

5.1.4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

As medidas de índice de refração foram feitas através do método de acoplamento de prismas, usando um refratômetro Abbe, modelo 2WAJ do IF/UNICAMP, com iluminação na faixa do visível. Abaixo estão listadas as medidas do índice de refração de todas as amostras.

Tabela 5.3. Índice de refração de todas as amostras da primeira rota (erro de $\pm 0,0005$).

Composição	Índice de refração	Composição	Índice de refração
A1.1	1,4577	B1.1	1,4753
A1.2	1,4661	B1.2	1,4754
A1.3	1,4676	B1.3	1,4758
A1.4	1,4718	B1.4	1,4776
A1.5	1,4726	B1.5	1,4772
A1.6	1,4766	B1.6	1,4758

Tabela 5.4. Índice de refração de todas as amostras da segunda rota (erro de $\pm 0,0005$).

Composição	Índice de refração	Composição	Índice de refração
AH1.1	1,4807	BH1.1	1,4703
AH1.2	1,4804	BH1.2	1,4731
AH1.3	1,4803	BH1.3	1,4736
AH1.4	1,4809	BH1.4	1,4752
AH1.5	1,4810	BH1.5	1,4748
AH1.6	1,4818	BH1.6	1,4750

Os dados das **Tab. 5.3 - 4** permitem observar resultados em função do teor de terras raras e da influência de BaO ou MgO, além da rota obtida. O maior índice de refração é de 1,4818, pertencente à série AH1, e o menor pertence a série A1. Tal diferença, de 0,0241, representa uma variação considerável em relação à pequena modificação de composição estabelecida (teor de MgO ou BaO e concentrações crescentes de La_2O_3).

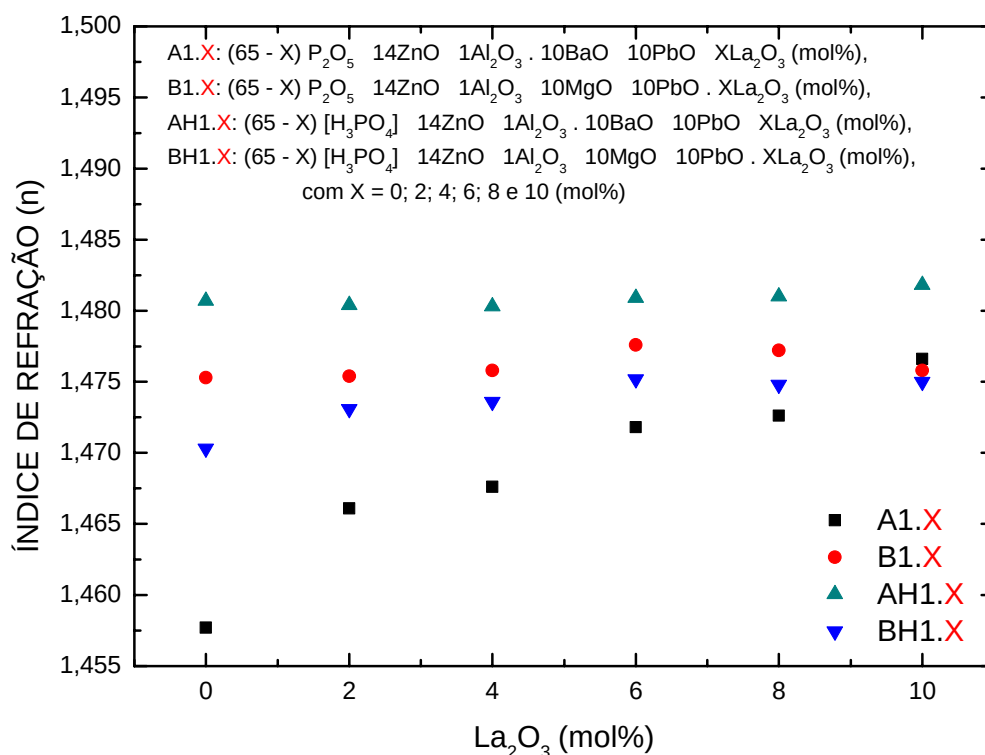


Figura 5.9. Variação do índice de refração em função da concentração de La_2O_3 nas séries **A1**, **B1**, **AH1** e **BH1**.

De acordo com a [Fig. 5.9](#) é possível perceber a influência do teor de La_2O_3 nas composições estudadas. Observa-se um maior incremento do índice de refração da série A1 em função de La_2O_3 . A influência do valor do índice de refração pelo MgO da série B1 é maior do que a de BaO da série A1; e a situação se inverte ao se comparar os vidros das séries AH1 e BH1 via rota H_3PO_3 . O índice de refração diverge bastante ao se comparar as rotas A1 e AH1, e pouco ao se comparar as rotas B1 e BH1. Praticamente o índice de refração não se modifica em função do teor de La_2O_3 na série AH1.

Pode-se concluir, observando as tabelas acima, que o índice de refração tem pequena variação com a concentração de La_2O_3 (excetuando a série A1) e este mesmo índice, nas amostras da segunda rota, é relativamente igual ou maior naquelas da primeira rota.

5.2. SEGUNDA ETAPA DO PROJETO

Esta segunda etapa tem como objetivo escolher duas composições: uma para o núcleo da fibra óptica, de maior índice de refração, e outra para a casca, de menor índice de refração. Esta diferença de índice de refração é necessária, pois, para que o sinal venha percorrer tal fibra, este sofra reflexão interna total na interface núcleo-fibra, evitando assim a dispersão [RIBEIRO, 2003]. Estas duas composições, com índices de refração diferentes, devem ter além de boas propriedades térmicas (alto valor do parâmetro de estabilidade GS), boas propriedades ópticas.

Como as propriedades ópticas de transmitância e absorção não foram muito influenciadas pelas rotas, escolheu-se a preparação de amostras que apresenta maior facilidade de preparação. Assim sendo, optou-se, nesta segunda etapa, pela rota alternativa usando H_3PO_4 , e especificamente pelas composições AH1.6 e BH1.6.

A proposta desta segunda etapa foi verificar a influência do PbO (variando entre 0 e 10 mol%), tomando uma concentração fixa de La_2O_3 de 10mol%. Tais composições químicas são agora definidas como pertencentes às séries AH2 e BH2.

5.2.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Seguindo os mesmos procedimentos usados na primeira etapa com a mesma taxa de aquecimento, obteve-se as mesmas temperaturas características e os respectivos parâmetros GS , listados na Tab. 5.5. Alguns termogramas são apresentados na Fig. 5.10.

O incremento de PbO não apresentou efeito proporcional em T_g na série AH2, apresentando um máximo em AH2.4. Na série BH2 o T_g mostrou-se praticamente constante, com exceção da amostra BH2.2. A adição de PbO acusou ainda um máximo nas medidas de T_x e T_c em ambas as séries AH2 e BH2. O efeito mais nítido da participação do óxido de chumbo se deu na determinação do ponto de fusão. Tal presença, considerando ser o PbO um

formador vítreo, diminuiu T_m nas amostras em questão. A substituição de BaO por MgO não apresentou variação notável nas temperaturas características, como ocorrido na primeira etapa.

Tabela 5.5. Temperaturas características obtidas via calorimetria exploratória de varredura das amostras, além de alguns parâmetros GS das séries **AH2** e **BH2**.

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	K_A	K_H	K_{LL}	K_W
AH2.1	445,5	774,4	931,7	1081,1	328,9	1,072	0,505	0,243
AH2.2	464,4	834,6	920,1	1061,4	370,2	1,632	0,535	0,277
AH2.3	470,5	818,7	908,3	1056	348,2	1,467	0,527	0,262
AH2.4	471,7	750,6	855,8	1052,3	278,9	0,924	0,495	0,210
AH2.5	463,8	791,5	855,6	1045,5	327,7	1,290	0,518	0,249
AH2.6	460	773,2	833,9	1030	313,2	1,220	0,514	0,240
BH2.1	471,3	662,9	755,7	1073	191,6	0,467	0,448	0,142
BH2.2	458,5	846,6	920,1	1061,2	388,1	1,808	0,542	0,291
BH2.3	472,3	846,6	929,9	1050,9	374,3	1,832	0,541	0,283
BH2.4	473,5	833,8	900,2	1056,2	360,3	1,620	0,533	0,271
BH2.5	471,2	827,0	892,2	1052,5	355,8	1,578	0,531	0,268
BH2.6	473,6	785,6	865,6	1032	312	1,266	0,516	0,239

Os parâmetros de estabilidade GS (especificamente K_H e K_W) apresentaram valores pequenos; já o parâmetro de Angell (K_A) é relativamente grande, todos estes valores encontram-se dentro do esperado, e são da mesma ordem de grandeza dos obtidos na primeira etapa.

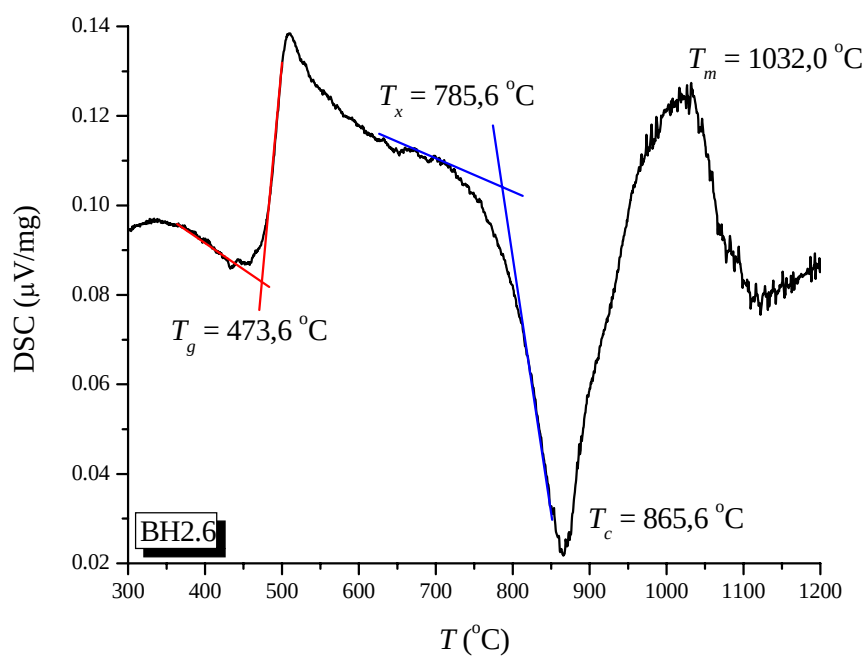
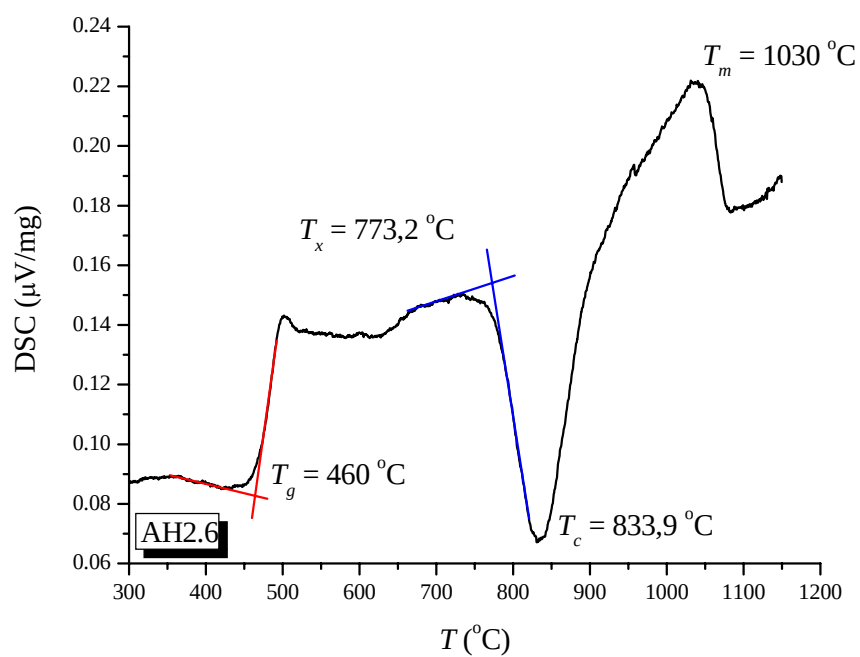


Figura 5.10. Termogramas *DSC* das amostras AH2.6 e BH2.6, aquecidas à taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.2.2. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA

Usando o mesmo equipamento usado na primeira etapa, também à temperatura ambiente, obtiveram-se os vários espectros de transmitância mostrados abaixo.

As composições AH2.1 e AH2.2, assim como a composição BH2.2 mostraram relativa baixa transmitância (60-80%) em todo espectro analisado. Tal comportamento deve-se à alta concentração de óxido de fósforo, e os modificadores BaO e MgO não parecem ter influenciado muito neste aspecto.

Pode-se observar, em todos os espectros da [Fig 5.11](#), mesmo não estando normalizados, que a transmitância é alta na região das janelas ópticas (800 a 1700nm) considerando as outras composições, e que a largura à meia altura da banda de alta transmissão (300 a 2750 nm) em geral aumenta com a concentração de PbO.

Pode-se observar ainda a presença de bandas de absorção por volta de 2780 nm, correspondendo à presença de hidroxila, como foi também comentado na primeira etapa deste trabalho.

