcionar como fonte de bombeio ressonante, o que favorece a inversão de população e consequentemente, a amplificação do sinal [BARBEIRO, 2000; SILVA, 2000].

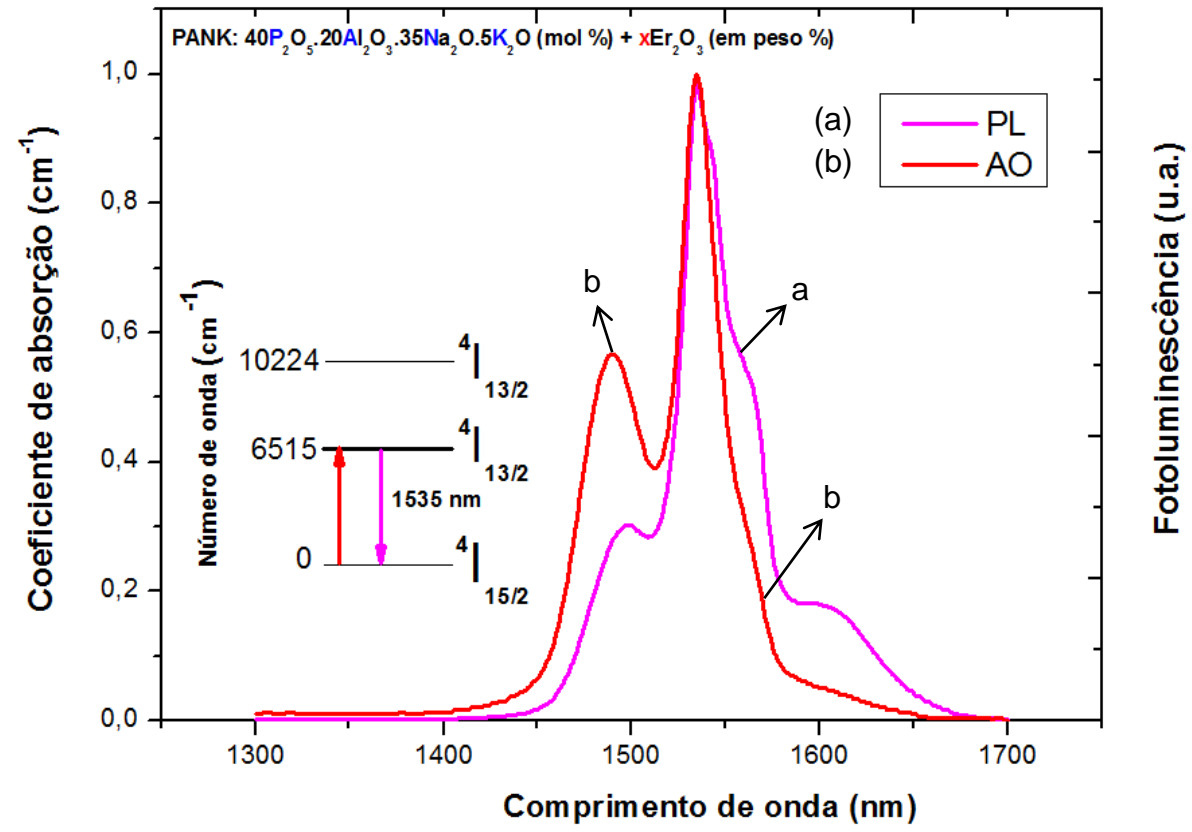


Figura 5. 32. Espectros de **AO** e emissão **PL** dos íons de Er^{3+} na Matriz Vítreas **PANK** dopada com concentração 8 % em peso de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, para as transições entre os estados $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$.

5.2.3.Índice de refração (n)

Os resultados obtidos a partir de medidas de índice de refração das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 , estão apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.33.

Tabela 5.7. Índice de refração das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 .

MATRIZ Er_2O_3 (PESO%) →		0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
PAN	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	1,381	1,402	1,407	1,428	1,444	1,477	1,45	1,466	1,471	1,474	1,477	1,483	1,499	1,514	1,528
PANK		1,412	1,471	1,477	1,483	1,499	1,513	1,524	1,532	1,541	1,547	1,551	1,555	1,561	1,568	1,574
PANB		1,439	1,45	1,452	1,455	1,46	1,471	1,483	1,488	1,494	1,499	1,505	1,511	1,519	1,531	1,552
SNAB		1,455	1,477	1,483	1,497	1,508	1,519	1,525	1,531	1,537	1,54	1,549	1,558	1,567	1,576	1,585

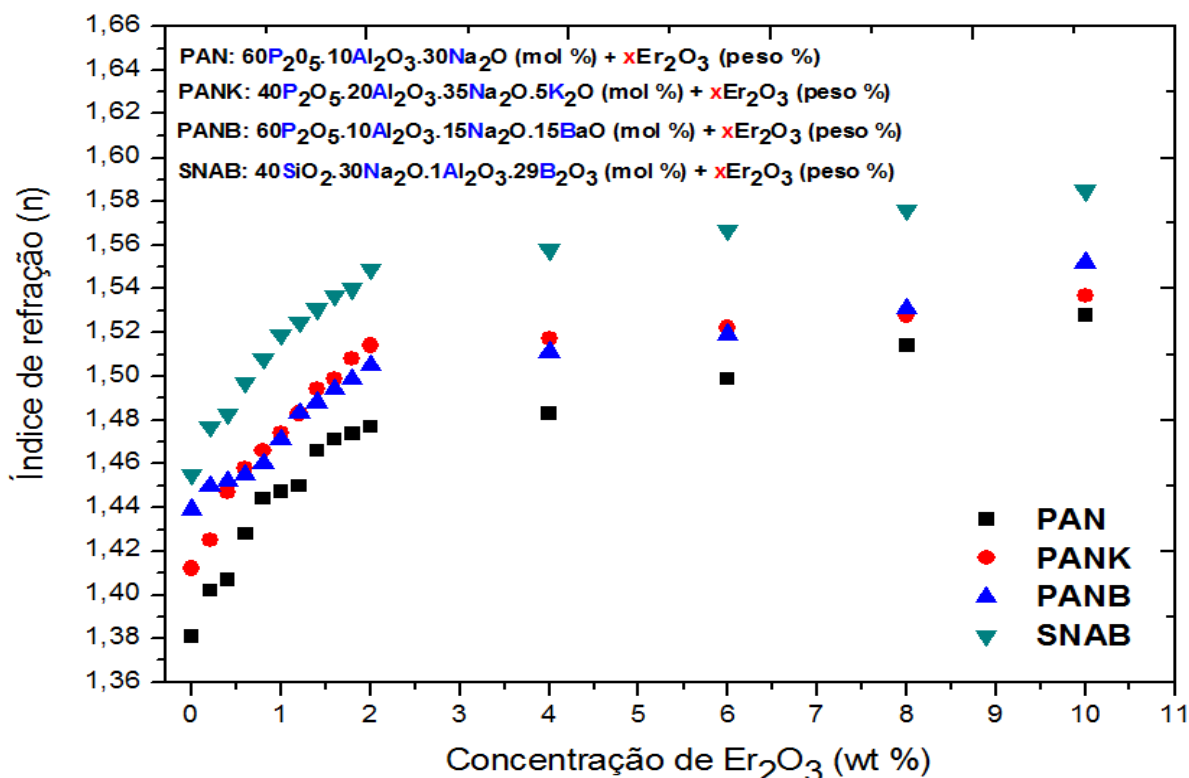


Figura 5.33. Variação do índice de refração, em função da concentração de Er_2O_3 , das Matrizes Vítreas PAN, PANK, PANB e SNAB.

A partir dos resultados apresentados na tabela 5.7 e na Figura 5.33, observa-se que os índices de refração das Matrizes Vítreas dopadas, aumentam com a concentração de Er_2O_3 , o que indica uma mudança estrutural com a adição deste íon TR. Sabe-se que um alto índice de refração, resulta em altas probabilidades de transição radiativa e consequentemente, alta eficiência quântica [DESIRENA et al, 2006; CAMARGO 2003]. Ainda de acordo com a Figura 5.33, as matrizes SNAB e PANK apresentaram os índices de refração relativamente maiores, praticamente em todas as séries de amostras vítreas. Portanto, espera-se que essas apresentem maiores valores relativos para eficiência quântica. Esses valores do índice de refração serão utilizados na teoria de Judd-Ofelt para calcular os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} .

5.2.4. Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)

O tempo de vida do estado “metaestável” $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} é um dos parâmetros responsáveis pelo bom funcionamento de um amplificador óptico. Sabe-se que um tempo

de vida relativamente alto favorece a inversão de população para obter-se amplificação óptica com boa eficiência quântica [KUMAR, et. al., 2006; DESIRENA, et. al., 2006; AMARNATH, et. al., 2011]. Então, o tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} é investigado neste trabalho em função da concentração desses íons inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**.

Neste trabalho, as curvas de luminescência foram ajustadas por uma única função exponencial dada por $D(t) = C_0 \exp(-t/\zeta)$ onde C_0 é uma constante, t o tempo e ζ o tempo de relaxação [LOURENÇO et. al., 2011]. Assim, foram obtidos os tempos de vida luminescentes do estado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} em que foi utilizado o mesmo aparato experimental da fotoluminescência (PL), com adição de um osciloscópio. Os tempos de vida experimental das Matrizes Vítreas dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 são mostrados na Figura 5.34.

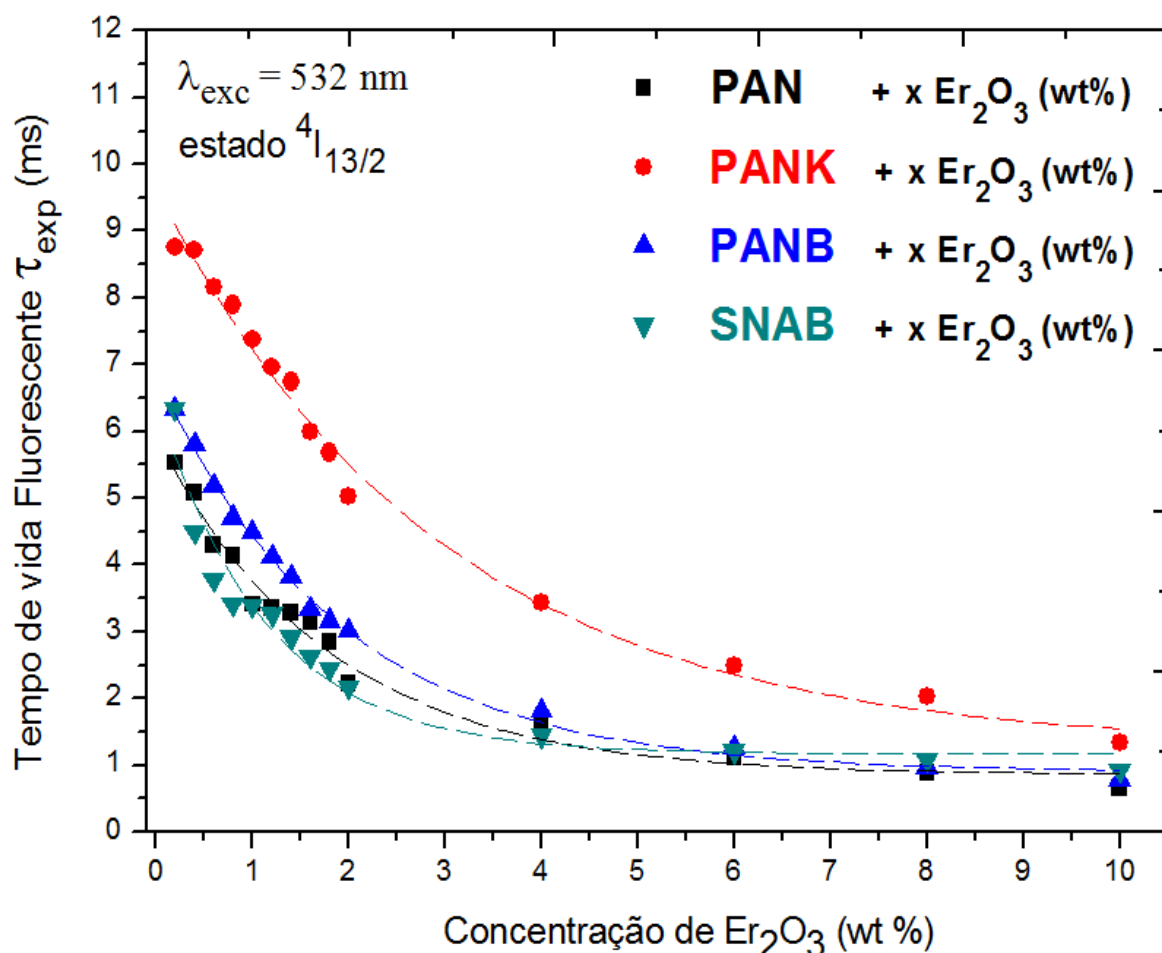


Figura 5.34. Tempo de vida experimental do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**.

