

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

**Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras
para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas
Planares**

Jaime Vitalino Santos

Uberlândia, 17 de abril de 2006

Jaime Vitalino Santos

***Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em
Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares***

Uberlândia
17 de abril de 2006

Jaime Vitalino Santos

***Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em
Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares***

Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre em Física pela
Universidade Federal de Uberlândia, sob
orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira
Dantas e co-orientação do Prof. Dr.
Marcio Luis Ferreira Nascimento

Uberlândia
17 de abril de 2006

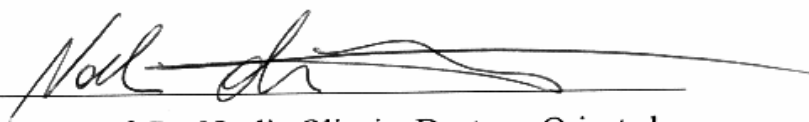
Jaime Vitalino Santos

“Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras
Ópticas e Guias de Ondas Planares”

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.

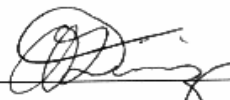
Uberlândia, 17 de Abril de 2006.

Banca Examinadora:



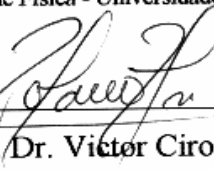
Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas – Orientador

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Omar Oliveira Diniz Neto

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

Departamento de Física e Química – UNESP/Ilha Solteira

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

S237e Santos, Jaime Vitalino, 1956-

Estudo de vidros fosfatos dopados com terras raras para aplicação em fibras ópticas e guias de ondas planares / Jaime Vitalino Santos. - 2006. 124f. : il.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Vidro - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

A Sócrates (filósofo grego), Jesus
Cristo, Mahatma Gandhi e Buda,
exemplos de equilíbrio entre razão e
sentimento, pensamento e ação...
Minha eterna admiração.

Aos meus pais, Francisco Vitalino e Maria de Jesus, pelo amor, paciência (impaciência) e dedicação em todos os momentos de minha vida.

Agradecimentos

Manifesto minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho. Cabem nesse momento os devidos agradecimentos como reconhecimento de suas valiosas colaborações. Em especial, agradeço:

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela coragem em me ter como aluno de mestrado, quando, na época, faltava pouco tempo para vencer o prazo de término como aluno regular e ainda pelo seu incentivo, dedicação, interesse, paciência (e impaciência), amizade e presteza em indicar os caminhos para atingir as metas necessárias à conclusão do presente trabalho.

Ao Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento, meu co-orientador, pelo trabalho “monstruoso” de correção de toda a dissertação, por um número infindável de vezes, pelas sugestões sugeridas de mudanças nesta dissertação, pela realização de todas as medidas e curvas de DSC, como pelo cálculo e interpretação dos parâmetros.

Ao Prof. Dr. Otávio Luiz Bottcchia pela sugestão de obter o P_2O_5 a partir do H_3PO_4 .

A Prof. Raigna A. da Silva Zadra Armond pelo auxílio sobre caracterizações térmicas.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, pela disponibilidade do equipamento de Absorção Óptica.

Aos Professores do Instituto de Física, no qual tive a oportunidade de aprender e conviver.

Ao Dr. Jalles Franco Costa, pelas caracterizações ópticas e discussões dos resultados experimentais de fotoluminescência e Raman.

Aos amigos conquistados no Mestrado: Jéferson, Ricardo, Djalma, Damaso, Marcos Dionísio, João, Marcelo, Priscila, Thais, Elias, Flávio, Gilmar, Eliton... pela agradável convivência e companheirismo.

Ao técnico do LNMIS, Edmar, pela amizade e colaboração nas soluções técnicas.

Aos Dr. Walter Elias F. Ayta e Dr. Juan Carlos R. Mittani do Instituto de Física da USP.

Aos funcionários do Instituto de Física: Agrenor, André, Flávio (Catilau), Maria José, Jussara, Lúcia, Rui, Samuel.