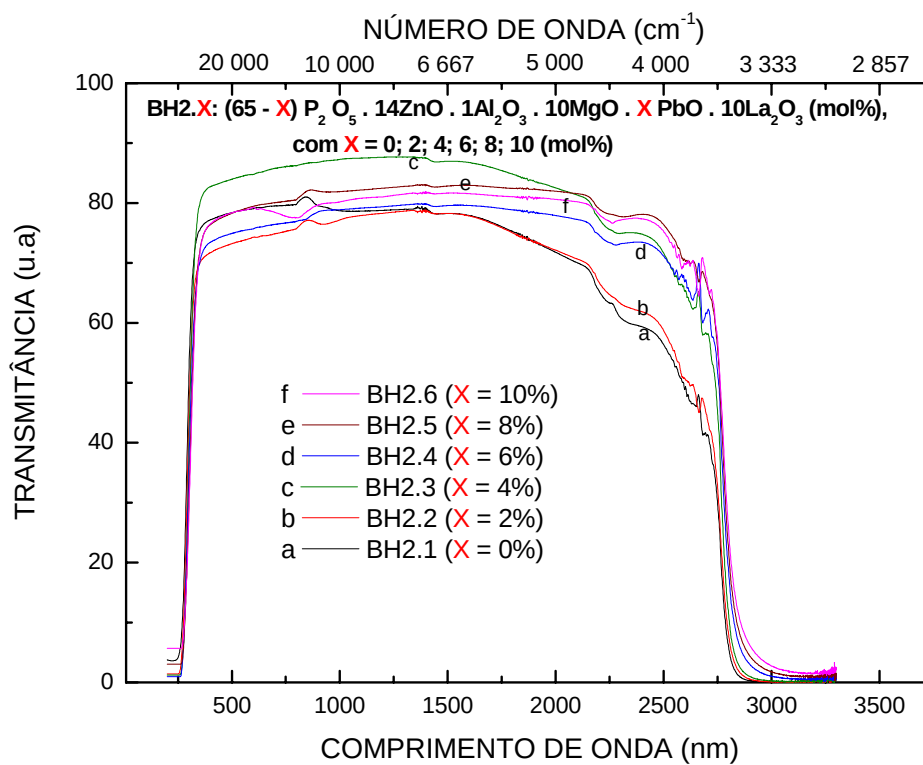
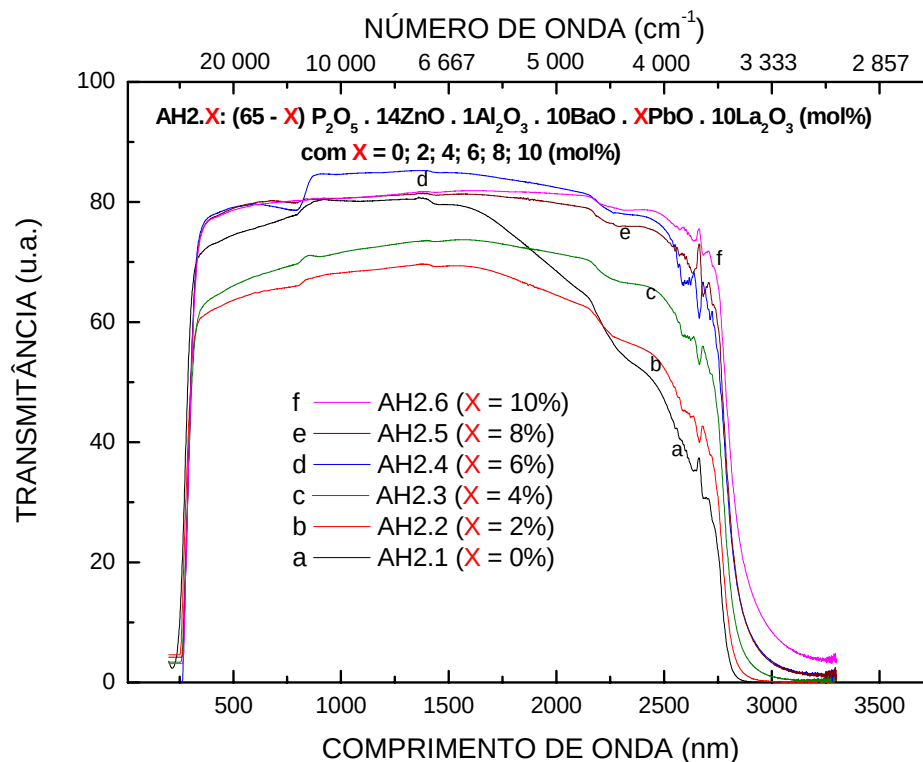


Figura 5.11. Transmittância no visível e infravermelho próximo das amostras AH2 e BH2.

5.2.3. ABSORÇÃO ÓPTICA

Usando o mesmo equipamento da primeira etapa, também à temperatura ambiente, foram obtidos os espectros de absorção óptica mostrados a seguir.

Pode-se observar que a absorção óptica é baixa na região das janelas ópticas (300nm a 1600nm) e a banda de baixa absorção torna-se mais larga com o aumento da concentração de PbO. Observa-se também, como comentado anteriormente, a presença do radical $\text{OH}^\cdot$, por volta de 2780nm, cuja meia-altura da banda de absorção diminui com o aumento da concentração de PbO. Novamente, a substituição de BaO por MgO não influenciou sobremaneira as propriedades óticas nas regiões do visível e infravermelho próximos.

No entanto, foram ainda realizadas medições de Raman e índice de refração nestas mesmas amostras, citadas adiante, e que devem ser consideradas na escolha das composições para a casca e o núcleo da fibra.

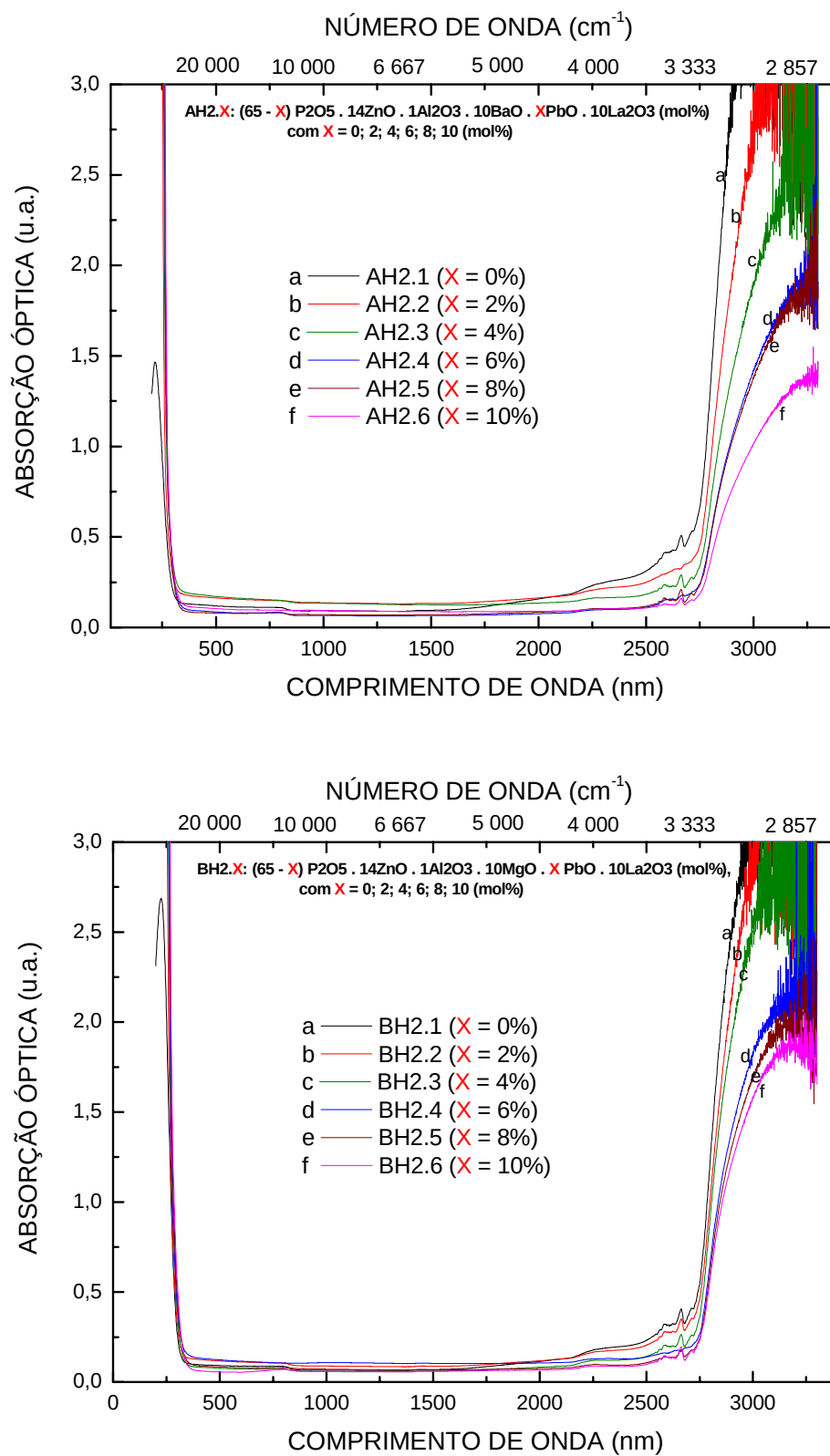


Figura. 5.12. Absorção ótica das séries AH2 e BH2.

5.2.4. RAMAN

Foram efetuados estudos de espectroscopia Raman desta etapa. Para melhor compreensão dos espectros utilizamos a terminologia Q^i de unidades tetraedrais de fosfatos, onde i representa o número de oxigênios ponteantes por tetraedros PO_4 .

De um modo geral, as mesmas vibrações (com exceção de uma) foram observadas nas duas series desta etapa. Segue uma breve discussão das vibrações fundamentais observadas na [Fig. 5.13](#).

De acordo com [HARADA et al. \[2004\]](#) e [VELLI et al. \[2005\]](#), as bandas entre 1000 e 1400cm^{-1} devem-se aos modos de estiramento simétricos e assimétricos de ligações terminais P, enquanto as bandas entre 620 e 820cm^{-1} devem-se aos modos de estiramento simétricos e assimétricos de ligações terminais O. Todas as amostras exibiram o espalhamento Raman em 1180cm^{-1} , devido às unidades metafosfato Q^2 . As bandas próximas a 950cm^{-1} representam unidades ortofosfato Q^0 .

[JERMOUMI et al. \[2002\]](#) verificaram sinais Raman característicos em bário-ferro-fosfatos, cuja análise também encontra-se em acordo com os dados de [HARADA et al. \[2004\]](#) e [GUO & CHEN \[1996\]](#), que também podem ser identificados na [Fig. 5.13](#): i) estiramento $P=O$ em 1245cm^{-1} , que é a linha de maior intensidade; ii) frequência característica dos grupos PO^- em 1167cm^{-1} ; iii) vibração de estiramento simétrica PO_2 em 1079cm^{-1} ; iv) vibração simétrica de estiramento $P-O-P$ em 783 e 705cm^{-1} ; v) vibração por dobra (δ) $P-O$ em 524cm^{-1} .

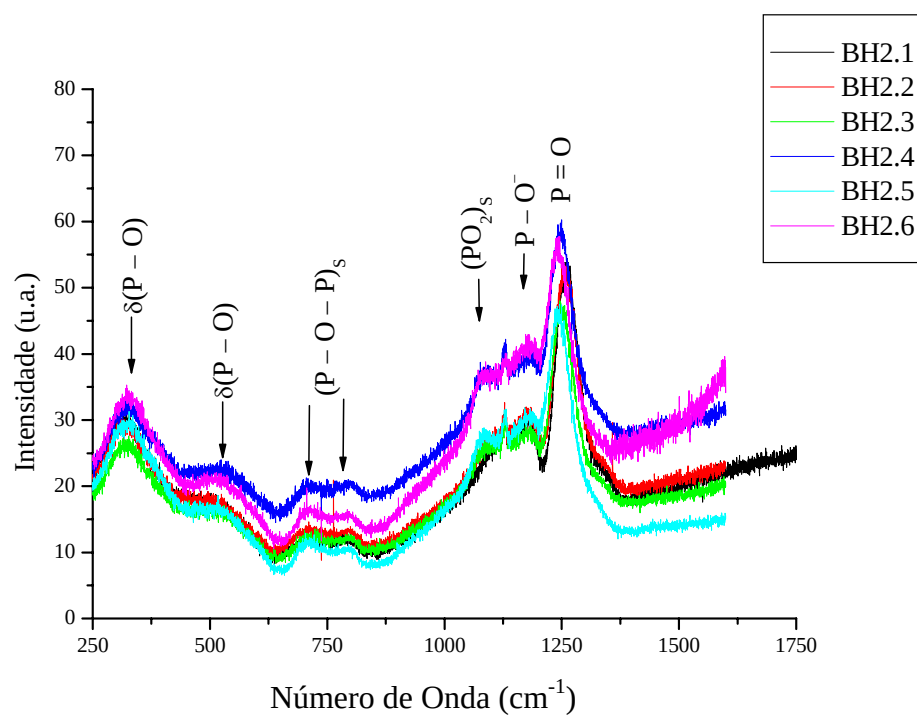
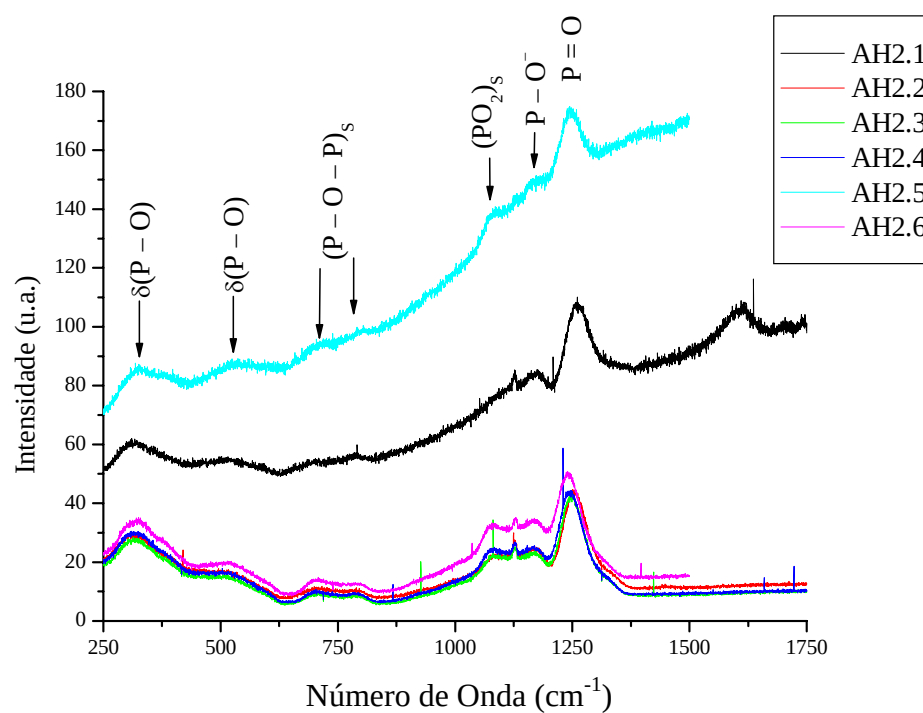


Figura 5.13. Espectros Raman das séries AH2 e BH2.