Na Figura 5.34, verifica-se que os tempos de vida experimental do estado $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} , em todas as matrizes vítreas, decresce com o aumento da concentração de

Er₂O₃. A Matriz Vítreas com a composição nominal 40P₂O₅.20Al₂O₃.35Na₂O.5K₂O (mol %) + xEr₂O₃ (wt%) foi a que apresentou os maiores tempos de vida em relação às outras matrizes vítreas. Pode-se observar que os tempos de vida experimental de todas as Matrizes Vítreas dopadas com concentrações de íons Er₂O₃ acima de 2 % em peso (% wt) foram menores que em outros trabalhos, como os encontrados por REDDY [2011] que estudou vidros fosfato-sódio-alumínio. Já, os resultados de todas as matrizes vítreas e para todas as concentrações são maiores que os encontrados por KUMAR [2006] que estudou vidros teluretos.

As causas que podem estar relacionadas diretamente à diminuição dos tempos de vida experimental do estado ⁴I_{13/2} dos íons de Er³⁺, quando inseridos nas matrizes vítreas, são: a) altas concentrações de íons de Er³⁺, causando relaxação cruzada (RC); b) presença de hidroxila (OH⁻) nas Matrizes Vítreas hospedeiras dos íons de Er³⁺, causando o fenômeno de transferência de energia entre Er³⁺ e OH⁻; c) fônons de alta energia das próprias Matrizes Vítreas, absorvendo parte das transições radiativas [YONG et al., 2012; LIU et al., 2003; SERQUEIRA, 2010; SANTOS, 2006].

Sabe-se que a concentração é inversamente proporcional à distância entre íons, quando imersos em um determinado material. O aumento da quantidade de íons diminui a distância entre eles, aumentando a interação íon-íon, podendo essas interações ser do tipo relaxação cruzada (RC), causando um aumento das transições não-radiativas e diminuição das transições radiativas. Esse processo tem como consequência a redução do tempo de vida do estado “metaestável” ⁴I_{13/2} [YAN et al, 2005; DESIRENA et al, 2006]. Stokowski et. al. estudaram os processos de transferência de energia entre íons Nd³⁺ e estabeleceram uma relação entre o tempo de vida do estado de interesse e a concentração de íons de TR³⁺, apresentada pela seguinte expressão [STOKOWSKI, et. al., 1993]:

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^n} \quad (5.1)$$

onde τ_{exp} o tempo de vida experimental τ_0 é o tempo de vida no limite da concentração zero, N a concentração de íons/cm³ e Q a concentração de *quenching*, que é a concentração de supressão para a qual o tempo de vida experimental é reduzido à metade de τ_0 e, n um parâmetro que depende do íon TR. Para os vidros dopados com Nd³⁺ o parâmetro n é igual a 2 quando a fluorescência de *quenching* é dominada por

processos de relaxação cruzada (RC). Segundo FENG (2001) e ORIGNAC (1996), o íon Er^{3+} apresenta comportamento semelhante ao Nd^{3+} em relação ao valor de n . Quanto maior o valor de Q , menor a sua luminescência de *quenching* e, portanto, maior a eficiência quântica do sistema óptico. As figuras 5.35-38 mostram os tempos de vida experimental do estado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, respectivamente. Esses dados foram ajustados utilizando a equação 5.1, em que obteve-se os valores de Q e n . O ajuste é representado pela linha contínua das Figuras 5.35-38. Os resultados deste trabalho mostram que os valores das concentrações Q de *quenching* são iguais a (em íons/ cm^3): $1,4 \cdot 10^{20}$; $2,6 \cdot 10^{20}$; $1,6 \cdot 10^{20}$ e $1,0 \cdot 10^{20}$ para as Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, respectivamente.

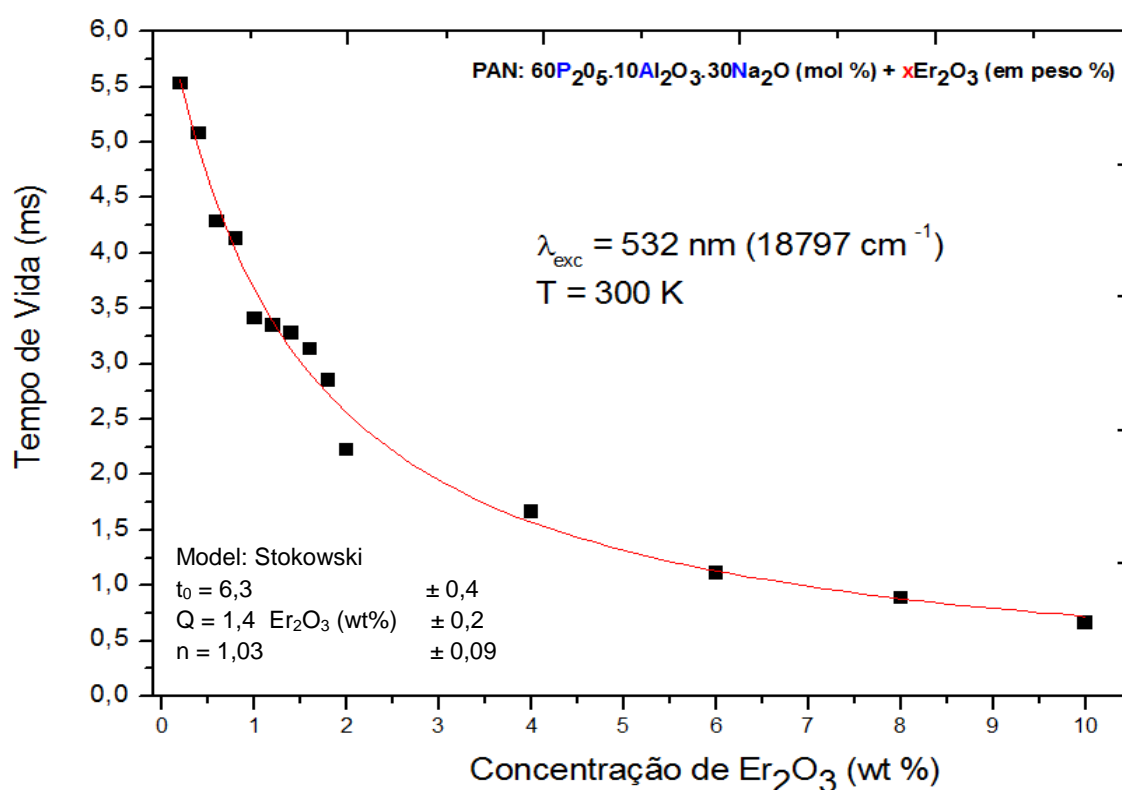


Figura 5.35. Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítrea **PAN** usando a linha de excitação $532 \text{ nm } (18797 \text{ cm}^{-1})$ de um laser de diodo.

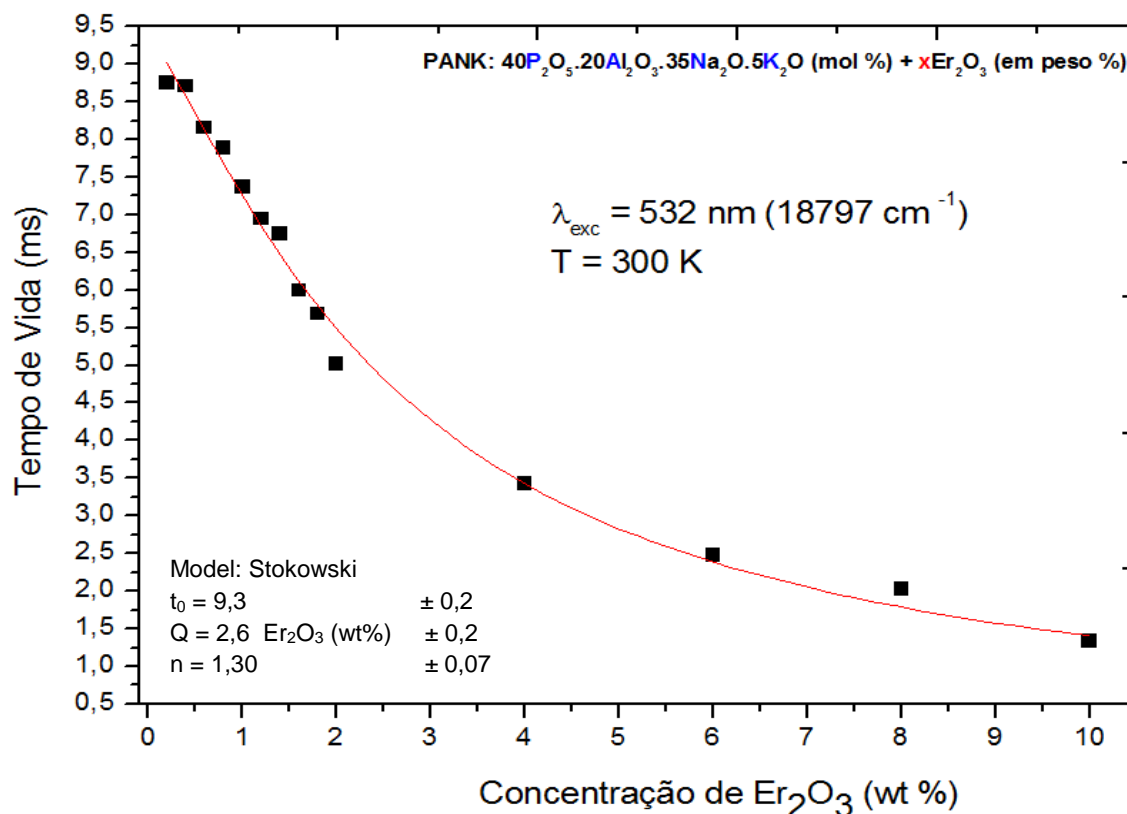


Figura 5.36. Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítrea **PANK** usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.