A Deus, pela beleza do Universo fora e dentro de cada um de nós.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento

Índice

Lista de Símbolos.....	XIII
Lista de Figuras	XIV
Lista de Tabelas.....	XVIII
Resumo.....	XX
Abstract.....	XXI

Capítulo 1

I. Introdução e objetivos.....	01
1.1. Introdução	01
1.2. Objetivos desta Dissertação	03

Capítulo 2

2. Fundamentos Teóricos	05
2.1. Breve História do Vidro	05
2.2. Definição de Vidros	07
2.3. Aspectos Fenomenológicos	08
2.3.1. Definição de Temperatura de Transição Vítrea (T_g)	08

2.3.2. O Intervalo de Transição Vítrea	10
2.3.3. Condições para Vitrificação	10
2.3.3.1. Critério de Goldschmidt (1926)	11
2.3.3.2. Regras de Zachariasen (1932)	11
2.3.4. Modelos Cinéticos	14
2.3.5. Cristalização	15
2.4. Teoria da Nucleação Clássica	16
2.5. Crescimento de Cristais	21
2.5.1. Crescimento Normal	21
2.5.2. Crescimento por Discordâncias em Espiral	23
2.6. Teoria Cinética Geral para a formação de vidros	23
2.7. Parâmetro de Vitrificabilidade e de estabilidade vítrea	24
2.8. Guias de Ondas	27
2.9. Fibras Ópticas	27
2.10. Amplificador Óptico	28
2.10.1. Funcionamento do Amplificador Óptico	28

2.11. O Érbio	30
2.12. Regras de Transição em Terras Raras	34
2.12.1. Átomo de um Elétron	34
2.12.2. Transições Espectroscópicas	36
2.12.3. Regras de Seleção	36
2.12.4. Teoria de Judd-Ofelt – Parâmetros de Intensidade Ω_λ	38
2.12.5. Probabilidade de Transição	38
2.12.6. Teoria de Judd-Ofelt	39

Capítulo 3

3. Análises Térmica, Óptica e Espectroscópica	49
3.1. Análise Térmica	49
3.1.1. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)	49
3.2. Transmitância e Absorção Óptica (AO)	50
3.3. Índice de Refração	52
3.4. Espectroscopia Raman	52

3.5. Fotoluminescência (PL) ...	53
---------------------------------	----

Capítulo 4

4. Procedimento Experimental	55
4.1. Escolha da Composição da Matriz Vítreas	55
4.2. Método de Fusão para Sintetize das Matrizes Vítreas	55
4.3. Materiais e Métodos	56
4.4. Sistemas Vítreos Estudados	57
4.5. Etapas deste presente trabalho	58
4.5.1 .Primeira Etapa	58
4.5.1.1. Primeira Rota	58
4.5.1.2. Segunda Rota (Alternativa)	59
4.5.2. Segunda Etapa	60
4.5.3. Terceira Etapa	60

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões	62
5.1. Primeira Etapa do Projeto	62
5.1.1. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)	62
5.1.2. Espectros de Transmittância	70
5.1.3. Absorção Óptica	74
5.1.4. Índice de Refração	77
5.2 – Segunda Etapa do Projeto.....	80
5.2.1. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)	80
5.2.2. Espectros de Transmittância	83
5.2.3. Absorção Óptica	85
5.2.4. Raman	87
5.2.5. Índice de Refração	89
5.3. Terceira Etapa do Projeto	91
5.3.1. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)	92
5.3.2. Espectros de Transmittância	94

5.3.3. Absorção Óptica	97
5.3.4. Fotoluminescência	104
5.3.5. Índice de Refração	108
5.3.6. Tempo de Vida Luminescente	110

Capítulo 6

6. Conclusões	115
6.1. Conclusões Finais	115
6.1. Futuros Trabalhos	118
6.3. Referências Bibliográficas	119

Lista de Símbolos

GS – (*Glass Stability*) parâmetro de estabilidade vítrea.

GFA – (*Glass Forming Ability*) parâmetro de vitrificabilidade.

X_c – Fração cristalizada.

q_{cr} – Taxa crítica de resfriamento.