Uma banda adicional foi observada na amostra AH2.1 em 1611cm^{-1} , que merece ser investigada. Outra, para todas as amostras das séries AH2 e BH2, foi observada em 320cm^{-1} . GUO & CHEN [1996] observaram bandas em 403, 124 e 115cm^{-1} em sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--PbO--P}_2\text{O}_5$, e atribuíram a estes sinais as vibrações dos íons de alumínio, bário e chumbo, respectivamente. Não se pode afirmar aqui que tal banda em 320cm^{-1} seja creditada à vibração específica de um íon. VELLI *et al.* [2005] afirmou recentemente que tal banda se deve às vibrações por dobra (δ) P–O de unidades Q^2 em metafosfatos de bário, cálcio, estrôncio e magnésio, o que parece ser uma interpretação mais razoável.

5.2.5 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Na Tab. 5.6 estão listadas as medidas do índice de refração encontradas para todas as amostras desta etapa.

Tabela 5.6. Índice de refração das amostras da segunda etapa (erro de $\pm 0,0005$).

Amostra	Índice de Refração	Amostra	Índice de Refração
AH2.1	1,4850	BH2.1	1,4769
AH2.2	1,4861	BH2.2	1,4793
AH2.3	1,4863	BH2.3	1,4819
AH2.4	1,4873	BH2.4	1,4842
AH2.5	1,4901	BH2.5	1,4881
AH2.6	1,4916	BH2.6	1,4905

Pode-se observar que a presença de BaO na composição torna o índice de refração maior do que com a presença de MgO nas séries de amostras escolhidas, como foi também observado na primeira etapa. Outro fato digno de nota é que o índice de refração aumenta com a concentração de PbO, o que era esperado.

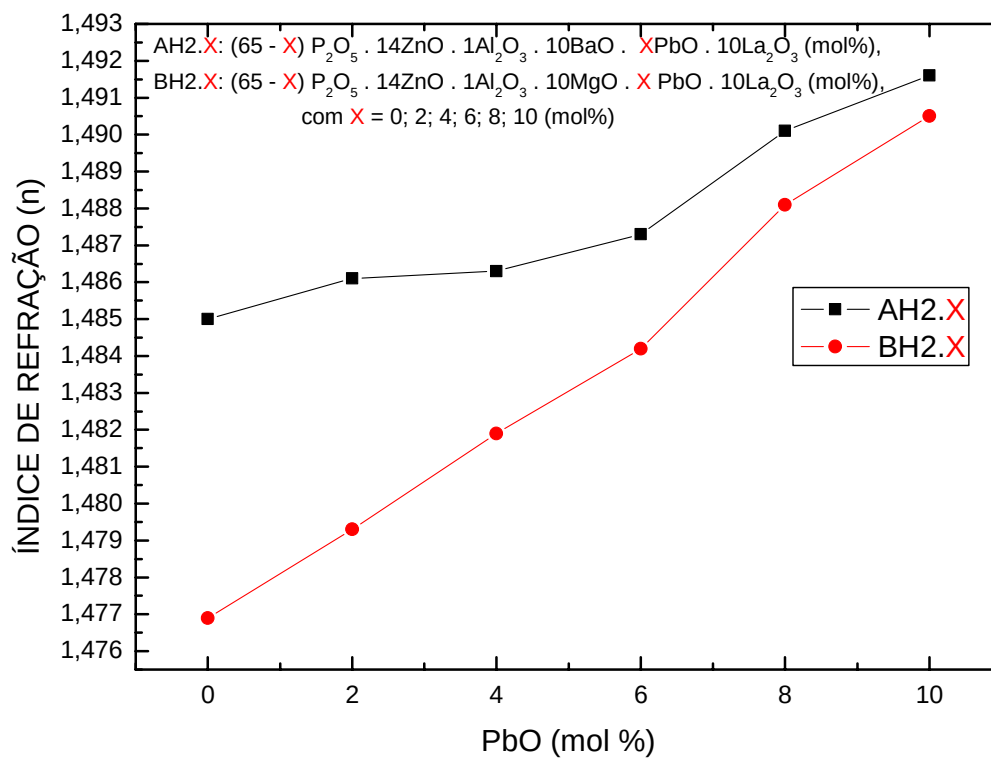


Figura 5.14. Variação do índice de refração em função da concentração de **PbO** nas séries **AH2** e **BH2**.

5.3. TERCEIRA ETAPA DO PROJETO

O objetivo nesta terceira etapa é escolher a composição, dentre todas pré-estabelecidas e agora dopadas com concentrações crescentes de óxido de érbio, que apresentar o maior “ganho”, caso se construa, com este material, uma fibra para um amplificador óptico. O íon Er^{3+} que aparece nas composições funciona como um dos elementos fundamentais deste amplificador. Este “ganho” depende de fatores tais como: alta transmitância, baixa absorção óptica, alto tempo vida do nível metaestável de interesse (no caso $^4\text{I}_{13/2}$), baixa perda via interação íon-íon, como citado no **CAPÍTULO 2**. O ganho real numa fibra, utilizada num amplificador óptico, depende também de fatores como as dimensões desta fibra, mas esta etapa não será explicitado neste trabalho, já que a construção de tal fibra não é o objetivo final desta dissertação.

Observa-se, analisando os resultados da segunda etapa, que todas as amostras apresentaram boa transmitância e, portanto, baixa absorção, na região das janelas ópticas. Para a maior concentração de PbO a largura da banda se torna maior, tornando assim os resultados da transmitância e absorção ainda melhores. Para todas as composições os parâmetros térmicos são relativamente altos, indicando boa estabilidade térmica. Como visto também, o índice de refração aumenta com a concentração de PbO.

Desta forma a escolha para a composição do núcleo baseia-se na amostra AH2.6, já que esta reúne as melhores características, como maior índice de refração, maior largura da banda de alta transmitância e baixa absorção óptica, baixa densidade de radicais OH^- e bons parâmetros térmicos.

Doravante, a amostra AH2.6 será denominada de AH3.0 ($X = 0$), em que será dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 : $\text{AH3.X: } 55\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ (mol %) + XEr_2O_3 (peso%), com $X = 0; 1; 2; 3; 4; 5$ (peso% de Er_2O_3). Já para a casca foi escolhida a amostra BH2.1 ($65\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MgO} \cdot 0\text{PbO} \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$

(mol%)), por apresentar menor índice de refração dentre todas as amostras da segunda etapa, conforme [Tab. 5.6](#), que não será dopada com íons de érbio.

As amostras dopadas com concentrações crescentes de Er_2O_3 foram submetidas a 250°C por 30 minutos e em seguida a 1300°C , também, pelo mesmo intervalo de tempo, devido à presença deste óxido, na composição química, exigir maior temperatura de fusão do que as amostras da primeira e segunda etapas.

5.3.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Obteve-se, seguindo os mesmos procedimentos usados nas primeira e segunda etapa (a partir da mesma taxa de aquecimento) as várias temperaturas características e os vários parâmetros GS , listados na [Tab. 5.7](#).

Nesta etapa T_g apresentou sensível variação com o acréscimo de óxido de érbio. Picos de cristalização intermediários apareceram nitidamente em algumas composições, mas mesmo considerando tais picos os parâmetros de estabilidade K continuam apresentando altos valores, como por exemplo, K_A na amostra AH3.2, que seria próximo de 200°C . A temperatura de fusão notadamente aumentou em relação às etapas anteriores, estando próximo (e acima) de 1200°C . Os parâmetros GS continuam altos, apesar se considerar tais pequenos picos de cristalização intermediários.

Pode-se observar na [Tab. 5.7](#) que os valores do parâmetro de Angell (K_A) permaneceram praticamente constantes considerando-se a variação da concentração do óxido de érbio. Este resultado é cerca de duas vezes maior do que os resultados obtidos por [GORVENIA](#) [2004], mostrando com isto que do ponto de vista apenas das propriedades térmicas tais vidros fosfatos apresentam maior estabilidade térmica do que os vidros a base de óxido de telúrio, sendo por isso, bons candidatos ao estiramento de fibras.

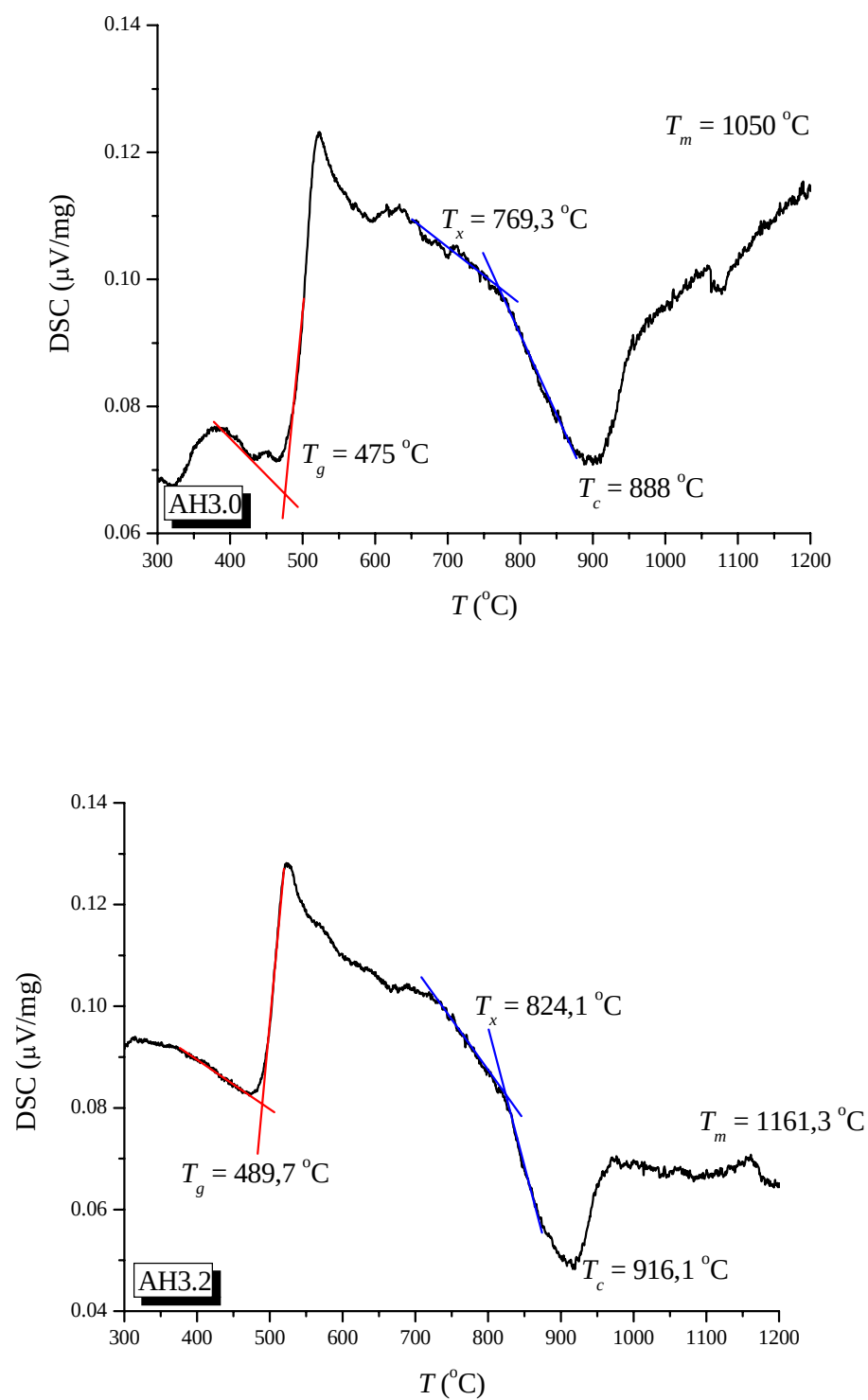


Figura 5.15. Termogramas DSC das amostras AH3.0 e AH3.2, aquecida à taxa de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 5.7. Temperaturas características obtidas via calorimetria exploratória de varredura das amostras, além de alguns parâmetros *GS* da série **AH3.X**.