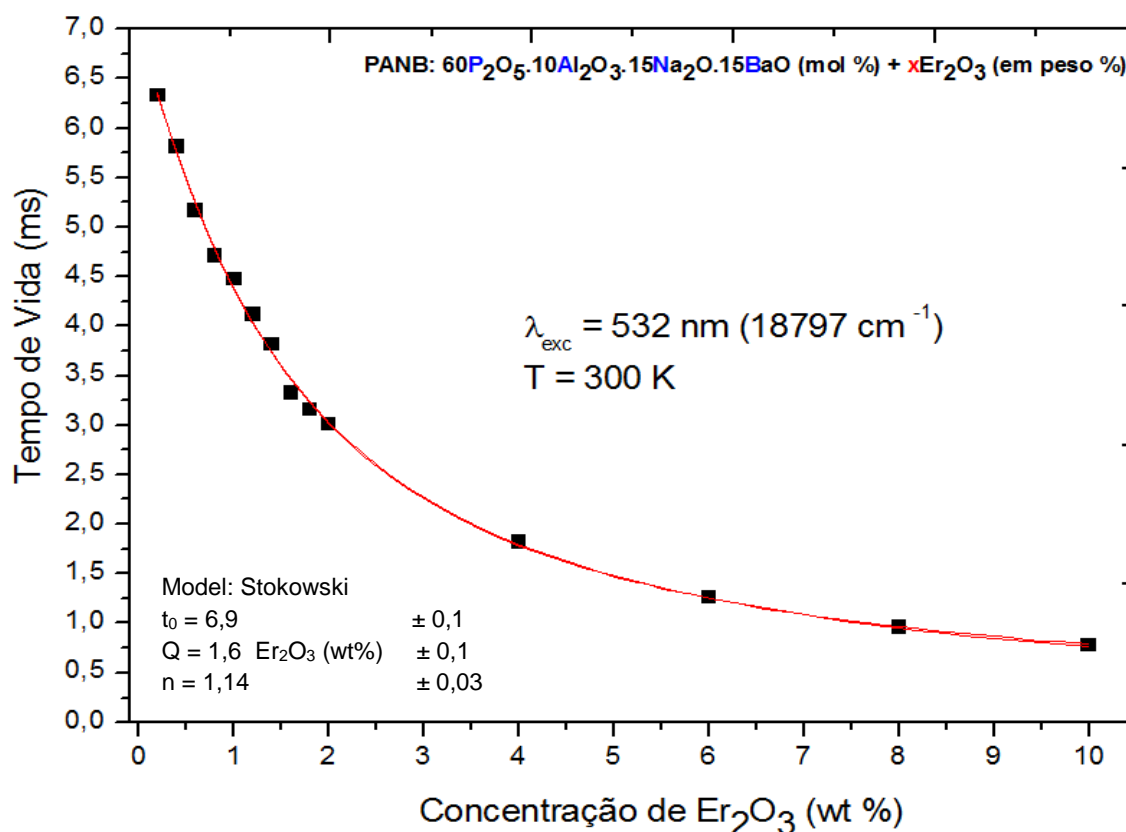


Figura 5.37. Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítrea **PANB** usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.

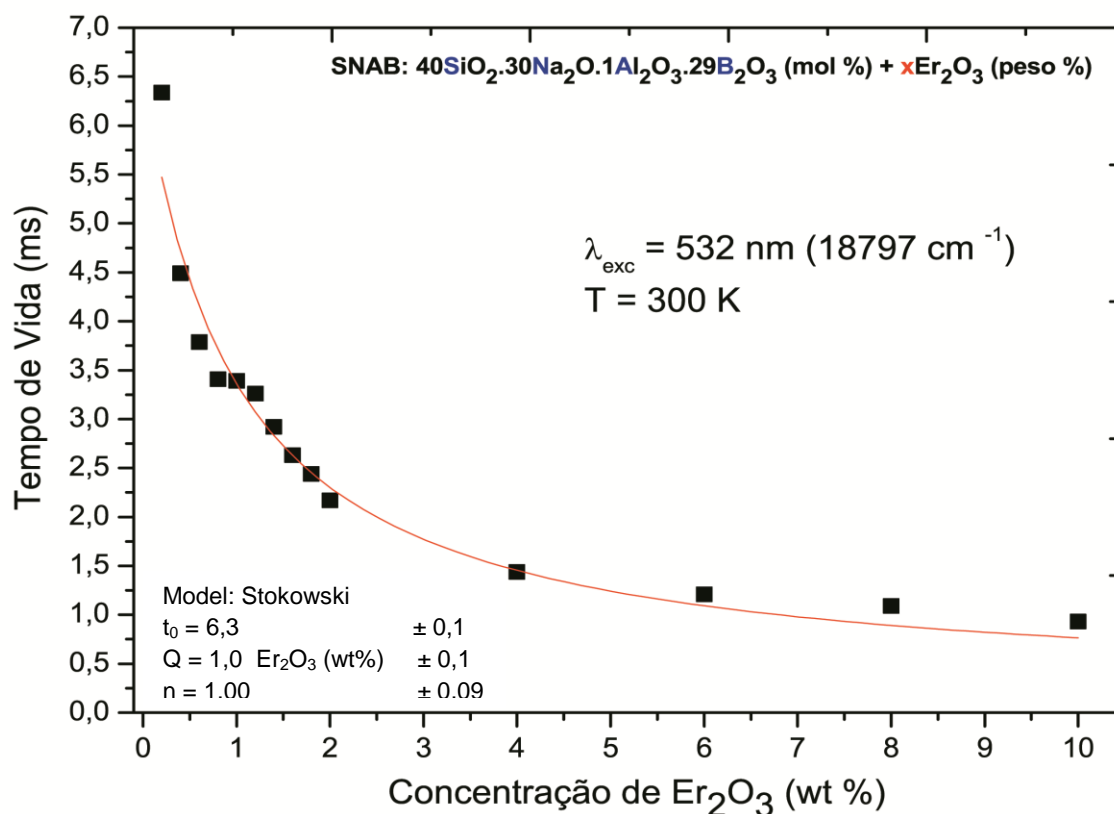


Figura 5.38. Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na Matriz Vítrea **SNAB** usando a linha de excitação 532 nm (18797 cm^{-1}) de um laser de diodo.

De acordo com os resultados de Q , a matriz **PANK** é aquela que pode ser dopada com maiores concentrações sem que o tempo de vida seja reduzido pela metade. Os valores de n são: 1,03; 1,30; 1,14 e 1,00 para as Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, respectivamente e, de acordo com o modelo de STOKOWSKI [STOKOWSKI et al., 1993], o decréscimo do tempo de vida para uma mesma concentração de Er_2O_3 não é dominado pelo mecanismo da RC. A presença da hidroxila OH^- e a alta energia de fônons da matriz hospedeira podem ser responsáveis, também, pela diminuição do tempo de vida desse estado [YAN et al, 2005; XU et al, 2003; LIU et al, 2003]. Para o radical OH^- são verificadas frequências vibracionais que ocorrem tipicamente em torno de 2770 nm. A energia de transição $^4I_{13/2}$ para $^4I_{15/2}$ (1534 nm; 6519 cm^{-1}), do íon de Er^{3+} corresponde à do segundo harmônico de vibração da hidroxila. Segundo a literatura, esse radical é considerado uma das principais fontes de “quenching” nos vidros dopados com íons Terras Raras [PETER et al, 1998; YONG et al, 2012; AMARNATH et al, 2011].

O processo de migração de energia de um íon Er^{3+} no estado $^4I_{13/2}$ (excitado) para um íon no estado fundamental $^4I_{15/2}$, seguido por “quenching” em um OH^- , é apresentado na Figura 5.39.

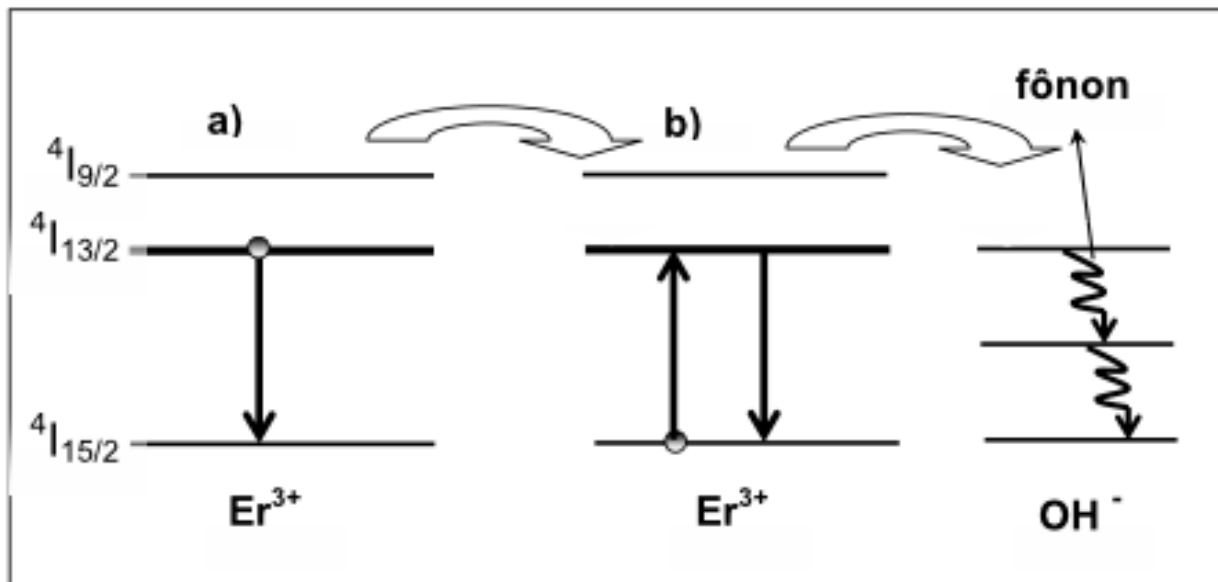


Figura 5.39. Migração de energia de um íon Er^{3+} no estado $^4I_{13/2}$ (excitado) para um íon no estado fundamental $^4I_{15/2}$, seguido por “quenching” em um OH^- [PETER et al, 1998].

De acordo com a Figura 5.39, observa-se que o íon Er^{3+} em a) sofre uma transição para o nível fundamental e emite um fóton que é absorvido por outro íon Er^{3+} ; em b) onde é excitado para o nível $^4I_{13/2}$ e, a seguir sofre uma transição e emite um fóton que é absorvido por um radical OH^- e, como resultado, apenas 2 fônons são necessários para ocorrer a transição não-radiativa [PETER et al, 1998].

As propriedades de emissão como: eficiência quântica e taxa de decaimento não-radiativo são influenciadas pela máxima energia de fônons de um material hospedeiro. A energia de fônon para o vidro fosfato é 1300 cm^{-1} (7692 nm), já para o vidro silicato é 1060 cm^{-1} (9434 nm) [JLASSI et al, 2010; LOSQ et al, 2012]. Portanto, para os vidros fosfatos, a transição do estado $^4I_{13/2}$ para o $^4I_{15/2}$, com energia 6519 cm^{-1} (1534 nm) seriam necessários 5 fônons e, para os vidros silicatos, 6 fônons [JLASSI et al, 2010; LOSQ et al, 2012].

Na Figura 5.40 é mostrado a diminuição da população do estado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , causando a redução do seu tempo de vida, pelo processo de relaxação multifônons.

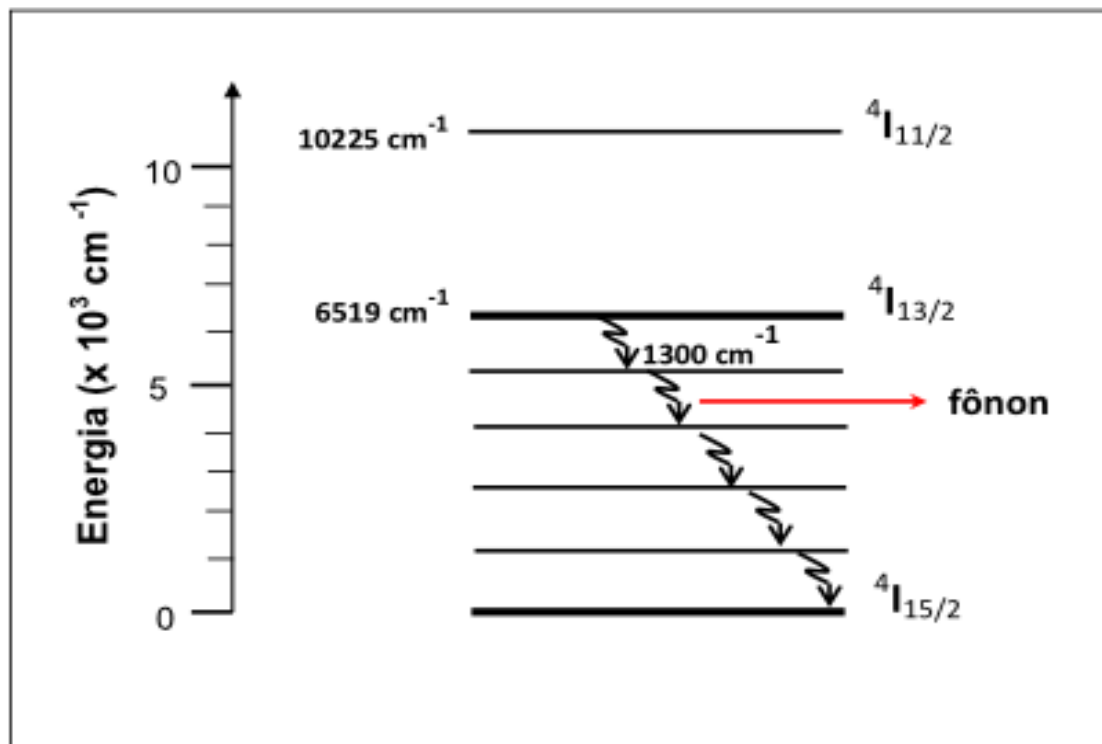


Figura 5.40. Diagrama do processo de relaxação multifonons que reduz a população do nível “metaestável” $4I_{13/2}$ do Er^{3+} [SANTOS, 2006].

A partir dos espectros de absorção óptica (AO) de todas as matrizes dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 , mostrados na seção 5.2.1, verificou-se que a densidade de hidroxila não variou significativamente com a concentração. Segundo a literatura, os modos vibracionais não se alteram em função da concentração crescente de Er^{3+} [SERQUEIRA, 2010; SANTOS, 2006]. Isto evidencia que a hidroxila e a energia máxima de fônons da rede não influenciam na queda do tempo de vida em função da concentração de íons Er^{3+} . Verificou-se, também, a partir do modelo de STOKOWSKI (1993) que o decréscimo do tempo de vida para uma mesma concentração de íons Er^{3+} , inseridos nas diferentes matrizes vítreas, não é dominado pelo mecanismo da Relaxação Cruzada (RC).

5.3. Análise de Judd-Ofelt (JO)

A teoria de Judd-Ofelt tem sido utilizada para verificar se o sistema vítreo pode ser um hospedeiro adequado para aplicação em dispositivos ópticos (lasers, amplificadores ópticos) em que faz-se uma análise dos parâmetros espectroscópicos dos íons Terras Raras (TR) em diferentes Matrizes Vítreas. Em geral, as propriedades das transições

eletrônica dos íons Terra Raras (TR) podem ser melhoradas a partir do desenvolvimento de novos materiais à base de vidros óxidos. Isto devido algumas características do material hospedeiro, como a energia máxima de fônon e índice de refração influenciar nos parâmetros espectroscópicos dos íons TR como: absorção/emissão e decaimento da luminescência e, portanto, na eficiência quântica do sistema. Assim, a escolha da Matriz Vítreas hospedeira apropriada é imprescindível para o bom desempenho do dispositivo óptico [CHOI et. al., 2005; SHARMA et al, 2007; DU et al, 2005; AMJAD et al, 2012; PRADEESH et al, 2008; DESIRENA et al, 2006].

5.3.1. Densidade de íons por cm^3

Para a análise de Judd-Ofelt é essencial determinar a concentração de íons N (íons/ cm^3) inseridos nas Matrizes Vítreas e índice de refração (n). Este último já foi calculado pelo método do ângulo de Brewster, mostrado na seção 5.2.3. Para o cálculo da concentração N, primeiramente, deve-se calcular a densidade ρ (em g/cm^3) dessas matrizes dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 a partir do princípio de Arquimedes, mostrado na seção 3.4 [SILVA, 2010; SOUZA, 2009; SERQUEIRA, 2005].

Os valores das densidades e concentrações das Matrizes Vítreas dopadas, estão apresentadas nas Tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente.

Tabela 5.8. Densidade das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 .



MATRIZ	Er_2O_3 (PESO%) →	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
PAN	DENSIDADE (g/cm^3) 	2,45	2,46	2,48	2,48	2,49	2,50	2,52	2,56	2,59	2,61	2,66	2,67	2,70	2,91
PANK		2,41	2,42	2,44	2,46	2,47	2,49	2,50	2,52	2,54	2,58	2,68	2,70	2,78	2,88
PANB		2,83	2,85	2,86	2,87	2,88	2,89	2,91	2,92	2,92	2,93	2,93	2,97	2,98	3,12
SNAB		2,41	2,43	2,43	2,44	2,45	2,47	2,47	2,50	2,51	2,51	2,53	2,56	2,58	2,63

Tabela 5.9. Concentração de íons Er^{3+} (íons/ cm^3) inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**.

MATRIZ	Er_2O_3 (PESO%) \rightarrow		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
PAN	CONCENTRAÇÃO ($\times 10^{20}$ íons/ cm^3)		0,15	0,31	0,47	0,62	0,78	0,93	1,10	1,27	1,44	1,61	3,22	4,76	6,78	7,72
PANK			0,15	0,30	0,46	0,62	0,77	0,93	1,09	1,25	1,41	1,59	3,24	4,82	6,47	8,24
PANB			0,18	0,36	0,54	0,72	0,90	1,08	1,26	1,45	1,63	1,81	3,55	5,29	6,95	8,94
SNAB			0,15	0,30	0,46	0,61	0,77	0,92	1,08	1,24	1,39	1,55	3,07	4,57	6,00	7,54

De acordo com as tabelas 5.8 e 5.9, verifica-se que os valores das densidades e das concentrações de íons Er^{3+} das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** crescem com o aumento da concentração de Er_2O_3 . Esses valores serão utilizados na teoria de Judd-Ofelt para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} .

5.3.2. Parâmetros de Intensidade Judd-Ofelt (Ω_λ)

A partir dos espectros de absorção óptica (AO) das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 , pode-se calcular os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω_λ). Estes podem ser utilizados para prever os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} inseridos nas diferentes Matrizes Vítreas como: probabilidade de emissão espontânea $A(J, J')$; tempo de vida radiativo ζ_{rad} ; razão de ramificação $\beta(J, J')$, secção de emissão estimulada $\sigma_E(J, J')$ e eficiência quântica η . Os valores encontrados destes parâmetros, podem determinar se um material hospedeiro de íons TR é favorável para aplicações em dispositivos ópticos [JUDD, 1962; OFELT, 1962; LUO, 2009]. Para tais cálculos, foi utilizado um software desenvolvido no LNMIS/UFU em que aplica-se o método dos mínimos quadrados, dado pela equação 2.138, e, assim, obtém-se os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω_λ , $\lambda = 2, 4$ e 6).

As tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, mostram os resultados dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω_λ) das matrizes vítreas dopadas com Er_2O_3 .

Tabela 5.10. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítea **PAN**.

PAN	Er_2O_3 (PESO%) \rightarrow	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	4,37	3,95	3,93	3,62	3,52	3,41	3,33	3,24	3,22	2,86	2,49	2,28	1,91	1,82
	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,59	0,58	0,58	0,57	0,56	0,51	0,50	0,50	0,48	0,48	0,42	0,42	0,40	0,37
	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,71	0,69	0,68	0,71	0,68	0,69	0,67	0,66	0,65	0,66	0,67	0,68	0,66	0,65
	Ω_4/Ω_6	0,83	0,84	0,85	0,80	0,82	0,74	0,75	0,76	0,74	0,73	0,63	0,61	0,61	0,57
	Desvio padrão $\times 10^{-21}$	4,94	5,61	4,11	5,16	3,93	4,16	5,02	5,05	4,68	4,82	4,61	4,61	3,96	3,83

Tabela 5.11. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítea **PANK**.

PANK	Er_2O_3 (PESO%) \rightarrow	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	4,11	3,75	3,59	3,46	3,32	3,29	3,04	2,92	2,88	2,65	2,11	2,04	1,88	1,66
	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,57	0,56	0,55	0,50	0,48	0,47	0,43	0,33	0,32	0,31	0,27	0,16	0,16	0,15
	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,70	0,68	0,65	0,66	0,65	0,64	0,65	0,63	0,62	0,63	0,61	0,64	0,61	0,59
	Ω_4/Ω_6	0,81	0,82	0,85	0,76	0,74	0,73	0,66	0,52	0,52	0,49	0,44	0,25	0,26	0,25
	Desvio padrão $\times 10^{-21}$	4,67	1,81	2,05	2,17	2,24	1,81	1,71	2,52	2,24	2,41	2,30	2,23	2,14	1,96

Tabela 5.12. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítea **PANB**.

PANB	Er_2O_3 (PESO%) \rightarrow	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	4,13	3,96	3,91	3,87	3,68	3,54	3,34	3,26	2,96	2,74	2,45	2,24	2,05	1,75
	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,70	0,69	0,69	0,68	0,67	0,65	0,65	0,64	0,64	0,64	0,63	0,63	0,62	0,59
	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,72	0,73	0,71	0,72	0,73	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,73	0,72	0,723
	Ω_4/Ω_6	0,97	0,95	0,96	0,94	0,92	0,91	0,90	0,90	0,89	0,88	0,87	0,87	0,86	0,82
	Desvio padrão $\times 10^{-21}$	4,92	4,32	2,76	2,87	2,89	2,87	3,31	3,05	3,31	5,03	4,92	4,70	4,35	3,77

Tabela 5.13. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} na Matriz Vítea **SNAB**.

SNAB	Er_2O_3 (PESO%) \rightarrow	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	1,71	1,59	1,28	1,06	0,99	0,96	0,92	0,89	0,88	0,86	0,74	0,73	0,67	0,60
	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,66	0,65	0,64	0,55	0,52	0,51	0,49	0,48	0,46	0,44	0,42	0,41	0,40	0,40
	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0,80	0,82	0,80	0,81	0,78	0,79	0,80	0,76	0,77	0,76	0,77	0,78	0,76	0,76
	Ω_4/Ω_6	0,82	0,79	0,80	0,68	0,67	0,65	0,61	0,63	0,60	0,58	0,55	0,53	0,53	0,53
	Desvio padrão $\times 10^{-21}$	1,08	48,7	64,3	93,7	1,05	1,01	1,24	1,15	1,21	1,24	1,17	1,32	1,23	1,17

A Figura 5.41 apresenta os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** em função da concentração de íons Er^{3+} .

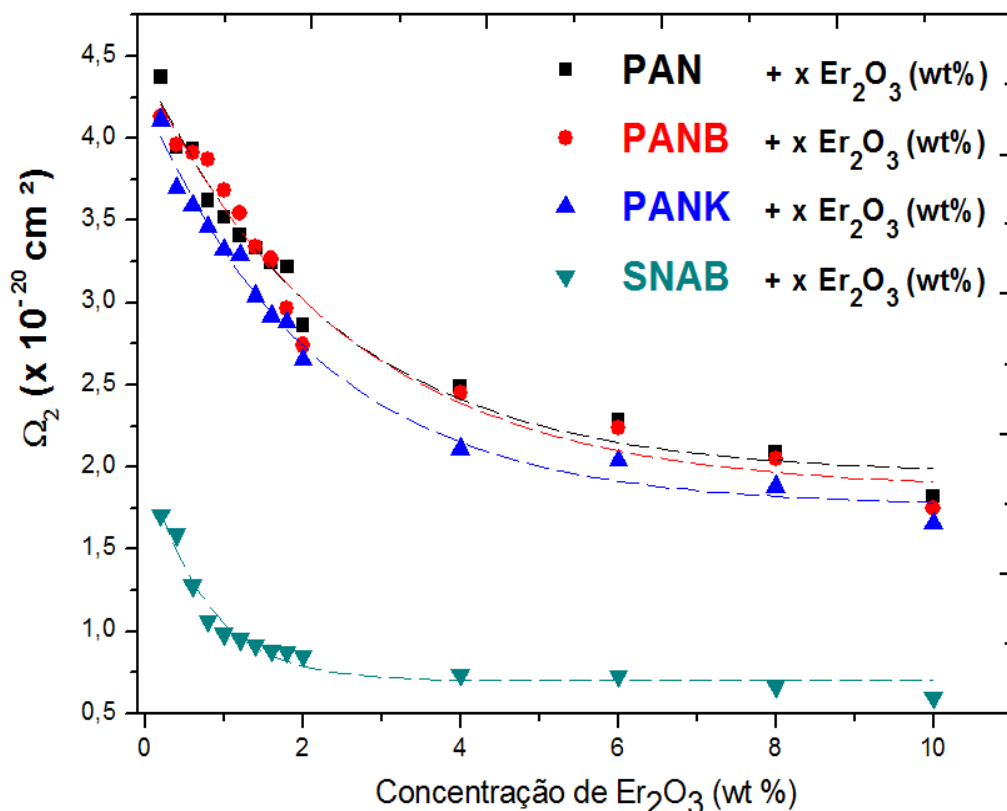


Figura 5.41. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 das Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** em função da concentração de íons Er^{3+} .