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	K_A	K_H	K_{LL}	K_W
AH3.0	475	769,3	888	1050	294,3	1,048	0,503	0,222
AH3.1	486,2	765,1	912,5	1167,1	278,9	0,694	0,472	0,194
AH3.2	489,7	824,1	916,1	1161,3	334,4	0,992	0,499	0,233
AH3.3	491,5	783,2	891,9	-	291,7	--	--	--
AH3.4	493,9	775,2	891,1	1191,2	281,3	0,676	0,470	0,192
AH3.5	494	803,2	895,9	-	309,2	--	--	--

5.3.2. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA

A [Fig. 5.16](#) mostra os espectros de transmitância da matriz vítrea AH3.X dopada com concentrações crescentes de XEr_2O_3 ($X = 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso%)), obtidos à temperatura ambiente, na faixa que vai do ultravioleta ao infravermelho, próximos, utilizando o mesmo equipamento e procedimentos das primeiras e segundas etapas.

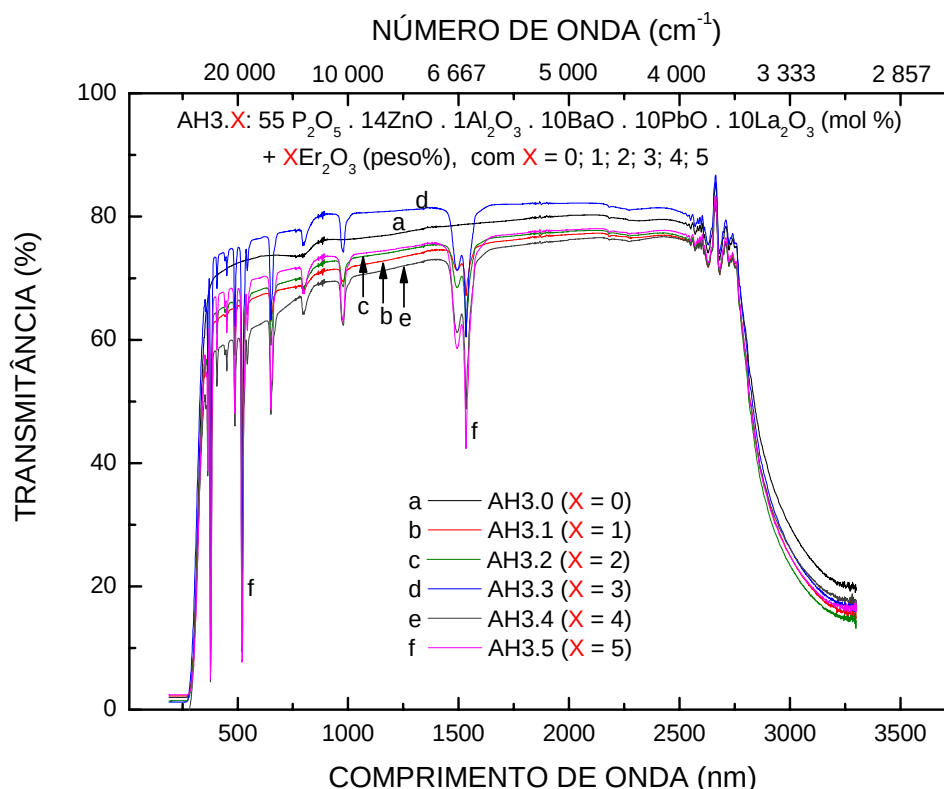


Figura 5.16. Espectros de transmitância da matriz vítrea AH3.X ($X = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso% de Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, na faixa do ultravioleta ao infravermelho, próximos.

Observa-se, através dos espectros da Fig. 5.16, que a transmitância é alta numa faixa que vai desde 300 nm (33333 cm^{-1}) até cerca de 2500 nm (4000 cm^{-1}), mesmo estes espectros não estando normalizados, como dá indícios, novamente, da presença do radical $\text{OH}^\cdot$ (hidroxila) com banda de absorção que se inicia em torno de 2780 nm, como foi comentado nas etapas anteriores deste trabalho.

A Fig. 5.17 mostra com mais detalhes os espectros de transmitância da matriz vítrea AH3.X ($X = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso% de Er_2O_3)), obtidos, também, à temperatura ambiente, na faixa do infravermelho. Estes espectros mostram bandas profundas indicando a presença de grande quantidade de hidroxilas OH [OUCHETTO *et al.*, 1991; ARRIAGADA *et al.* 1987; YAN *et al.*, 1995]. E o corte da absorção dos vidros na região do infravermelho no entorno de 2500 cm^{-1} . O corte da absorção ocorria no entorno de 4500 a 3000 cm^{-1} nos

vidros sem dopagem com Er. Pela presença dos íons de Er na matriz vítrea hospedeira este corte foi deslocado para valores menores da energia, indicando que o Er_2O_3 influencia no comportamento estrutural da matriz.

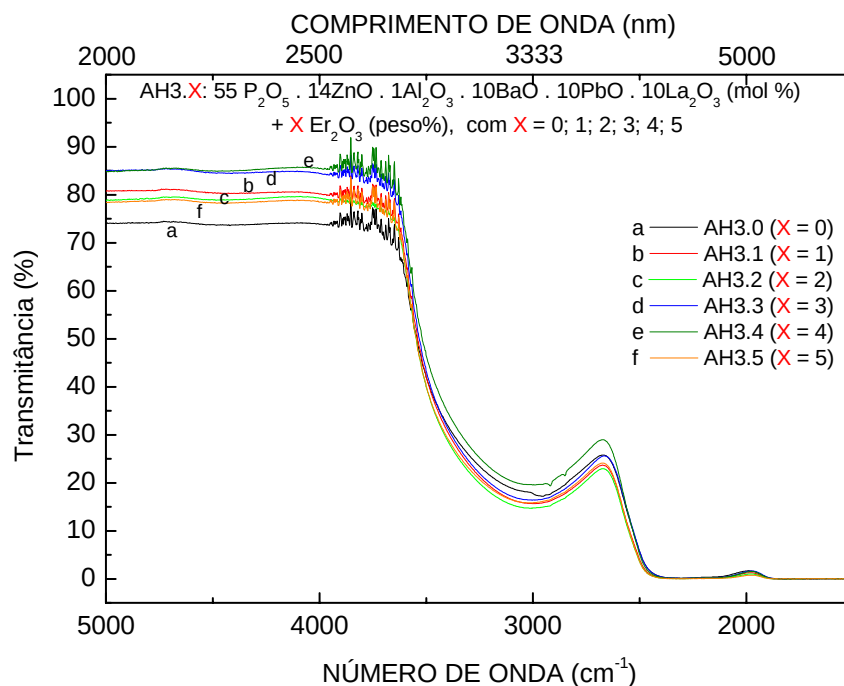


Figura 5.17. Espectros de transmitância da matriz vítrea **AH3.X** (**X = 0, 1, 2, 3, 4 e 5 (peso% de Er_2O_3)**), obtidos à temperatura ambiente, na faixa do infravermelho.

Através dos espectros da Fig. 5.16, observa-se, também, bandas de absorção, devido à presença de íons de Er^{3+} inseridos na matriz vítrea AH3.X, sendo que as mais visíveis estão centradas em torno de 1534 nm (6519 cm^{-1}), 978 nm (10225 cm^{-1}), 802 nm (12469 cm^{-1}), 651 nm (15361 cm^{-1}), 544 nm (18382 cm^{-1}), 520 nm (19231 cm^{-1}), 488 nm (20492 cm^{-1}), 451 nm (22173 cm^{-1}), 449 nm (22272 cm^{-1}), 407 nm (24570 cm^{-1}), 377 nm (26525 cm^{-1}) e 365 (27397 cm^{-1}), em que suas intensidades aumentam com a concentração de Er_2O_3 .

A banda de absorção centrada em torno de 1534 nm (6519 cm^{-1}) é de fundamental importância na amplificação óptica devido corresponder à terceira janela óptica. Portanto, devido a este fato e a um dos objetivos específicos desta pesquisa, quanto a utilizar íons de Er^{3+} inseridos na matriz vítrea como elemento fundamental na construção de um amplificador óptico, é importante obter-se mais informações dessa banda como, por exemplo, largura da meia altura e intensidade da banda de emissão correspondente, bem como o tempo de vida do estado eletrônico $^4\text{I}_{13/2}$ que dá origem a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

5.3.3. ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

Estados de energia de íons de Terra Rara podem ser verificados, utilizando espectros de absorção, em que cada banda corresponde uma transição eletrônica permitida.

A Fig. 5.18 mostra os espectros de absorção óptica da matriz vítrea AH3.X dopada com concentrações crescentes de XEr_2O_3 ($X = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso%)), obtidos à temperatura ambiente, na faixa do ultravioleta ao infravermelho, próximos, em que se observa, tanto as bandas devido às transições eletrônicas permitidas para os íons de Er^{3+} como a banda que se inicia em torno de 2780 nm (3597 cm^{-1}) devido à presença de hidroxilas (OH^-) [YAN et al, 1995].

Em seguida, a Fig. 5.18 será desmembrada nas Figs. 5.19-21, para efetuar-se um estudo mais detalhado dessas bandas de absorção óptica em função da concentração de íons de Er^{3+} na matriz vítrea AH3.X.

Pode-se observar na Fig. 5.19 que para diferentes concentrações Er_2O_3 na matriz vítrea AH3.X, a banda que se inicia em torno de 2780 nm (3597 cm^{-1}), praticamente, mantém-se inalterada, onde se pode concluir que os íons Er^{3+} não mudam a densidade de hidroxilas no referido material.

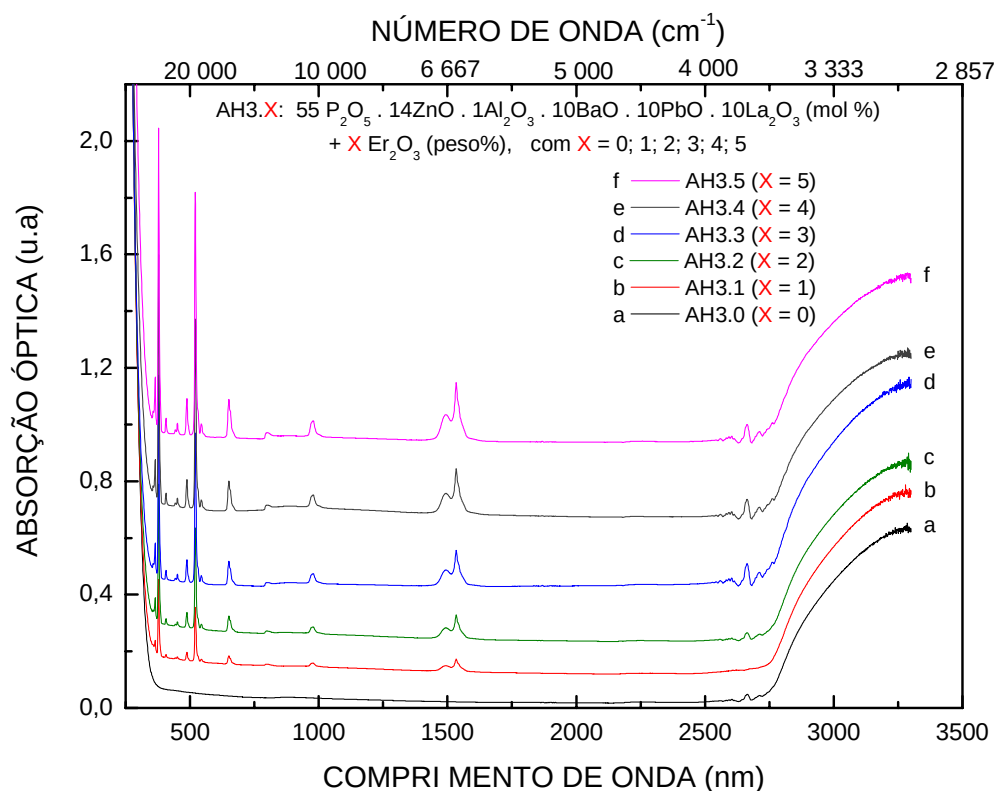


Figura 5.18. Espectros de absorção óptica da matriz vítrea **AH3.X** (**X = 0, 1, 2, 3, 4 e 5 (peso% de Er_2O_3)**), obtidos à temperatura ambiente, na faixa do ultravioleta ao infravermelho, próximos.

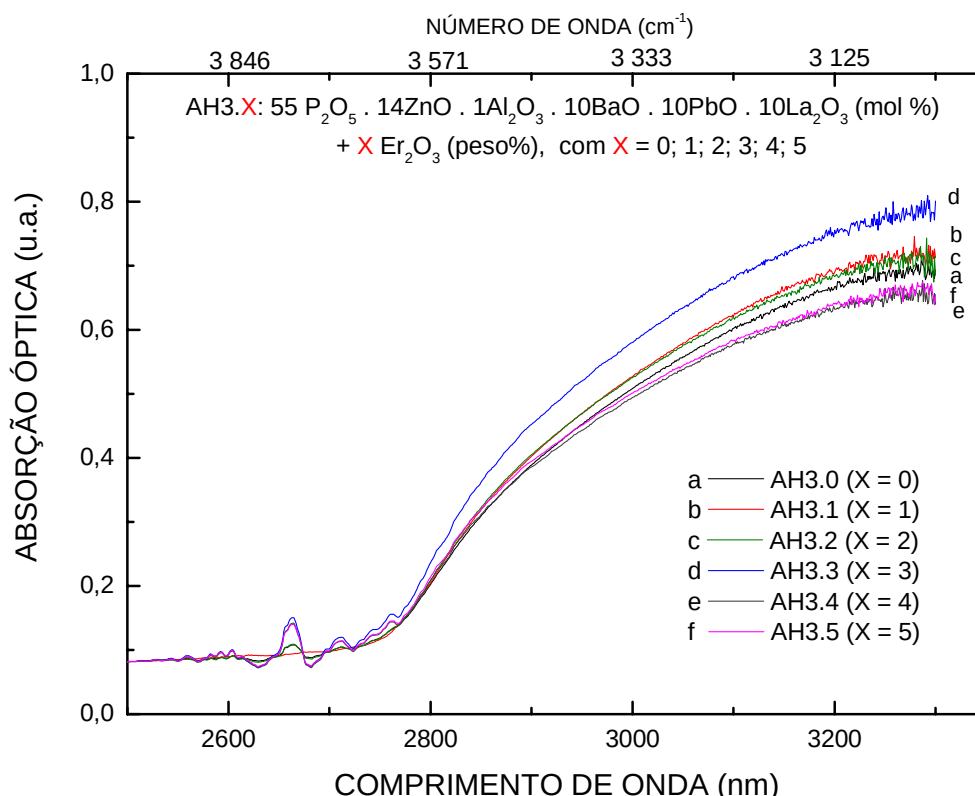


Figura 5.19. Espectros de absorção óptica da matriz vítrea **AH3.X** (**X = 0, 1, 2, 3, 4 e 5 (peso% de Er₂O₃)**), obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.

A [Fig. 5.20](#) mostra as bandas de absorção óptica na faixa do ultravioleta ao infravermelho, próximos, em que cada banda corresponde a transições eletrônicas permitidas entre o estado fundamental e os de maior energia de íons de Érbio (Er³⁺).

Identificaram-se, com base na literatura [[CARNALL, 1965](#)], todas as bandas de absorção ópticas verificadas na [Fig. 5.20](#), atribuindo suas transições correspondentes.

Observa-se, na [Fig. 5.20](#), que a banda de AO centrada em torno de 365 nm (27397 cm⁻¹) corresponde à transição eletrônica de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$. Já as transições eletrônicas permitidas do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) para os mais energéticos ($^2P_{3/2}$, $^2K_{13/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2P_{1/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2D_{5/2}$, $^2H_{9/2*}$, $^4D_{5/2}$, $^4D_{7/2}$, $^2I_{11/2}$, $^2L_{17/2}$, $^2D_{3/2}$, $^4D_{3/2}$, $^2I_{13/2}$, ...) não foram observadas devido a matriz

vítrea hospedeira dos íons de Er^{3+} conter, em sua composição ZnO , que apresenta um gap óptico em torno de 375 nm ($E_{\text{gap}} = 3,3 \text{ eV}$; 26667 cm^{-1}) [Yang, 2005].

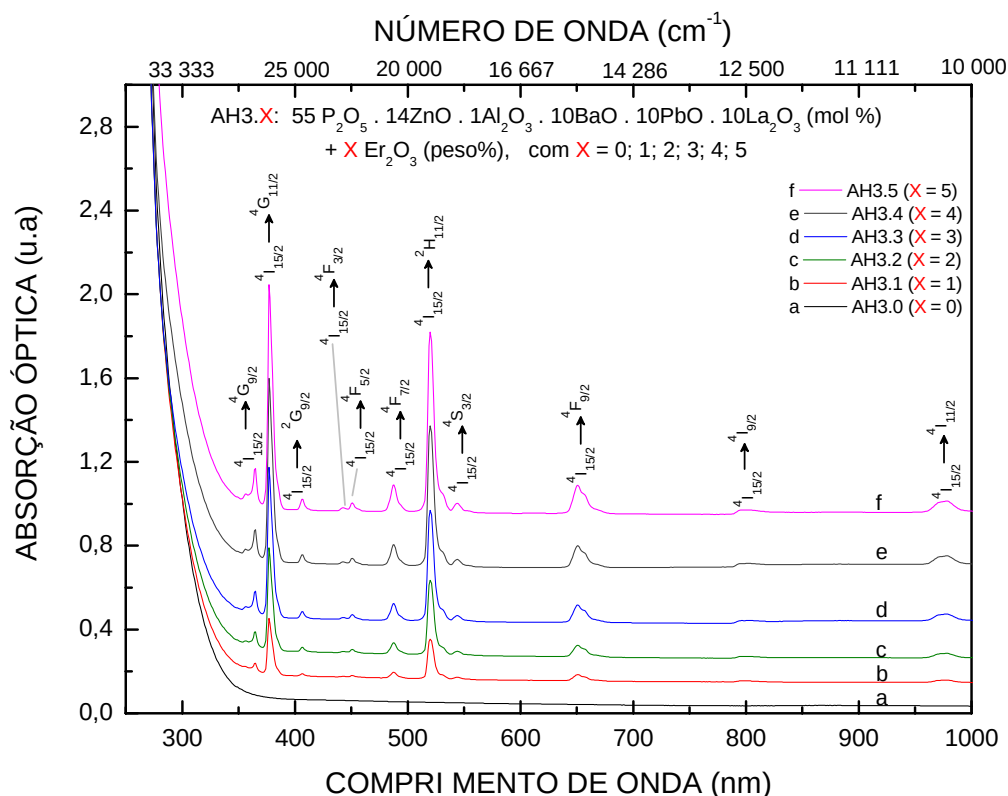


Figura 5.20. Espectros de absorção óptica da matriz vítrea AH3.X ($X = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso% de Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, na faixa do ultravioleta ao infravermelho, próximos.

A Fig. 5.21 mostra os espectros de AO da matriz vítrea AH3.X dopada com concentrações crescentes de Er_2O_3 , em que a banda centrada em torno de 1534nm (6519 cm^{-1}) corresponde à transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Observa-se que a intensidade dessa banda de absorção óptica aumenta com a concentração de Er_2O_3 .

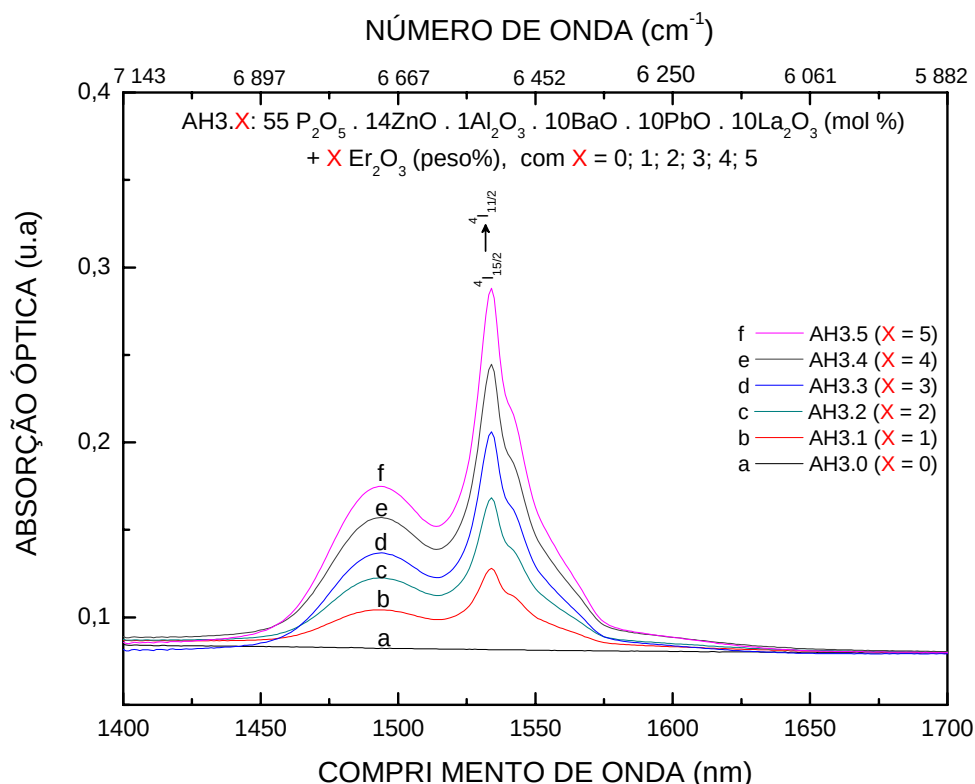


Figura 5.21. Espectros de absorção óptica da matriz vítrea **AH3.X** ($X = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso% de Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.

O diagrama de energia da Fig. 5.22 foi construído com base nas Figs. 5.18-21, em que nem todas as transições permitidas, segundo a Teoria de Judd-Ofelt, foram observadas devido a matriz vítrea AH3.X hospedeira dos íons de Érbio conter, em sua composição, ZnO, que apresenta um gap óptico em torno de 375 nm ($E_{\text{gap}} = 3,3$ eV; $26\,667\text{ cm}^{-1}$) [Yang, 2005]. Cada transição do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os estados mais energéticos ($^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ e $^4\text{G}_{9/2}$) está representada no diagrama de energia, correspondendo, respectivamente, às bandas de AO centradas em torno de 1534 nm ($6\,519\text{ cm}^{-1}$), 978 nm ($10\,225\text{ cm}^{-1}$), 802 nm ($12\,469\text{ cm}^{-1}$), 651 nm ($15\,361\text{ cm}^{-1}$), 544nm ($18\,382\text{ cm}^{-1}$), 520 nm ($19\,231\text{ cm}^{-1}$), 488 nm ($20\,492\text{ cm}^{-1}$), 451 nm ($22\,173\text{ cm}^{-1}$), 449 nm

(22272 cm^{-1}), 407 nm (24570 cm^{-1}), 377 nm (26525 cm^{-1}), 365 (27397 cm^{-1}) dos íons de Er^{3+} inseridos na matriz vítrea AH3.X.

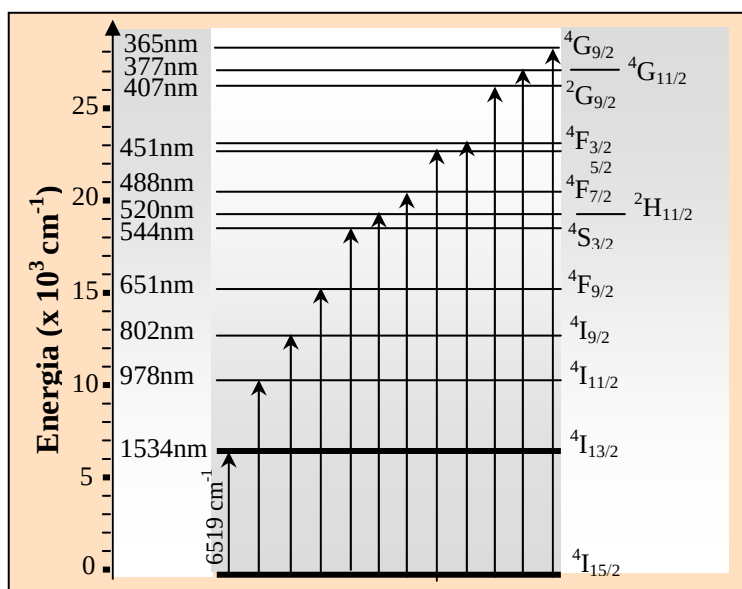


Figura 5.22. Diagrama de energia dos íons de Er^{3+} [CARNALL, 1965].

A Tab. 5.8 mostra tanto os valores dos níveis de energia calculados por W. T. Carnall [CARNALL, 1965] como os observados através dos espectros de AO nas Figuras 5.20 e 5.21, para íons de Er^{3+} . Podem-se observar diferenças de energia, relativamente, pequenas entre os valores calculados e os observados experimentalmente. Este fenômeno é conhecido na literatura e pode ser atribuído ao tipo de material hospedeiro de íons de Érbio [CARNALL, 1965].

Tabela 5.8. Transições, comprimento de onda, energia calculada e experimental, para o Er^{3+} , na matriz **AH3.X**. (**DM** $\rightarrow$ transição via dipolo magnético, **DE** $\rightarrow$ transição via dipolo elétrico) [CARNALL, 1965].

Transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
	Experimental	Calculada		
$^4\text{I}_{13/2}$	6519 (1534 nm)	6547 (1527 nm)	-28	DM/DE
$^4\text{I}_{11/2}$	10225 (978 nm)	10177 (983 nm)	48	DE
$^4\text{I}_{9/2}$	12469 (802 nm)	12325 (811 nm)	144	DE
$^4\text{F}_{9/2}$	15361 (651 nm)	15144 (660 nm)	217	DE
$^4\text{S}_{3/2}$	18382 (544 nm)	18305 (546 nm)	77	DE
$^2\text{H}_{11/2}$	19231 (520 nm)	19211 (521 nm)	20	DE
$^4\text{F}_{7/2}$	20492 (488 nm)	20300 (491 nm)	192	DE
$^4\text{F}_{5/2}$	22173 (451 nm)	21950 (451 nm)	223	DE
$^4\text{F}_{3/2}$	22272 (449 nm)	22308 (448 nm)	-36	DE
$^2\text{G}_{9/2}$	24570 (407 nm)	24478 (409 nm)	92	DE
$^4\text{G}_{11/2}$	26525 (377 nm)	26434 (378 nm)	91	DE
$^4\text{G}_{9/2}$	27397 (365 nm)	27412 (365 nm)	-15	DE

Além das observações e conclusões já efetuadas, com base nas [Figs. 5.18-21](#) e na [Tab. 5.8](#), pode-se concluir, também, que os íons Er^{3+} não provocaram uma perturbação significativa nos estados dos seus vizinhos, já que as posições das suas bandas de AO permanecem fixa em função da concentração deles.