Segundo a literatura, o parâmetro Ω_2 revela a simetria do ambiente local ao redor do sítio de TR^{3+} . Quanto maior o valor deste parâmetro menor o grau de simetria em torno do íon TR [REDDY et al, 2011; KUMAR et al, 2012; CHOI et al, 2005; SILVA 2010; DESIRENA et al, 2006; SHARMA et al, 2007; SUBBALAKSHMI et al, 2003; CAPEK et al, 2004; WANG et al, 2008; CHOI et al 2005].

De acordo com os dados das Tabelas 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 e da Figura 5.41, tem-se que os valores dos parâmetros Ω_2 para todas as Matrizes Vítreas diminuem com o aumento da concentração de Er_2O_3 , dando indícios do aumento do grau de simetria em torno do íon TR. Este resultado é confirmado pelos índices de refração calculados para todas as Matrizes Vítreas dopadas, como apresentados nas Figura 5.33 e Tabela 5.7. Os vidros fosfatos **PAN**, **PANK** e **PANB** apresentam valores para Ω_2 muito próximos, indicando que são estruturas semelhantes, uma vez que todos são formados por tetraedros de P_2O_5 e são diferentes apenas pela adição dos compostos K_2O e BaO . A


simetria em torno dos íons TR na matriz **SNAB**, formada por tetraedros de SiO_2 , é maior que a dos vidros fosfatos deste trabalho, já que os valores de Ω_2 para essa matriz vítrea são menores. Estes resultados são esperados, já que os vidros fosfatos e silicato apresentam estruturas diferentes. O decréscimo do parâmetro Ω_4 , mostrado nas tabelas 5.10 a 5.13, indica que o potencial de longo alcance do campo cristalino foi influenciado pela aproximação entre os íons de Er^{3+} , devido ao aumento de sua concentração na referida matriz vítrea. Observa-se, também, que o parâmetro Ω_6 apresenta pouca variação comparado ao parâmetro Ω_4 . Isto indica uma rigidez praticamente constante para essas amostras vítreas. Outro parâmetro importante é o fator de qualidade, dado pela relação $Q_f = \Omega_4/\Omega_6$. De acordo com Jlassi [2012] e Mazurak [2010], a intensidade de emissão do íon Er^{3+} pode ser caracterizada pelo fator Q_f . Quanto menor o valor desse parâmetro, mais intensa é a luminescência correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. De acordo com as tabelas 5.11 e 5.13, observa-se que as matrizes **PANK** e **SNAB**, apresentaram os menores valores de Q_f , então, em relação a esse parâmetro, são fortes candidatas para aplicação em dispositivos ópticos.

5.3.3. Taxa de transição radiativa $A(J,J')$

Para determinar a taxa de transição radiativa $A(J,J')$ utiliza-se a equação 2.109, onde J é o número quântico do estado emissor, ν é o número de onda (em cm^{-1}) e U^λ o operador tensor dos elementos de matriz reduzidos das transições envolvidas, já calculados por Carnall [1968]. Os elementos de matriz não variam muito com o meio hospedeiro devido à blindagem dos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ sobre o orbital $4f$, onde estão os elétrons ativos [Kumar et al, 2012; Pradeesh et al, 2008]. A partir dos resultados das taxas de transição radiativas $A(J,J')$, pode-se calcular o tempo de vida radiativo ζ_{rad} , dado pela equação 2.114.

As Tabelas 5.14 e 5.15 mostram os valores da taxa de transição $A(J,J')$ e do tempo de vida radiativo ζ_{rad} , respectivamente, em função da concentração de íons de Er^{3+} , inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**, em que observa-se uma pequena variação desses parâmetros.

Tabela 5.14. Taxa de transição total $A(J,J')$ do nível $^4I_{13/2}$ para as Matrizes Vítreas **PANB**, **PANK**, **PAN** e **SNAB** dopadas com concentrações crescente de Er_2O_3 .

MATRIZ	Er_2O_3 (PESO%) →	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
PAN	$A(J,J')$ (s^{-1}) 	99	96	98	100	99	98	94	95	94	96	96	94	92	98
PANK		100	98	99	97	98	97	96	95	96	95	98	100	98	98
PANB		99	101	98	97	98	94	97	97	97	96	96	98	98	96
SNAB		95	95	99	97	97	97	95	98	97	94	95	97	96	97

5.3.4. Tempo de vida da luminescência (ζ_{exp}) e Eficiência Quântica (η)

Os tempos de vida radiativo ζ_{rad} , experimental ζ_{exp} do estado $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} e eficiência quântica η , estão mostrados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Eficiência quântica η (%), tempos de vida teórico (ζ_{rad}) e experimental (ζ_{exp}) do nível $^4I_{13/2}$ para as Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANb** e **SNAB** dopadas com concentrações crescente de Er_2O_3 .

Er_2O_3 (wt%)	PAN			PANK			PANB			SNAB		
	ζ_{rad} (ms)	ζ_{exp} (ms)	η (%)	ζ_{rad} (ms)	ζ_{exp} (ms)	η (%)	ζ_{rad} (ms)	ζ_{exp} (ms)	η (%)	ζ_{rad} (ms)	ζ_{exp} (ms)	η (%)
0,2	10,09	5,54	54,9	9,94	8,75	88,0	10,06	6,33	62,9	10,46	6,34	60,6
0,4	10,36	5,08	49,0	10,13	8,71	86,0	9,82	5,81	59,2	10,45	4,49	43,0
0,6	10,12	4,29	42,4	10,04	8,15	81,2	10,13	5,17	51,0	10,02	3,79	37,8
0,8	9,99	4,13	41,3	10,21	7,89	77,3	10,23	4,72	46,1	10,24	3,41	33,3
1,0	10,04	3,41	34,0	10,17	7,37	72,5	10,15	4,49	44,2	10,22	3,39	33,2
1,2	10,15	3,35	33,0	10,29	6,95	67,5	10,59	4,12	38,9	10,21	3,26	31,9
1,4	10,55	3,28	31,1	10,32	6,73	65,2	10,22	3,83	37,5	10,45	2,92	27,9
1,6	10,47	3,13	29,9	10,45	5,99	57,3	10,3	3,33	32,3	10,17	2,63	25,9
1,8	10,52	2,85	27,1	10,41	5,68	54,6	10,21	3,16	31,0	10,28	2,44	23,7
2,0	10,36	2,22	21,4	10,43	5,02	48,1	10,36	3,01	29,1	10,53	2,17	20,6
4,0	10,37	1,66	16,0	10,15	3,43	33,8	10,41	1,82	17,5	10,42	1,44	13,8
6,0	10,62	1,11	10,5	9,99	2,48	24,8	10,18	1,26	12,4	10,25	1,21	11,8
8,0	10,81	0,89	8,2	10,11	2,03	20,1	10,28	0,97	9,4	10,38	1,09	10,5
10,0	10,11	0,66	6,5	10,16	1,33	13,1	10,33	0,79	7,6	10,26	0,93	9,1

Pode-se observar na Tabela 5.15 e na Figura 5.34 que o tempo de vida experimental para a matriz **PANK** é maior em todas as concentrações, mas para todas as matrizes, o tempo de vida experimental diminui com o aumento da concentração de íons de Er^{3+} . Como já descrito na seção 5.2.4, à medida que a concentração de íons aumenta

em uma Matriz Vítrea, diminui a distância entre os mesmos e, como consequência, aumenta a probabilidade de interação íon-íon, chamada de “Relaxação Cruzada” (RC) e consequentemente aumentam as transições não-radiativas e diminuem as radiativas. Além disso, a existência da hidroxila OH^- e a energia máxima de fônon da Matriz Vítrea são, também, responsáveis pelo aumento da probabilidade de ocorrer transições não-radiativas, já que o processo de RC para uma mesma concentração de íons Er^{3+} não é processo dominante, como explicado anteriormente [PRADEESH et al, 2008; DESIRENA et al, 2006; REDDY et al, 2012; KUMAR et al, 2012; CHOI et al, 2005; YANG et al, 2004; REDDY et al, 2011].

A eficiência quântica (η) é dada pela razão entre o tempo de vida experimental (ζ_{exp}) e o radiativo (ζ_{rad}), como mostra a equação 2.118, em que, para o primeiro, são considerados os processos radiativos e não-radiativos e, já para o segundo, apenas os processos radiativos. Portanto, é importante que os processos que causam transições não-radiativas sejam diminuídos, para obter uma alta eficiência quântica [MOORTHY et al, 2007].

A Figura 5.42 mostra a dependência da eficiência quântica em função da concentração de íons Er^{3+} inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB**. Os dados da tabela 5.15 indicaram que o tempo de vida radiativo (ζ_{rad}) não variou significativamente em função da concentração de Er_2O_3 . Assim, a eficiência quântica (η) deve variar, praticamente, em função do tempo de vida experimental (ζ_{exp}). Os resultados mostraram que o aumento da concentração desses íons, aumenta a probabilidade de interações íon-íon, como o processo de relaxação cruzada, que favorece transições não radiativas, diminuindo o tempo de vida e, consequentemente, a eficiência quântica. Mas esse processo, de acordo com o modelo de STOKOWSKI [STOKOWSKI et. al., 1993], não é dominante para uma mesma concentração de íons Er^{3+} , em que a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e a hidroxila OH^- e, a energia máxima de fônons da rede são responsáveis, também, pela diminuição do tempo de vida do estado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} . É possível verificar, também, que a matriz **PANK** apresentou maior eficiência quântica para todas as concentrações, em que a concentração de 0,2 % em peso de Er_2O_3 , foi a que apresenta a maior eficiência quântica (88 %). Esse resultado indica que as transições não-radiativas para essa Matriz Vítrea são menores em relação às outras amostras vítreas estudadas nesta pesquisa.

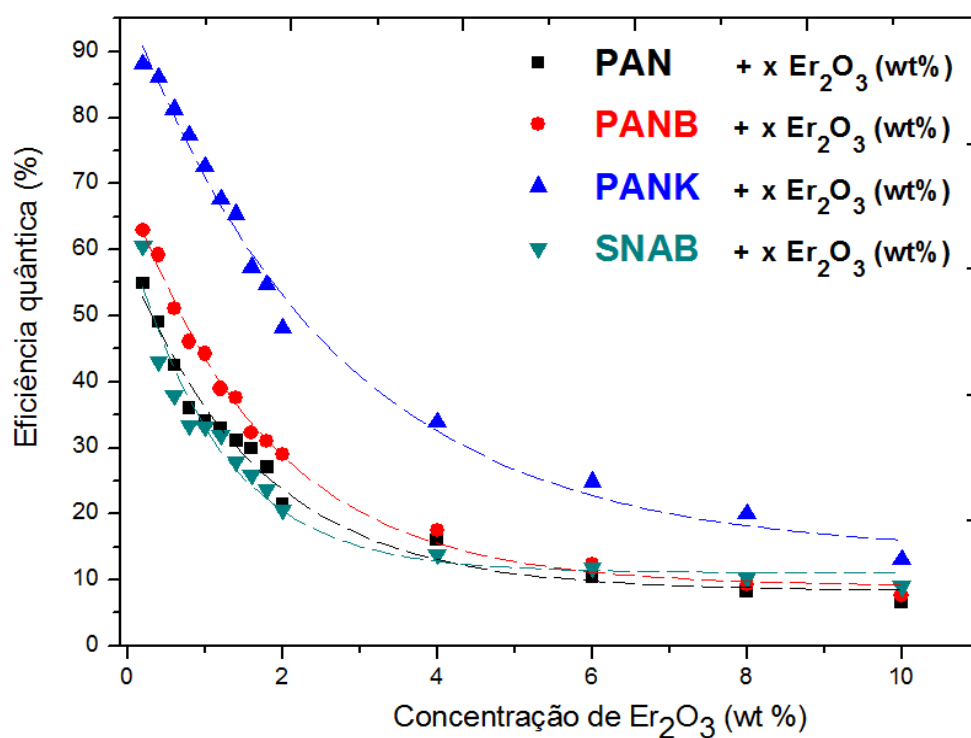


Figura 5.42. Eficiência quântica η (%) do nível $^4I_{13/2}$ para as Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** em função da concentrações de íons Er^{3+} .

Capítulo 6

6. Conclusões

6.1. Conclusões Finais

Neste trabalho, as Matrizes Vítreas **PAN**, **PANK**, **PANB** e **SNAB** não dopadas e dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 foram sintetizadas pelo método de fusão. Essas matrizes vítreas foram caracterizadas térmica e opticamente a partir das seguintes técnicas experimentais: Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Espectroscopia Raman (ER), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), bem como determinados o Índice de Refração (n), a densidade (ρ_A) e a concentração (íons/ cm^3) de érbio (N). Isto, para obter uma Matriz Vítreas com boa estabilidade térmica e, também, boas qualidades ópticas como: transparência na região das janelas ópticas, índice de refração relativamente alto e baixa energia de fônons da rede, visando aplicações em fibras ópticas e amplificadores ópticos. Este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira foram realizados: a fusão, polimento óptico e, em seguida, análises térmicas e ópticas das matrizes não dopadas. Na segunda etapa foram realizados: a fusão, polimento óptico, análises das propriedades ópticas das matrizes dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 e dos parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} inseridos nessas Matrizes Vítreas, utilizando a teoria de Judd-Ofelt.

Na primeira etapa, foram realizadas análises das propriedades térmicas, por Análise Térmica Diferencial (DTA) das Matrizes Vítreas não dopadas. Os resultados indicaram que a adição dos compostos K_2O e BaO na matriz **PAN**, resultando nas matrizes **PANK** e **PANB**, respectivamente, contribuíram para diminuir e aumentar, respectivamente, os parâmetros GS. Apesar dos parâmetros GS, dado pela diferença $T_x - T_G$, apresentarem valores em torno de $30\text{ }^\circ\text{C}$, as temperaturas de cristalização, para todas as Matrizes Vítreas não são bem definidas, indicando elevada estabilidade à cristalização. Os espectros de absorção óptica (AO) indicaram que as Matrizes Vítreas não dopadas são possíveis candidatas para a fabricação de fibras ópticas, pois são transparentes entre 400 e 2750 nm, uma vez que essa região compreende a faixa espectral das janelas ópticas e onde ocorrem as principais transições eletrônicas

permitidas de absorção e emissão de íons Er^{3+} [NASCIMENTO 2005]. A adição dos compostos K_2O e BaO contribuíram para diminuir a densidade de hidroxila OH^- (um dos responsáveis pelo decréscimo do tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+}) das Matrizes Vítreas resultantes, em que a matriz **PANK** apresentou a menor densidade de hidroxila. Os espectros Raman comprovaram que o processo de relaxação multifônons (que contribui para o aumento das transições não-radiativas) é favorável para todas as Matrizes Vítreas, pois a diferença de energia referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (6519 cm^{-1}) do íon Er^{3+} corresponde a um múltiplo inteiro dos modos vibracionais dessas matrizes, em que, para os vidros à base de P_2O_5 são necessários 5 fônons para ocorrer o processo de relaxação multifônons e, para a matriz SNAB, 6 fônons. Os índices de refração foram calculados utilizando o método do ângulo de Brewster. A partir desses cálculos, verificou-se que a adição dos compostos K_2O e BaO contribuíram para aumentar o índice de refração das matrizes resultantes, indicando uma mudança estrutural. A matriz **SNAB** apresentou índice de refração relativamente maior. Esse valor aproxima-se do índice de refração do quartzo [HLUBINA et. al., 2007], o que já era esperado, pois ambos são formados por tetraedros de silício.

Na segunda etapa, os espectros de AO das matrizes dopadas, mostraram que os íons Er^{3+} não mudam a densidade de hidroxila nos referidos materiais. Já, os espectros Raman mostraram que o processo de relaxação multifônons é favorável para as Matrizes Vítreas SNAB e aquelas à base de P_2O_5 com emissão de 6 e 5 fônons, respectivamente. A literatura mostra que a concentração de Er_2O_3 não altera as posições dos modos vibracionais [SANTOS 2006; SERQUEIRA 2010]. Isto comprova que a hidroxila e a energia máxima de fônons da rede não influenciam na queda do tempo de vida em função da concentração de íons Er^{3+} . O modelo de STOKOWSKI (1993) mostrou que o processo de relaxação cruzada não é dominante para a mesma concentração de Er_2O_3 . Os espectros de PL, referentes à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, correspondente à região espectral em torno de 1535 nm, mostraram que a largura à meia altura da banda de emissão aumenta com o aumento da concentração de Er_2O_3 . Esse resultado é bastante relevante, já que quanto maior essa largura, mais canais podem ser transmitidos pela fibra óptica simultaneamente. Utilizando o mesmo método da primeira etapa, foram calculados os índices de refração das Matrizes Vítreas dopadas, em que verificou-se um aumento em função da concentração de Er_2O_3 . Isso comprova uma mudança estrutural com a adição dos íons Er^{3+} nessas Matrizes Vítreas. A matriz **SNAB** foi a que apresentou índices de refração relativamente maiores para todas as concentrações e, entre as Matrizes Vítreas

à base de P_2O_5 , a matriz **PANK**, apresentou na maioria das concentrações, os maiores índices de refração. Segundo a literatura, um índice de refração relativamente alto resulta em altas taxas de transição e, conseqüentemente, uma maior eficiência quântica [DESIRENA et al, 2006; CAMARGO, 2003].

A partir da técnica de Fotoluminescência de Resolução Temporal (PLRT), foram calculados os tempos de vida experimental do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} inseridos nas Matrizes Vítreas. Os resultados mostraram que a matriz **PANK** apresentou os maiores valores para todas as concentrações de Er_2O_3 , quando comparada com as outras Matrizes Vítreas. Isto dá indícios que os processos não-radiativos para essa Matriz Vítreas são menores, comprovando os resultados observados pelos espectros de Absorção Óptica (AO) das amostras sem dopagem. Porém, para todas as amostras, o tempo de vida experimental diminui com o aumento da concentração de Er_2O_3 . Isto comprova o aumento de transições não-radiativas, cujas causas podem estar relacionadas com a interação íon-íon, podendo essas interações serem do tipo relaxação cruzada (RC), associada à transferência de energia entre íons Er^{3+} vizinhos.

Por meio dos espectros de AO das Matrizes Vítreas dopadas foi possível calcular os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt Ω'_λ . Estes foram utilizados para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons Er^{3+} inseridos nas Matrizes Vítreas. Verificou-se que o parâmetro Ω_2 diminuiu com o aumento da concentração de Er_2O_3 , indicando que uma grande quantidade desses íons TR provocaram um aumento da simetria em torno do íon TR das Matrizes Vítreas hospedeiras. A partir dos resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω'_λ , calculou-se eficiência quântica das Matrizes Vítreas dopadas. Os resultados mostraram que a **PANK** apresentou maior eficiência quântica para todas as concentrações de íons Er^{3+} quando comparada às outras Matrizes Vítreas, em que a concentração de Er_2O_3 com maior eficiência quântica, foi a de 0,2 % em peso.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a matriz **PANK** é a mais promissora para aplicação em amplificadores ópticos, pois, além de apresentar boas propriedades térmicas e ópticas, apresentou os maiores tempo de vida experimental (ζ_{exp}) e eficiência quântica (η), quando comparados às outras Matrizes Vítreas. De acordo com o modelo de STOKOWSKI (1993), a concentração de “quenching”, cujo tempo de vida decresce pela metade para essa Matriz Vítreas, é de $2,6 \cdot 10^{20}$ íons/cm³, podendo, assim, receber uma maior quantidade de íons de Er^{3+} em relação às outras Matrizes Vítreas. Visando uma possível aplicação em fibras e amplificadores ópticos, as concentrações mais indicadas para obter uma elevada

eficiência quântica seriam entre $1,4 \cdot 10^{20}$ à $0,6 \cdot 10^{20}$ íons/cm³, com eficiência de 65 à 81 %, respectivamente, já que concentrações muito baixas resultariam em uma pequena quantidade de agentes absorvedores/emissores. Para a confecção da casca da fibra óptica, a matriz **PAN** seria a mais indicada, como mostra a figura 6.1, já que apresentou índice de refração menor que o núcleo e, também, boas propriedades térmicas e ópticas de acordo com as caracterizações realizadas. Acredita-se que esses resultados possam despertar grande interesse na pesquisa na área das telecomunicações, baseada no transporte eficiente da informação.

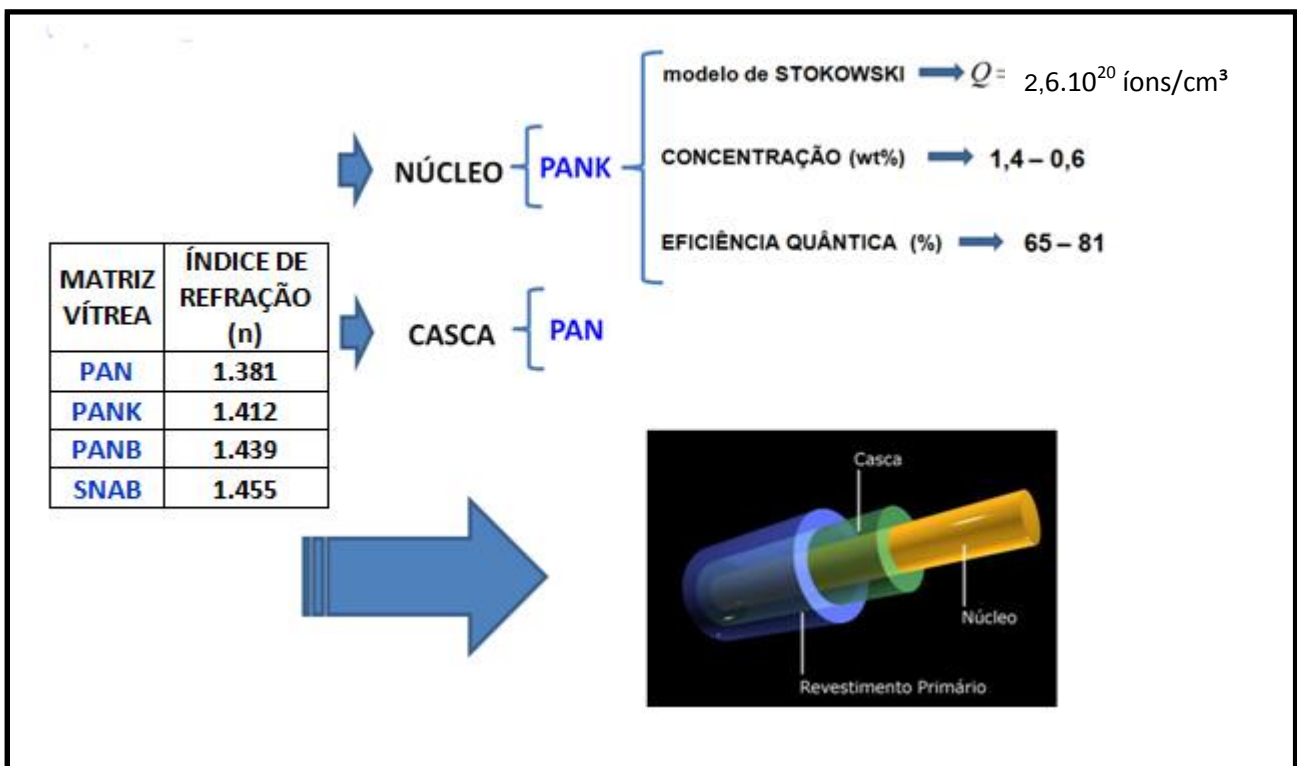


Figura 6.1. Eficiência quântica η (%) do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , concentração (wt%) de Er_2O_3 , concentração de “quenching” (Q) para a Matriz Vítrea **PANK** e índice de refração das Matrizes Vítreas **PAN, PANK, PANB e SNAB**.

6.2. Trabalhos Futuros

- ✓ Refazer a síntese das amostras vítreas em um forno com atmosfera controlada, visando diminuir a quantidade de hidroxila, presentes no ambiente vítreo e, conseqüentemente, aumentar a luminescência dos íons de Er^{3+} bem como o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$.
- ✓ Realizar tratamento térmico na temperatura de cristalização das matrizes vítreas e a partir das medidas de DRX, confirmar a estabilidade térmica.
- ✓ Obter os termogramas das Matrizes Vítreas dopadas a partir da técnica de DTA, visando investigar alterações nas propriedades térmicas.