Até então, estudou-se os estados de energia dos íons de Er^{3+} com base em espectros de absorção óptica. Em seguida, faz-se necessário o estudo da transição radiativa permitida ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), que é de interesse desta pesquisa, em que se pode observar através da aquisição de espectros de fotoluminescência (PL), como segue.

5.3.4. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A Fig. 5.23 mostra os espectros PL da matriz vítrea AH3.X dopada com concentrações crescentes de íons de Er_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 514,5 nm (19436 cm^{-1} , $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$) de um laser de Ar^+ , em que se observa uma banda de emissão centrada em torno de 1535 nm (6515 cm^{-1} ; $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), que é a de interesse desta pesquisa.

Observa-se que a intensidade da banda de emissão centrada em torno de 1535 nm (6515 cm^{-1}) aumenta com a concentração de Er_2O_3 .

É importante ressaltar, que diante dos objetivos deste trabalho de pesquisa, a transição eletrônica de emissão permitida para íons de Er^{3+} , de maior interesse é $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Isto devido a vários fatores como, por exemplo, o estado metaestável $^4\text{I}_{13/2}$ apresenta tempo de vida relativamente grande e que tanto a banda de emissão como a de absorção, resultantes de transições eletrônicas entre $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$, estão centradas em torno da terceira janela óptica.

Outro fator relevante, quando se trata de amplificação óptica, é a largura da meia altura da banda de emissão. Portanto, quanto maior for a largura da banda de emissão mais canais podem ser utilizados na transmissão de informações ao mesmo tempo. Diante destes fatos relevantes far-se-á necessário, tanto a determinação do tempo de vida do estado $^4\text{I}_{13/2}$ como a largura da meia altura da banda de emissão correspondente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} são determinadas, como segue.

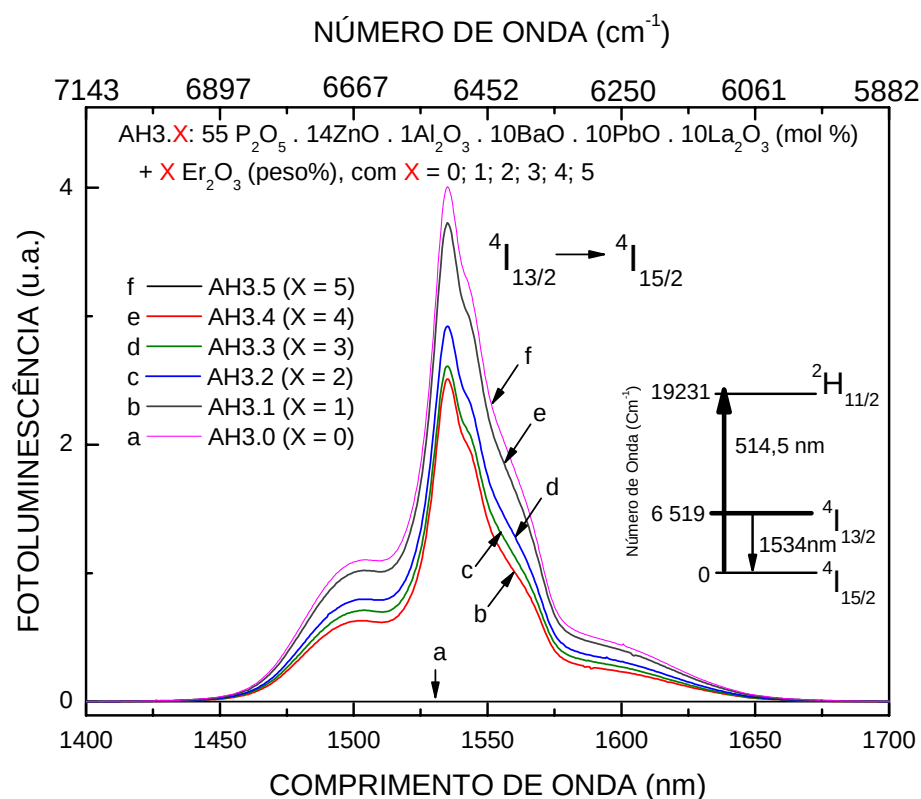


Figura 5.23. Espectros de emissão PL da matriz vítrea AH3.X (X = 0, 1, 2, 3, 4 e 5 (peso% de Er₂O₃)), obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 514,5 nm (19436 cm⁻¹).

A Tab. 5.9 mostra o comportamento da banda de emissão PL centrada em torno de 1535 nm (6 515 cm⁻¹, ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}), quanto à largura da meia altura, altura e posição (λ_{PICO}), em função da concentração de Er₂O₃ na matriz AH3.X à temperatura ambiente. Observa-se que tanto a largura da meia altura como a altura da banda de emissão aumenta com a concentração de Er₂O₃. Já a posição dessa banda de emissão (λ_{PICO}), praticamente, não se altera com a concentração de Er₂O₃.

Tabela 5.9. Largura da meia altura, altura e posição (λ_{PICO}) da banda de emissão PL centrada em torno de **1535 nm (6515 cm⁻¹; ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2})** em função da concentração de **Er₂O₃** na matriz vítrea **AH3.X** à temperatura ambiente.

AMOSTRA XEr ₂ O ₃ (peso%)	Largura da Meia altura (nm)	Altura (u.a.)	Posição (λ_{PICO}) (x 10 ⁻¹ nm)
AH3.0 (X = 0)	-----	-----	-----
AH3.1 (X = 1)	259,09	2,51314	15348,62
AH3.2 (X = 2)	288,15	2,6108	15352,17
AH3.3 (X = 3)	297,95	2,92391	15349,6
AH3.4 (X = 4)	298,24	3,72805	15350,38
AH3.5 (X = 5)	304,34	4,00921	15349,8

A Fig. 5.24 mostra o diagrama de níveis de energia do Er³⁺ correspondente tanto aos espectros de fotoluminescência da transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}, que é de interesse desta pesquisa e mostrados na Fig. 5.23, como outras também permitidas, utilizando a linha de excitação 514,5 nm (19436 cm⁻¹; ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}). Por esta razão é que Fig. 5.23 contem somente a banda de emissão PL centrada em torno de 1535 nm (6515 cm⁻¹), correspondente à transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}.

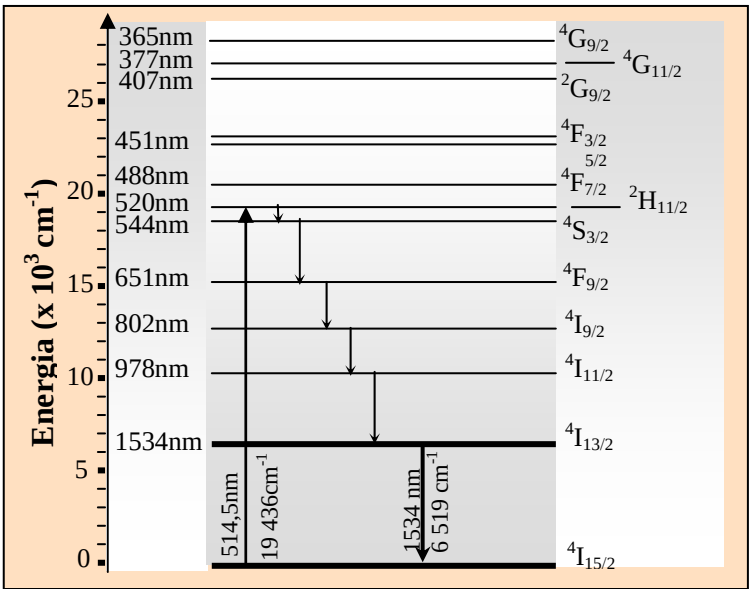


Figura 5.24. Diagrama de energia dos íons de Er³⁺, utilizando a linha de excitação **514,5 nm (19436 cm⁻¹)**.

A Fig. 5.25 mostra a correspondência entre os espectros de AO e de PL da matriz vítrea AH3.X (X = 1 (peso% de Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, tanto para as transições eletrônicas de absorção como de emissão, respectivamente, entre os estados $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$. Observa-se que a banda de absorção óptica (AO) possui um máximo em 1534 nm (6519 cm^{-1}). Já a banda de fotoluminescência (PL) possui um máximo em 1535 nm (6515 cm^{-1}). Observa-se, também, que há uma superposição dos espectros de AO e de PL na faixa de comprimento de onda correspondente a meia altura de ambos com um deslocamento de aproximadamente 1 nm. Diante desta observação experimental, quanto à superposição das bandas de AO e de PL, a matriz vítrea AH3.X além de apresentar outras propriedades espectroscópicas e térmicas boas, para fibra óptica, ela é uma boa hospedeira de íons de terras raras, visando construção de um amplificador óptico, já que absorve e emite radiação na mesma faixa de comprimentos de onda. Esta é uma das propriedades ópticas dos íons de Er^{3+} , quando inseridos em determinados materiais, tanto de absorção como de emissão entre os estados $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$, em que são importantes para aplicações em amplificação óptica, em conjunto com a largura da meia altura da banda de emissão, índice de refração e tempo de vida em função da concentração desses íons, como segue.

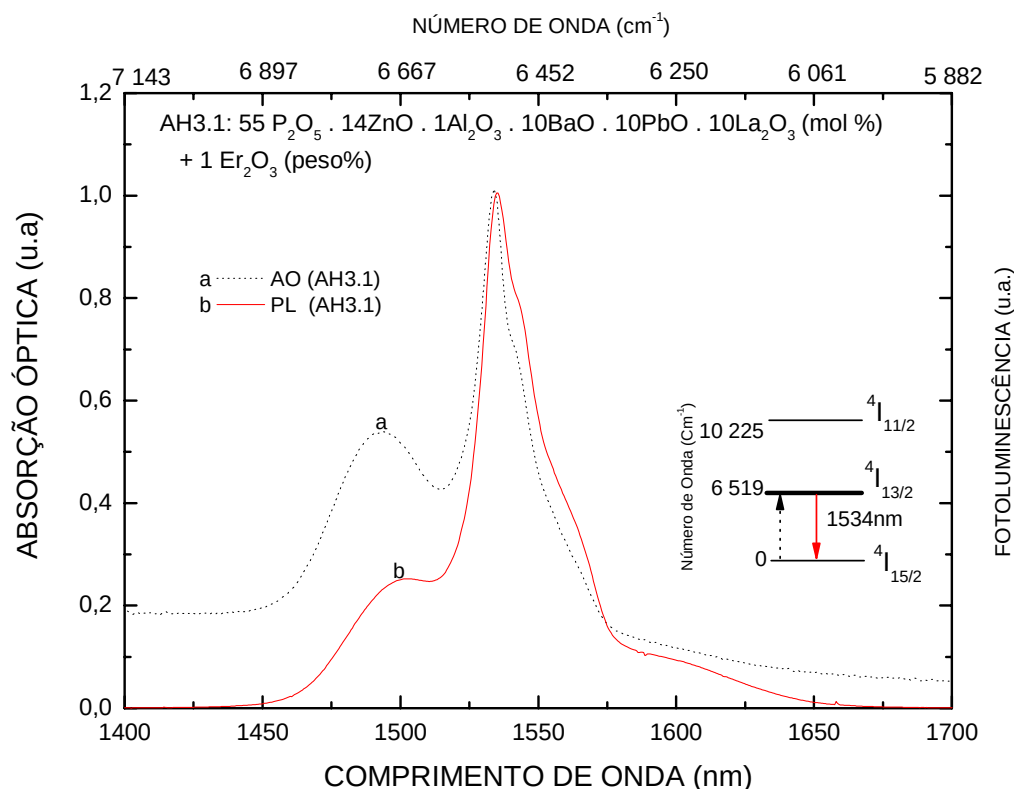


Figura 5.25. Espectros de AO e de emissão PL dos íons de Er^{3+} , na matriz vítrea AH3.X (X = 1 (peso% de Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, para as transições entre os estados $4I_{13/2}$ e $4I_{15/2}$, utilizando a linha de excitação 514,5 nm (19436 cm^{-1}).

5.3.5. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Nesta terceira etapa as medidas de índice de refração foram realizadas, utilizando-se o mesmo processo e tipo de iluminação das etapas anteriores, e encontram-se na Tab. 5.10 e na Fig. 5.26 para melhor compreensão do comportamento desse parâmetro.