6.3. Referências Bibliográficas

ALVES, O. L., Gimenez, I. F., Mazali, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola 2 (2001) 9-20.

AMARNATH, S. SURENDRA, K. PRADEESH, C.J. OTTON, G, VIJAYA. Journal of Alloys and Compounds. 509, 4047-4052, (2011).

AMJAD R., SAHAR M.R., GHOSHAL S.K., DOUSTI M.R., RIAZ S., TAHIR B.A. Enhanced infrared to visible upconversion emission in Er^{3+} doped phosphate glass: Role of silver nanoparticles. Journal of Luminescence 132 (2012) 2714-2718.

ANDRADE, A. Aplicações das Técnicas de Lentes Térmicas e Z-SCAN ao Estudo de Sólidos Dopados. 2002. 153 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física. Universidade de São Paulo, São Carlos.

ARAUJO, P.A.T. Estudo dos efeitos de muitos corpos nas transições ópticas de nanotubos de carbon através de espectroscopia Raman ressonante, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

BARBERO, A. Modelamento de Amplificadores Ópticos Dopados com Érbio Usando Elementos Finitos. 200. 222f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia elétrica e de computação, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BERGO P., REIS S.T., PONTUSCHKA W.M., PRISON J.M., MOTTA C.C. Dielectric properties and structural features of barium-iron phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 336 (2004) 159-164.

BERNUSSI A.A. Espalhamento Raman de Moléculas de Cl_2 , Br_2 e I_2 Adsorvidas em Grafite Pirolítico, KBr e Quartzo. 1984. 74 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BHADESHIA H.K.D.H. Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis. University of Cambridge, Material Science and Metallurgy. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf>>.

BILLIR G., OZEN G., TATAR D., OVEÇOGLU M.L. Judd-Ofelt analysis and near infrared emission properties of the Er^{3+} ions in tellurite glasses containing WO_3 and Cdo, Optics Communications 284 (2011) 863-868.

BINGHAM P.A., HAND R.J., HANNANT O.M., FORDER S.D., KILCOYNE S.H. Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 1526–1538.

BJARKLIV, A. Optical Amplifiers Design and System Applications Artech House, Boston-London, 1993.

BOCZAR, O. Estudo de Amplificadores Ópticos a Fibra Dopada com Érbio para Aplicação em Sistemas WDM. 1998. 117 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia elétrica e de computação, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BRANDÃO M.J.S. Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} , Dissertação (Mestrado em Física), 2003. 82 f. Departamento de Física da Universidade Federal De Pernambuco, Recife.

CAMARGO A.S.S. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} , 2003. 193 f. Tese (Doutorado em ciências), Instituto de Física de São Carlos, São Carlos.

CAMPOS, K. Caracterização Óptica e Estrutural de Filmes Automontados de Poma/PPV. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

CAPEK P., MIKA M., OSWALD J., TRESNAKOVA P., SALAVCOVA L., KOLEK O., SCHROFEL J., SPIRKOVA J. Effect of divalent cations on properties of Er^{3+} doped silicate glasses. Optical Materials 27 (2004) 331-336.

CAPOBIANCO J.A., PREVOST G., PROULX P.P., KABRO P., BETTINELLI M. Upconversion properties of Er^{3+} doped lead silicate glasses Optical Materials 6 (1996) 175-184.

CARMO A.P. Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com ions terras-raras e nanopartículas de ouro, 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.

CARNALL, W. T.; Fields, P. R.; Wybourne, B.G. "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution.I." J. Chem. Phys. 42, 1965, 3797.

CASSANJES F.C. Vidros a base de óxidos de telúrio para dispositivos fotônicos, Tese (Doutorado em Química), 2003. 221 f. Instituto de Química de Araraquara, Araraquara.

CELIKEL O., DURAK M., SAMADOV F. Determination of attenuation coefficients of single mode optical fiber standards to be used in OTDR calibrations. Optics & Laser Technology 37 (2005) 420–426.

CHANGWEN W., LING L. Properties and Structure of Nitrogen-doped Phosphate Glasses Journal of Non-Crystalline Solids 112 (1989) 296-301.

CHAVES D.R., DELBEN J.R.J., COELHO M.B., Vidros de fluoreto dopados com óxido de praseodímio, Congresso Brasileiro e Ciências dos Materiais, 2006.

- CHEN H., LIU Y. H., ZHOU Y. F., JIANG Z. H. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped tellurite glass for 1,55 μm optical amplifier. *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 286-290.
- CHEN, D., YU, Y., HUANG, P., WENG, F., LIN, H., WANG, Y., *Appl. Phys. Lett.* (2009) 041909.
- CHENG J., XIAO Z., YANG K., WU H. Viscosity, fragility and structure of $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses of increasing Al/Si ratio. *Ceramis International* (2012)
- CHIANG Y.J., HSIAO C.S., WANG L. Optimization of erbium-doped fiber MOPA laser. *Optics Communications* 283 (2010) 1055–1058
- CHIASERA A., C. Armellini, S.N.B. Bhaktha, A. Chiappinni, Y. Jestin, M. Ferrari. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 1176-1179 (2009).
- CHOI J., SHI F., MARGARYAN A., MARGARYAN A., VEER W. Novel alkaline-free Er^{3+} doped fluorephosphate glasses for broadand optical fiber lasers and amplifiers. *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 540–545
- CHOI J.H., MARGARYAN A., MARGARYAN A., SHI F.G. Judd-Ofelt analysis of espectroscopic properties of Nd^{3+} doped novel fluorophosphate glass. *Journal of Luminescence* 114 (2005) 167-177.
- COSTA F.B. Resolução de sobreposição de picos de cristalização, pelo método de Kurajica, caso não isotérmico, em vidros teluretos e fosfatos, 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.
- COSTA, G. Espectrometria de Lente Térmica: Teoria e Aplicações. 2005. 135 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física. Universidade de São Paulo, São Carlos.
- COURROL L.C. Estudo Quantitativo da Luminescência do Ho^{3+} em Cristais de YLF e HoLF e Análise da Dinâmica dos Processos de Transferência de Energia do Yb^{3+} para os Íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} em Cristais de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, 1994. 181 f. Tese (Doutorado em ciências na area de tecnologia nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada À Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CURRY R.J., BIRTWELL S.W., HEWAK D.W. A study of environmental effects on the attenuation of chalcohenide optical fibre, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 477-481.
- DABAS P., HARIHARAN K. Lithium rich phosphate glass: Crystallization Kinetics, structural and conduction charanteristics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 252-260.

DAI S., XIANG W., XU T., NIE Q., SHEN X. Effect of radiation trapping of the emission properties of Er^{3+} : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition in oxide glasses. *Optical Materials* 30 (2008) 1355-1360.

DANTAS, N. O. Propriedades ópticas e termoluminescentes do CaF_2 natural sob irradiação intensa, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1993.

DESIRENA H., ROSA E., KUMAR G.A., Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses, *Optical Materials* 28 (2006) 560–568.

DONALD I.W., METCALFE B.L., FONG S.K., GERRARD L.A. The influence of Fe_2O_3 and B_2O_3 additions on the thermal properties, crystallization kinetics and durability of a sodium aluminum phosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2993–3001.

DU J., CORMACK A.N. The structure of erbium sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 2263-2276.

EISBERG, Robert M.: Fundamentos da Física Moderna, Ed Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p-643.

ELLIOT, S.R. Physics of amorphous materials, Essex: Longman, 1989.

ESIN C., KABALCI I., OVEÇOGLU M.L., OZEN G. Crystallization behavior of $(1 - x)\text{TeO}_2 - x\text{BaO}$ ($x = 0,10, 0,15$ and $0,25$ in molar ratio) glasses. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1797–1800

FARIAS A.M. Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicato de calico dopados com $\text{Er}:\text{Yb}$, 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

FENG X., TANABE S., HANADA T. Spectroscopic properties of erbium-doped ultraphosphate glasses for 1500 nm amplification. *Journal of Applied physics* 89, 3560 (2001) doi: 10.1063/1.1352687.

FERNANDES, R. Síntese e Caracterização de Vidros Transparentes Contendo Metais Pesados para Aplicação em Fotônica. 2010. 43 f. Monografia (Licenciatura em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas.

GOEL A., TULYAGANOV D.U., GOEL I.K., SHAABAN E.R., FERREIRA F.M.F. Effect of BaO on the crystallization kinetics of glasses along the Diopside- Ca -Tschermad join. *Journal of Non-Crystalline* 355 (2009) 193-202.

GOLDSCHITD, Z. B. Atomic Properties (Free Atom), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. vol. I, 2. ed. Amsterdã: North Holland Publishing Company, 1978.

GONZALEZ P., SERRA J., LISTE S., CHIUSSI S., LEON B., PEREZ M. Raman spectroscopic study of bioactive sílica based glasses. Journal of Non-Cryltalline Solids 320 (2003) 92-99.

GORVENIA, C. R. E. “Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda”. Tese de Doutorado. UNICAMP (2004).

GRIFFITHS, D, J. Introduction to Quantum Mechanics. ISBN: 0131911759. Londres: Personal Education International, 2005.

GUIMARÃES, G. Amplificador e Conversos de Comprimento de Onda Híbrido TDFA/FOPA para Comunicações Ópticas. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física de Pernambuco, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. J. Non Cryst. Solids, v. 195, p. 158-164, 1996.

GUTZOW, I., Schmelzer, J. W. P., The Vitreous State, Springer-Verlag (1994). Rio de Janeiro, 1979, p-643.

HAZARIKA S., RAI S., Characteristics of Nd^{3+} ions in sol – gel derived silicate glass in presence of $\text{Al}(\text{NO}_3)$ and the $^4\text{F}_{3/2}$ para $^4\text{I}_{11/2}$ transition. Optical Materials 30 (2007) 462–467.

HLUNINA P., CIPRIAN D., KNYGLOVA L. Direct measurement of dispersion of the group refractive indices of quartz crystal by white-light spectral interferometry. Optics Communications 269 (2007) 8-13.

INADA K. A new graphical method relating to optical fiber attenuation, Optics Communications 19 (1976) 3

JAMES, P. F., Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses, J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 517-540.

JLASSI I., ELHOUCHEH H. FERID M. BARTHOU C. Judd-Ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P_2O_5 , Journal of Luminescence 130 (2010) 2394–2401.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review, v. 127, p. 750, 1962.

JURAITIS, K. R.; Domiciano, J. B.; Sano, W.; Dotto, C. T. Método de Análise Térmica Diferencial Através da Técnica de Fluxo de Calor Conhecido. Semina. 10, 271, 1989.

KOPP, F. Análise da Emissão de Conversão Ascendente de Energia do Sistema Vítreo ZBLAN: Er^{3+} em Baixa Temperatura. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

KUMAR G.A., DESIRENA H., ROSA E. Radiative and non radiative spectroscopic properties of Er^{3+} ion in tellurite glass, *Optics Communications* 260 (2006) 601–606.

KUMAR K. V., KUMAR A. S. Spectroscopic properties of Nd^{3+} doped borate glasses. *Optical Materials* 35 (2012) 12–17.

LEE H.K., LEE Y.S., BHALLA A.S., KANG H.W. The effect of K_2O in the glass-ceramics based on the $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ glasses. *Materials Letters* 60 (2006) 2457–2460

LEITE, 2005 Leite, C. F.; Tese de Doutorado: Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante. Departamento de Física. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2005.

LIANG T., CHEN Y., SU J., TZENG W., HU C., LIN Y. M, LAI Y. Optimum configuration and design of 1480 nm pumped L-band gain-flattened EDFA using conventional erbium-doped fiber. *Optics Communications* 183 2000 51–63

LIAO M., L. HU, Z. DUAN, L. ZHANG, L. WEN. *Appl. Phys. B*, 86, 83-89 (2007).

LIU, Z.; Qi, C.; Dai, S.; Jiang, Y.; Hu, L.. “Spectra And Laser Properties Of Er^{3+} , Yb^{3+} : Phosphate Glasses”. *Optical Materials* 21 (2003) 789-794.

LOURENÇO S.A., DANTAS N.O., SERQUEIRA E.O., AYTA W.E.F., ANDRADE A.A., FILADELPHO M.C., SAMPAIO J.A., BELL M.J.V., PEREIRA M.A. Eu^{3+} photoluminescence enhancement due thermal energy transfer in Eu_2O_3 -doped $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2$ glasses system. *Journal of Luminescence* 131 (2011) 850-855.

LOSQ C., NEUVILLE D.R. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chemical Geology* xxx (2012) xxx-xxx

LUO L., F. SONG, X. YU, W. WANG, C. MING, L. HAN, Y. YU, H. WU, J. TIAN. *Journal of Applied Physics*, 107, 033110 (2010).

MACHADO, F. Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS. 2010, 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MANNING S., HEIDEPRIEM H., MONRO T. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibers. *Optical Material Express* 152 (2012).

MAITI P.K., MALLIK A., BASUMAJUMDAR A., GUHA P. Influence of barium oxide on the crystallization, microstructure and mechanical properties of potassium fluorophlogopite glass-ceramics. *Ceramics International* 38 (2012) 251–258

MAZURAK Z., BODY S., LISIECKI R., GABRYS J. CZAJA M. Optical properties of Pr^{3+} , Sm^{3+} and Er^{3+} doped P_2O_5 -CaO-SrO-BaO phosphate glass. *Optical Materials* 32 (2010) 547-553.

MOORTHY L.R., JAYASIMHADRI M., SALEEM S.A., MURTHY D.V.R. Optical properties of Er^{3+} doped alkali fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1392-1396.

MOREIRA A. F. L. Espalhamento Raman em Perovskitas Duplas, 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de física da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MOREIRA, M. Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Laser de Cristal Líquido Colestérico Acoplado à Fibra Óptica. 2004. 120 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física so Departamento de Física, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NANDI P., JOSE G. Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1500 nm optical amplifiers. *Optics Communications* 265 (2006) 588–593

NASCIMENTO M. L. F. Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Silício-Sulfatos de Íons Alcalinos, 2000. 207 f. Dissertação (Mestrado em ciências), Instituto de física da Universidade de São Paulo, São Paulo.

NASCIMENTO, M. L. F., Problemas Correntes sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros. Tese de Doutorado. DEMa/UFSCar (2004).

NASCIMENTO, M. L. F.; L. A. Souza; E. B. Ferreira; E. D. Zanotto. Can glass stability parameters infer glass-forming ability? *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3296-3308.

NETO, E. Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio. 2009. 195 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

NOVATSKI, A. Preparação e Caracterização do Vidro Aluminosilicato de Cálcio Dopado com TiO_2 . 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Maringá, Maringá.

OFELT, G.S.: Intensities of Crystal spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, 37, 1962, 511-520.

ORIGINAC X., BARBIER D., DU X.M., ALMEIDA R.M. Fabrication and characterization of solgel planar waveguides doped with rareearth íons. *Journal Applied Physics Letters*, 89, 895 (1996) dói 10.1063/11.117980.

PEREIRA M.K. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro, 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre.

PERETTI R., JURDYS A.M., JACQUIER B., BLANC W., DUSSARDIER B., Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fibre preforms. *Optical Materials* 33 (2011) 835–838.

PETERS P.M., HOUDE-WALTER S.N. Local structure of Er^{3+} in multicomponent glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998) 162-169

PONTES, M. Análise da operação saturada de amplificadores de potência a fibra dopada com érbio. 1996. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia elétrica e de computação, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

PRADEESH K., C.J. OTON, V.K. AGOTIYA, M. RAGHAVENDRA, G. VIJAYA. K. Pradeesh et al. /*Optical Materials* 31, 155–160, (2008).

PRASAD S.V.G.V.A., REDDY M.S., KUMAR V.R. VEERAAIAH N. Specific features of photo and thermoluminescence of Tb^{3+} ions in $\text{BaO} - \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$) – P_2O_5 glasses. *Journal of Luminescence* 127 (2007) 637–644.

PRISON, J. Avaliação dos efeitos Causados por Inclusões, Solarização e Modificadores na Transmitância Óptica do Vidro 40 $\text{BaO} \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$. 2003. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Universidade de São Paulo, São Paulo.

QIAN Q., WANG Y., ZHANG Q.Y., YANG G.F., YANG Z.M., JIANG Z.H. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped $\text{Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1981-1985.

REDDY A.A., SURENDRA S., PRADEESH K. OTTON C.J., PRAKASH G. Optical properties of highly Er^{3+} doped sodium-aluminium-phosphate glasses for broadband 1500 nm emission. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4047–4052.

REDDY A.A., SURENDRA S., PRAKASH G.V. Er^{3+} doped phosphate glasses with improved gain characteristics for broadband optical amplifiers. *Optics Communications* 285 (2012) 5364-5367.

REICHEL S., BRINKMANN M. Planar erbium-doped waveguide amplifiers in glasses: rigorous theory and experimental investigations. *Optical Materials* 25 (2004) 123–129.

REIS S.T., KIM C.W., BROW R.K., RAY C.S. Nucleation and crystallization as induced by bending stress in lithium silicate glass fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 348 (2004) 1–6.

RENK K.F. Role of excited-impurity quasiparticles for amplification of radiation in an erbium-doped glass fiber amplifier. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 96, 131104 (2010)

RIBEIRO, J. A. J. *Comunicações Ópticas*. São Paulo: Ed. Érica Ltda., 2003, p. 367-387.

ROSOLEM, J. *Amplificadores Ópticos de Dupla Passagem Incorporando Fibras Compensadoras de Dispersão*. 2005. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia elétrica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. ISBN: 9780201539295. Nova Iorque:

SAMPAIO, J. A. *Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com íons Terras-Raras*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1997.

SANTOS C.C., I. GUEDES, C-K LOONG, L A BOATNER, A L MOURA, M T ARAUJO, C JACINTO, M V D VERMELHO. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 025102 (2010).

SANTOS E.A., COURROL L.C., KASSAB L.R.P., GOMES L., WETTER N.U., VIEIRA N.D., RIBEIRO S.J.L., MESSADDEQ Y. Evaluation of laser level populations of erbium-doped glasses. *Journal of Luminescence* 124 (2007) 200–206.

SANTOS, J. *Estudos de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares*. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SENESCHAL K., F. Smektala, B. Bureau, M. Le Floch, S. Jiang, J. Lucas, N. Peyghambarian. *Materials Research Bulletin* 40, 1433-1442 (2005).

SERQUEIRA, E. *Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em uma Matriz Vítreo à Base de Óxidos*. 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SERQUEIRA, E. *Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd^{3+} no Sistema Vítreo SNAB ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS*. 2010. 217 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SHARMA Y.H., SURANA S.S.L., SINGH R.K., DUBEDI R.P. Spectral studies of erbium doped soda lime silicate glasses in visible and near infrared regions. *Optical Materials* 29 (2007) 598-604.

SHELBY, J.E. *Introduction to glass science and technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.

SHYU J.J., CHIANG, C.C. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 2720-2725 (2010).

SILVA D. F. Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio – X em filmes vítreos do sistema $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados com CuO, 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia dos materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.

SILVA E. R. T. Internet baseado em redes ópticas. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado profissional em computação), Instituto de computação da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA J. A. Análise térmica na solidificação de ferros fundidos cinzentos hipoeutéticos, 2007. 119 f. Dissertação (Mestrado em física), Faculdade de engenharia mecânica, Campinas.

SILVA, C. Estudo do Sistema Vítreo SNABP ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}_2$) Nanoestruturado com Pontos Quânticos de PbS e Dopado com Er^{3+} . 2011. 126 F. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SILVA, L. Vidros Oxifluoretos Dopados com Íons Terras Raras para Aplifacção em Fotônica. 2010. f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SILVA, M. Estudo de Topologias para Otimização do Desempenho de Amplificadores Ópticos a Fibra Dopada. 2000. 89 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia elétrica e de computação, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

SILVA, V. Medidas de Lente Térmica em vidros borossilicato com pontos quânticos de CdTe. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Campinas, São Paulo.

SOUZA E. A. Aplicações de Fibras Ópticas Dopadas com Er^{3+} , 1991. 94 f. Tese (Doutorado em física), Instituto de física Gleb Wataghin Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOUZA N. C. A. Caracterização das propriedades ópticas das matrizes vítreas, borato de chumbo, borato de chumbo com titânio, silicato de chumbo e silicato de chumbo com titânio, 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de física da Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

STOKOWSKI, S. E.; SAROYAN. R. A. and WEBER, M. J.: Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties. Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev.2. November, 1981, in: Rare earth doped fiber laser and amplifiers. Edited by Michel J. F. Digonnet, Ed. Marcel Dekker, Inc., 1993

SUBBALAKSHMI P., VEERARAH N. Optical absorption and fluorecence properties of Er^{3+} ion in $\text{MO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1027-1035.

- SUGIMOTO N. Optical amplifier materials. 5 (2001) 471–473 Current Opinion in Solid State and Materials Science.
- SUN T., XIAO H., GUO W., HONG X. Effect of Al_2O_3 content on $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass sealant for solid oxide fuel cell. *Ceramics International* 36 (2010) 821–826
- TAKEBE H., NISHIMOTO S., KUWABARA M. Thermal and optical properties of $\text{CuO-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1354–1357.
- TIKHOMIROV V.K., TIKHOMIROVA S.A. On the mechanism of non-linear optical attenuation at 1300 – 1500 nm arsenic sulfide and tellurium oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 284 (2001) 193-197.
- TOSIC M.B., ZIVANOVIC V.D., GRUJIC S.R., STOJANOVIC J.N., NIKOLIC J.D. A study of the primary crystallization of a mixed anion silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3694–3704
- TSUJIKAWA K., TAJIMA K., ZHOU J. Intrinsic loss of optical fibers. *Optical Fiber Technology* 11 (2005) 319–331.
- UHLMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1972) 337-348.
- UHLMANN, D. R. Glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977) 42-85.
- VAN DER PLAATS, G. High Performance Sensor for Heat-flux Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*. 166, 336, 1990.
- VARSHNEYA., A.K. Fundamentals of inorganic glasses, London: Academic Press, 1994.
- VOGEL, W. Glass Chemistry, Springer-Verlag (1994)
- WANG F.F.Y., DAKIN J.P., PAYNE D.N., GAMBLING W.A. Relaxation processes in glasses as shown by optical attenuation experiments, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 14 (1974) 48-53.
- WEBER M. J. Science and technology of laser glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 123 (1990) 208-222.
- WINDISCH C. F., PIERCE E. M., BURTON S. D., BOVAIRD C. C. Deep-UV Raman spectroscopic analysis of structure and dissolution rates of silica-rich sodium borosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2170-2177.
- XU, S.; Yang, Z.; Dai, S.; Yang, J.; Hu, L.; Jiang, Z.. “Spectral Properties And Stability Of Er^{3+} - Doped Oxyfluoride Silicate Glasses For Broadband Optica Amplifier”. *Journal of Alloys and Compounds* 361 (2003) 313-319.
- YAN Y., FABER A.J., WAAL H. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 181 (1995) 283-290.

YANG G. F., ZHANG Q.Y., ZHAO S.Y., DENG Z.D., YANG Z. M., JIANG Z.H. Dehydration of Er^{3+} doped phosphate glasses using reactive agent bubble flow method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 827–831.

YONG H.X., DAQIN C., LIN L., WANG Y., FENG Z. Concentration quenching in transparent glass ceramics containing Er^{3+} : NaYF_4 nanocrystals. July 2012 Vol.55 No.7: 1148–1151.

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* v. 54, p. 3841-3851, 1932.

ZANOTTO, E. D., James, P. F.. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 373-384.

ZARZYCKI, I. J. *Glasses and Vitreous State*. Cambridge University Press, 1991.

ZHAO C., YANG G.F., ZHANG Q.Y., JIANG Z.H. Spectroscopic properties of GeO_2 - and Nb_2O_5 - modified tellurite glasses doped with Er^{3+} . *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 617-622.