Tabela 5.10. Índice de refração de todas as amostras da terceira etapa (erro de $\pm 0,0005$)

Amostra	Índice de Refração
AH3.0	1,4725
AH3.1	1,4866
AH3.2	1,4710
AH3.3	1,4772
AH3.4	1,5143
AH3.5	1,4772

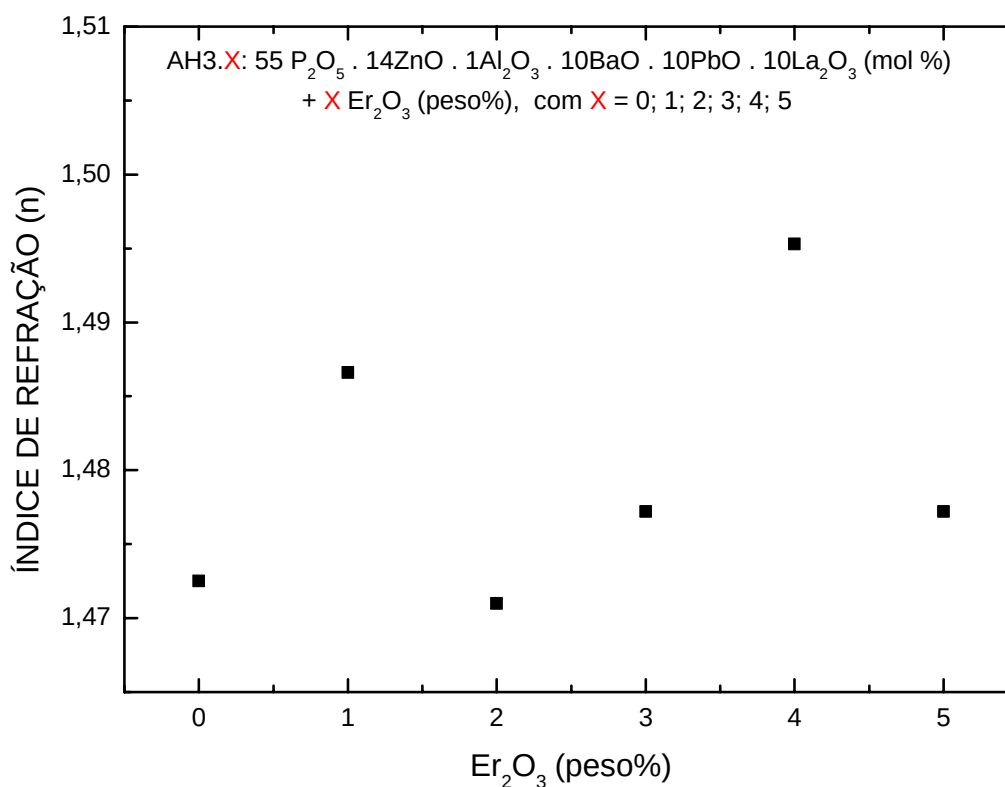


Figura 5.26. Variação do índice de refração em função da concentração de Er_2O_3 , na matriz vítrea **AH3.X**.

Pode-se observar da [Fig. 5.26](#) que o índice de refração aumenta ligeiramente com a concentração de óxido de érbio. Este resultado contrasta com os resultados obtidos por [GORVENIA \[2004\]](#), em cujo trabalho o índice de refração dos vidros, à base de óxido de telúrio, diminuía com o aumento de óxido de érbio.

Observa-se que o índice de refração de todas as amostras é menor que 2. Este fato foi observado em todas as três etapas deste trabalho.

5.3.6. TEMPO DE VIDA LUMINESCENTE

É sabido que um dos parâmetros crítico, quanto ao sucesso de um amplificador óptico, é o tempo de vida do estado “*metaestável*” que permite a necessária inversão de população, para obter-se amplificação óptica com potências de bombeamento da ordem poucos mW [XU et al, 2003]. Portanto, diante das propriedades ópticas dos íons de Er^{3+} e dos objetivos deste trabalho de pesquisa, o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ é investigado em função da concentração deles quando inseridos na matriz vítrea AH3.X, por ser um fator importante em amplificação óptica.

Neste presente trabalho, os tempos de vida luminescentes do estado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} foram obtidos, utilizando um monocromador Digikrom 480 (Spectral Products) com foco de 50 cm, detector de InGaAs com tempo de resposta de 0,1 microsegundo, laser de 980 nm (1,3W) e um osciloscópio TDS220 da Tektronix, e estão apresentados na Tab. 5.11. Para melhor visualização da dependência desses tempos de vida com a concentração dos íons de Er^{3+} construiu-se o gráfico da Fig. 5.27.

Tabela 5.11. Dependência do tempo de vida radiativo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na matriz vítrea AH3.X.

Amostra	Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} (ms)
AH3.0	-
AH3.1	1,2
AH3.2	0,9
AH3.3	0,5
AH3.4	0,4
AH3.5	0,35

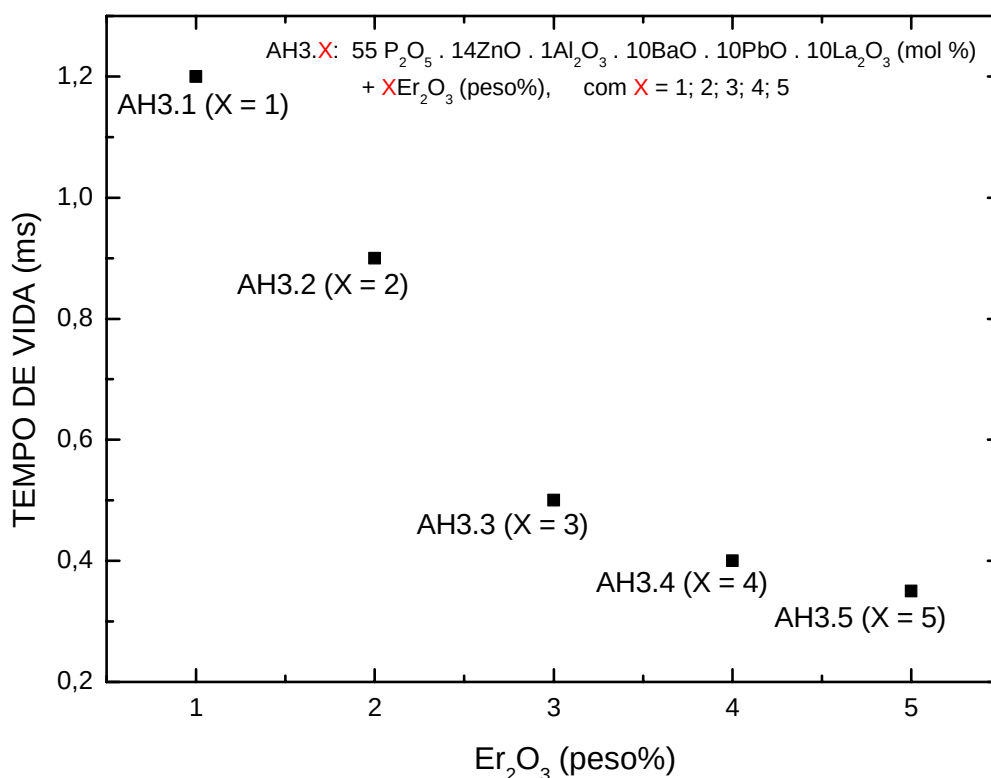


Figura 5.27. Dependência do tempo de vida radiativo do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da concentração de Er_2O_3 inseridos na matriz vítrea AH3.X.

O tempo de vida das transições nos diferentes átomos chega a ser menor do que $1\mu s$ [RIBEIRO, 2003]. Já os tempos de vida do estado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , como se pode observar na Tab. 5.11 e no gráfico da Fig. 5.27, decresce com o aumento da concentração de íons Érbio inseridos na matriz vítrea AH3.X, obtendo um valor máximo a 1,2 ms, para $1Er_2O_3$ (peso%). Pode-se observar que o tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} quando inseridos na matriz vítrea AH3.X é cerca de 5, 4 e 2 vezes menores do que os encontrados, respectivamente, por GORVENIA (2004); YANG et al (2004) e DESIRENA et al (2005) e YAN et al (1995). Portanto, diante deste fato, vários fatores podem ser diretamente responsáveis pela diminuição dos tempos de vida do $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , quando inseridos na matriz vítrea AH3.X, tais como: a) concentrações relativamente altas de íons de Er^{3+} , causando relaxação cruzada; b) presença de hidroxilas na matriz vítrea AH3.X

hospedeira dos íons de érbio, ocasionando os fenômenos de transferência de energia entre Er^{3+} e OH^- ; c) fônons de alta energia da própria matriz vítrea AH3.X , absorvendo parte das transições radiativas, como segue. Portanto, partindo da primeira hipótese, é sabido que a concentração pode provocar um tipo de interação entre os íons de Er^{3+} , chamada de “Relaxação Cruzada”, descrito no [CAPÍTULO 2](#), em que haverá uma diminuição das transições radiativas e um aumento das não radiativas, diminuindo com isto o tempo de vida do estado “metaestável” $^4\text{I}_{13/2}$ [[YAN et al, 1995](#)]. Já as outras hipóteses são, também, confirmadas por vários pesquisadores, em que justificam esta diferença nos resultados baseados em duas razões: primeiro devido a presença do radical OH^- nas composições, considerado um dos mais importantes fontes de “quenching” [[DESIRENA et al, 2005](#); [YANG et al, 2004](#); [XU et al, 2003](#); [LIU et al, 2003](#); [YAN et al, 1995](#); [PETERS & WALTER, 1998](#)] e segundo devido a alta energia de fônons da matriz hospedeira [[YANG et al, 2004](#); [DESIRENA et al, 2005](#); [XU et al, 2003](#)]. Portanto, segundo vários autores [[XU et al, 2003](#); [YANG et al, 2004](#)] a presença do radical OH^- é considerado uma das mais importantes fontes de “quenching” nos vidros dopados com Er^{3+} , o qual é atribuído a uma forte extensão de vibração em 2790 nm. A energia de transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, do Er^{3+} , corresponde a do segundo harmônico de vibração do OH^- (1530 nm; 6536 cm^{-1} ; [[YANG, 2003](#)]). Relaxações não radiativas ocorrem pela excitação de dois fônons vibracionais OH^- . [PETER & WALTER \[1998\]](#) atribui esta redução do tempo de vida com o aumento da concentração de Er^{3+} a uma migração da energia seguida por um “quenching” em um OH^- como ilustra a [Fig. 5.28](#). Nesta figura observa-se que quando o elétron, no primeiro íon à esquerda, sofre transição para o nível fundamental, este emite um fóton que é absorvido por um segundo íon não excitado, que em seguida também sofre transição e emite um fóton, que é absorvido por um radical OH^- , no qual decai gerando dois fônons.

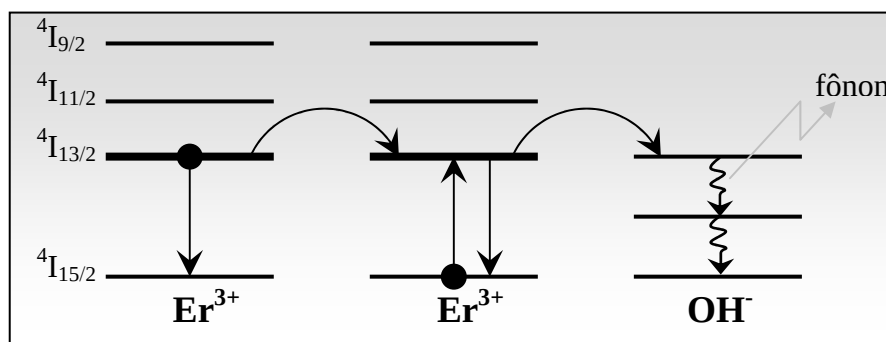


Figura 5.28. Diagrama da migração de energia de um íon de Er^{3+} excitado para um outro não excitado seguido por “quenching” em um OH^- [PETER & WALTER, 1998].

A máxima energia de fônon de um material hospedeiro tem muito efeito sobre as propriedades de emissão, tal como a taxa de decaimento não radiativo e a eficiência quântica [YANG et al, 2004]. A Fig. 5.29 ilustra a redução da população do nível “metaestável” $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} e consequentemente do seu tempo de vida, via relaxação multifonons. Segundo YANG (2004) a energia de fônon para o vidro fosfato é 1300 cm^{-1} (7692 nm). Como o “gap” de energia da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ é de 6536 cm^{-1} (1530 nm), então, um elétron que sofre esta transição originará 5 fônons. Apenas para comparação, a energia de fônon para os vidros telúricos, germânicos e silicatos são 750 cm^{-1} (13333 nm), 900 cm^{-1} (11111 nm) e 1100 cm^{-1} (9090 nm), respectivamente. Estas energias são menores do que a do vidro fosfato, o que implica que nestes vidros, quando um elétron sofre esta mesma transição, originará uma maior quantidade de fônons.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES FINAIS

Diante dos objetivos deste trabalho de pesquisa, em que se propõe o estudo do sistema $P_2O_5 \cdot ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot AO \cdot PbO \cdot La_2O_3$ (mol%) com $A = Ba$; Mg e adições de Er_2O_3 (peso%), para aplicação em fibras ópticas e guias de ondas planares, pode-se concluir que:

a) A variação da concentração de La_2O_3 na composição deste sistema proposto é um fator dominante quanto às propriedades térmicas, obtendo-se desta forma o maior parâmetro GS para uma concentração de 10 mol%. Pode-se concluir, também, que o vidro resultante deste sistema apresenta máxima transmitância, na região das janelas ópticas, e menor densidade de hidroxilas, para esta mesma concentração de La_2O_3 . Conclui-se também que tanto os parâmetros térmicos como os ópticos dos vidros são praticamente iguais, ao se utilizar as rotas P_2O_5 ou H_3PO_4 . Diante deste fato, na segunda etapa desta pesquisa, manteve-se fixa a concentração de La_2O_3 e variou-se a quantidade de PbO , adotando a rota H_3PO_4 , devido às facilidades técnicas experimentais quanto à pesagem de ácido fosfórico ao invés do óxido de fósforo (por ser extremamente higroscópico).

b) A variação da concentração de PbO , mantendo 10 mol% La_2O_3 na composição deste sistema, mudou o índice de refração conforme esperado, obtendo-se maior valor para 10 mol% de óxido de chumbo. Pode-se concluir também que à medida que aumenta a concentração de PbO no referido sistema diminuiu a densidade de hidroxila no vidro resultante. Concluiu-se também que quando se substitui MgO por BaO no sistema contendo 10 mol%, tanto de La_2O_3 como PbO , a estrutura dos vidros resultantes muda, já que o índice de refração torna-se maior. Diante

destas conclusões, adotou-se o sistema $P_2O_5 \cdot ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot AO \cdot PbO \cdot La_2O_3$ (mol%) com $A = Ba$ e adições de Er_2O_3 (peso%), na terceira etapa desta pesquisa, para confecção do núcleo da fibra óptica, com 10 mol% tanto de La_2O_3 e PbO . Já para a casca da fibra óptica sugere-se o sistema $P_2O_5 \cdot ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot AO \cdot PbO \cdot La_2O_3$ (mol%) com $A = Mg$, por apresentar menor índice de refração menor e propriedades térmicas equivalentes.

c) O aumento da concentração do dopante Er_2O_3 , na faixa de 1 – 5 % em peso do sistema $P_2O_5 \cdot ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot AO \cdot PbO \cdot La_2O_3$ (mol%) com $A = Ba$, diminuiu o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ e favoreceu a largura da meia altura da banda de emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1535 nm; 6515cm^{-1}). O tempo de vida experimental deste estado foi de 1,2 ms, para uma concentração de 1% em peso de Er_2O_3 . Observou-se que este tempo de vida é relativamente pequeno, comparado com a literatura, quando íons de érbio são inseridos em outros tipos de matrizes vítreas. Diante destes resultados experimentais e da literatura, pode-se concluir que tanto a densidade de hidroxilas existentes como as altas energias de fônons nos vidros resultantes à base de fosfatos fazem com que o tempo de vida seja relativamente pequeno. Tais íons transferem energia para os radicais $OH^\cdot$ e para a própria rede vítrea. Pode-se concluir, também, que à medida que a concentração de íons de érbio aumenta neste sistema, há o favorecimento de processos de relaxação cruzada (*quenching*), diminuindo o tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} . Estes resultados para o sistema em estudo não são totalmente conclusivos devido a que não foram realizados estudos mais aprofundados para determinar qual fenômeno foi o maior responsável pelo tempo de vida. (se foi a quantidade de íons de Er, relaxação cruzada ou a grande quantidade de hidroxilas nos vidros). Pela discussão abordada pode-se inclinar a ser a grande quantidade de hidroxilas que podem ser mudadas conforme a metodologia de fusão dos vidros dopados.

Portanto, pode concluir, finalmente, que neste estágio de pesquisa a concentração mais adequada de Er_2O_3 para a construção do núcleo da fibra óptica é a de 1% em peso, devido ter apresentado o maior tempo de vida do

estado $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , mesmo não sendo esta a concentração que apresentou maior largura da meia altura da banda de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Diante dos resultados obtidos no referido sistema, inéditos, pode-se afirmar ser promissor na fabricação de fibras ópticas e guias de ondas planares, e concluiu-se que os sistemas com tais composições, respectivamente da casca e do núcleo de uma possível fibra óptica, são $63\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MgO} \cdot 2\text{PbO} \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ (mol%) e $55\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ (mol%) + $1\text{Er}_2\text{O}_3$ (peso%).

6.2 – FUTUROS TRABALHOS

Futuros trabalhos a serem realizados:

- Eliminação dos radicais $\text{OH}^\cdot$ usando um ou mais dos seguintes procedimentos:
 - 1) secagem no vácuo;
 - 2) aumento da temperatura de fusão;
 - 3) refusão do vidro numa atmosfera livre de vapor d'água.
- Repetir a *Terceira Etapa* usando concentrações abaixo e acima de 1 peso% de Er_2O_3 , para obter Tempos de Vida possivelmente maiores.
- Repetir todas as etapas utilizando o seguinte procedimento: usar o ácido fosfórico, adicionado ao cadinho com os outros componentes e deixado permanecer juntos durante a noite e então secos em baixa temperatura de 100 a 500°C, com uma controlada baixa taxa de aquecimento para remover grande parte da água presente dentro da amostra. Este processo promove a gradual formação do fosfato e sua desidratação. Esta amostra desidratada é colocada num forno inicialmente em cerca de 750°C e aquecido gradualmente. A temperatura de fusão foi de 1100 - 1450°C dependendo da composição. O vidro fundido permanece cerca de 6h na temperatura de fusão. Este vidro assim fundido é colocado dentro de um cadinho de grafite e recozido em 390-450°C.
- Aplicação de Raman em todas as etapas, principalmente na última etapa, visando à comprovação de uma banda de absorção em torno de 1530 nm (6536 cm^{-1}) para análise dos aspectos estruturais.

6.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ARRIAGADA, J. C.; W. Burckhardt, A. Feltz, The Influence of the Water-Content on Absorption and Dispersion Behavior of Calcium Meta-Phosphate Glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **51**, 1987, 375-385.

ATKINS, P. W., *Físico-Química*, vol 2, 6^a ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1999.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change I. General Theory, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103-1112.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change II. "Transformation-time Relations for Random Distribution of Nuclei", *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212-224.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change III. Granulation, Phase Change and Microstructure, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177-184.

BANSAL, N. P., DOREMUS, R. H., Handbook of Glass Properties, Academic Press (1986) 678 pags.

BEALES, K. J, DAY, C. R., A Review of Glass Fibres for Optical Communications, *Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 5-21.

BURCKHARDT, W., A. Feltz, The Influence of the Water-Content on Absorption and Dispersion Behavior of Calcium Meta-Phosphate Glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **51**, 375-385.

CABRAL JR., A. A., Taxas Críticas de Resfriamento em Silicatos Vítreos que Nucleiam Homogeneamente, Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (1995) 230 pags.

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.

CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.
CHEN, B.J.; Righini, G.C.; Bettinelli, M.; Speghini, A. "*A Comparison Between Different Methods Of Calculating The Radiative Lifetime Of The $^4i_{13/2}$ Level Of Er^{3+} In Various Glasses*". Journal of Non-Crystalline Solids 322 (2003) 319-323.

DESIRENA, H. ; Rosa, E. De La; Dias-Torres, L.A.; Kumar, G.A. "*Concentration effect of Er^{3+} íon on the spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped phosphate glass*". Optical Materials 28 (2006) 560-568.

DUARTE E. L.; Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios-X, Dissertação de Mestrado do Instituto de Física da USP/São Paulo, 2000.

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

EYRING, H. . Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 283-291.

GAMBLING, W. A., Foreword: The Evolution of Low Loss Optical Fibres, *Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 1-4.

GASIOROWICZ, Stephen: *Física Quântica*, Ed Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p-480.

GFROERER T. H., Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000, pp. 9209-9231

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).

GUO, G., Chen, Y., Thermal Analysis and Infrared Measurements of a Lead-Barium-Aluminum Phosphate Glass, *J. Non-Cryst. Solids* **201** (1996) 262-266.

GUTZOW, I., Schmelzer, J. W. P., The Vitreous State, Springer-Verlag (1994).

HARADA, T., In, H., Takebe, H., Morinaga, K., Effect of B2O3 Addition on the Thermal Stability of Barium Phosphate Glasses for Optical Fiber Devices, *J.*

-
- Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 408-411.
-
- HONKANEN, S., Najafi, S. I., Wang, W. J., Composite Rare-Earth-Doped Glass Waveguides, *Elect. Letters* **28** (1992) 746-747.
-
- JAMES, P. F., Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **73** (1985) 517-540.
-
- JERMOUMI, T., Hafid, M., Toreis, N., Density, thermal and FTIR Analysis of (50-x)BaO.xFe₂O₃.50P₂O₅ Glasses, *Phys. Chem. Glasses* **43** (2002) 129-132.
-
- JOHNSON, W. A., R. F. Mehl. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **135** (1939) 416-443.
-
- LEWIS, M. H. (Ed.). Glasses and Glass-Ceramics. Chapman & Hall (1989) 179 págs.
-
- LIU, H. S., Shih, P. Y., Chin, T. S., Low Melting PbO-ZnO-P₂O₅ Glasses, *Phys. Chem. Glasses* **37** (1996) 227-235.
-
- LIU, Z.; Qi, C.; Dai, S.; Jiang, Y.; Hu, L.. "Spectra And Laser Properties Of Er³⁺, Yb³⁺: Phosphate Glasses". *Optical Materials* **21** (2003) 789-794.
-
- KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* **29** (1959) 1702-1706.
-
- KOLMOGOROV, A.. Towards a Statistical Theory of the Crystallization of Metals, *Izv. Acad. Sci. URSS Ser. Math.* **1** (1937) 355-359.
-
- MESSADDEQ, Y., Desenvolvimento de Vidros Especiais para Fotônica. Tese de Livre-Docência, UNESP (2003) 254 págs.
-
- NASCIMENTO, M. L. F., *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos*. Dissertação de Mestrado. IF/USP (2000).
-
- 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.
-
- OLSHANSKY, R., Propagation in Glass Optical Waveguides. *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 341-367.
-

-
- OUCHETTO, M.; Elouadi, B., Parke, S., Infrared Investigation of the chemical durability of lanthanum-zinc ultraphosphate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **32**, (1991) 43-47.
-
- OZAWA, T., Kinetics of Non-Isothermal Crystallization. *Polymer* **12** (1971) 150.
-
- PATEL, F. D., DiCarolís S., Lum P., Venkatesh S., Miller J. N., *IEEE Phot. Tech. Letters* **16** (2004) 2607-2609
-
- PEDREIRA, V. A. V., Espectroscopia Raman em Compostos KBr-Br₂, KI-Br₂ e do HOPG-Br₂. Dissertação de Mestrado do IF/UNICAMP (1996) 67 pags.
-
- PEITL Fo., O. *Vitro-cerâmica Bioativa de Alto Desempenho Mecânico*. Tese Universidade Federal de São Carlos / UFSCar (1995) 369 págs.
-
- PETERS, P.M.; Walter, S.N. Houde-. "*Local Structure Of Er³⁺ In Multicomponent Glasses*". *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998) 162-169.
-
- REISFELD, R. JORGENSEN, C. K., in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed K. A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1984.
-
- RIBEIRO, José Antônio Justino. "Comunicações Ópticas", Ed. Érica Ltda, S. Paulo, 2003, págs. 367-387
-
- SAMPAIO, Juracy Aparecido. "Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com íons Terras-Raras". *Tese de Mestrado*. UNICAMP (1997).
-
- SENESCHAL, K.; Smektala, F.; Bureau, B.; Floch, S. J.; Luo, T.; Lucas, J.; Peyghambarian, N.. "*Properties and structure of high erbium doped phosphate glass for short optical fibers amplifiers*". *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1433 -1442
-
- SKAPSKI, A. S., The surface tension of liquid metals, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 389-393.
-
- SILVA, Valéria Loureiro. Aplicações de fibras ópticas na geração de pulsos ópticos ultracurtos. *Tese de Doutorado*. UNICAMP (1990)
-
- TIPLER, P.A. "*Física*", editora LTC, vol. 2, Rio de Janeiro, 1999, pág. 346.
-
- TURNBULL, D. Correlation of liquid–solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets. *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 769-769.
-
- TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* **10** (1969) 473-488.
-

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.

UHLMANN, D. R. Glass formation, a contemporary view. *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 95-100.

VAN DER PLAATS, G. "high Performance Sensor for Heat-flux Differential Scanning Calorimetry"• ARTICLE *Thermochimica Acta*, Volume 166, 15 September 1990, Pages 331-336

VELLI, L. L., Varsamis, C. P. E., Kamitsos, E. I., Möncke, D., Ehrt, D., Structural Investigation of Metaphosphate Glasses, *Phys. Chem. Glasses* **46** (2005) 178-181.

VOGEL, W. *Glass Chemistry*, Springer-Verlag (1994)

WEBER, M. J. Science and Technology of Laser Glass, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 208-222.

WEBER, M. J.: *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3* , Physical Review **157**, 1967, 262

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 Optical 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, J.; Dai, S.; Dai, N.; Wen, L.; Hu, L.; Jiang, Z.. "Investigation on Nonradiative Decay of $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Transition of er^{3+} - Doped Oxide Glass.". Journal of Luminescence **106** (2004) 9-14.

YANG, Richard D., TRIPATHY, S.,LI, Yuntao, SUE, Hung-Jue: "Photoluminescence and Micro-Raman Scattering in ZnO Nanoparticles: The Influence of Acetate Adsorption", Chemical Physics Letters **411**, 2005, 150-154

ZACHARIASEN, W. H., The atomic arrangement in glasses, *J. Am. Chem.Soc.* **54** (1932) 3841-3851.

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

ZANOTTO, E. D. and F. A. B. Coutinho. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? *J. Non-Cryst. Solids* **347** (2004) 285-288.

ZARZYCKI J. "Glasses and Vitreous state", Cambridge University Press, (1991) 464 págs.

ZONETTI, L. F. C. *Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* . Tese de mestrado apresentado no Instituto de Física de São Carlos (1999).