T_g – Temperatura de Transição Vítrea.

T_x – Temperatura de Início (*onset*) da Cristalização.

T_c – Temperatura de Pico de Cristalização.

T_m – Temperatura de Fusão

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V com a temperatura (l : líquido; l_s : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p [ZARZYCKI, 1991].

Figura 2.2. Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [ZARZYCKI, 1991].

Figura 2.3. Diagrama esquemático de emissão estimulada.

Figura 2.4. Esquema de um amplificador óptico dopado com érbio.

Figura 2.5. Diagrama esquemático representativo dos níveis de energia para o érbio. Estão indicados os valores de energia para o deslocamento do nível fundamental para os estados excitados (AEN: valores para retirar os elétrons a partir do nível neutro [RIBEIRO, 2005]).

Figura 2.6. Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada (i) processo de excitação e (ii) processo de transferência de energia [GORVENIA, 2004].

Figura 2.7. Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente cooperativa (i) processo de excitação por dois íons e (ii) processo de transferência de energia [GORVENIA, 2004].

Figura 3.1. Esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para aquisição de dados espectrais, em que a fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio operando em 514,5nm (19436cm^{-1}).

Figura 5.1. Termogramas DSC das amostras A1.5 e AH1.5, aquecidas à taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 5.2. Termogramas DSC das amostras A1.6 e AH1.6, aquecidas à taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Figura 5.3. Termogramas *DSC* das amostras B1.6 e BH1.6, aquecidas à taxa de 20°C/min.
- Figura 5.4. Parâmetro de Angell em função da concentração de La_2O_3 para os sistemas da primeira etapa.
- Figura 5.5. Transmitância no visível e infravermelho próximo das amostras A1 e AH1.
- Figura 5.6. Transmitância no visível e infravermelho próximo das amostras B1 e BH1.
- Figura 5.7. Absorção óptica das séries A1 e AH1.
- Figura 5.8. Absorção óptica das séries B1 e BH1.
- Figura 5.9. Variação do índice de refração em função da concentração de La_2O_3 nas séries A1, B1, AH1 e BH1.
- Figura 5.10. Termogramas *DSC* das amostras AH2.6 e BH2.6, aquecidas à taxa de 20°C/min.
- Figura 5.11. Transmitância no visível e infravermelho próximo das amostras AH2 e BH2.
- Figura 5.12. Absorção óptica das séries AH2 e BH2.
- Figura 5.13. Espectros Raman das séries AH2 e BH2.
- Figura 5.14. Variação do índice de refração em função da concentração de PbO nas séries AH2 e BH2.
- Figura 5.15. Termogramas *DSC* das amostras AH3.0 e AH3.2, aquecida à taxa de 20°C/min.
- 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.

- 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.
- 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 Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, no infravermelho próximo.
- 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.
- 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.
- Figura 5.22.** Diagrama de energia dos íons de Er^{3+} [CARNALL, 1965].
- Figura 5.23.** Espectros de emissão PL da matriz vítrea AH3.X ($X = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 (peso% de Er_2O_3)), obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação $514,5 \text{ nm}$ (19436 cm^{-1}).
- Figura 5.24.** Diagrama de energia dos íons de Er^{3+} , utilizando a linha de excitação $514,5 \text{ nm}$ (19436 cm^{-1}).
- 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 $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$, utilizando a linha de excitação $514,5 \text{ nm}$ (19436 cm^{-1}).
- Figura 5.26.** Variação do índice de refração em função da concentração de Er_2O_3 , na matriz vítrea AH3.X.

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.

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].

Figura 5.29. Diagrama do processo de relaxação multifonons que provoca a redução da população do nível “metaestável” $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} .

LISTA DE TABELAS

[Tabela 2.1.](#) Classificação dos óxidos segundo [ZACHARIASEN](#) [1932].

[Tabela 4.1.](#) Relação dos compostos utilizados com os seus respectivos graus de pureza e fornecedores.

[Tabela 5.1.](#) Temperaturas características obtidas via calorimetria exploratória de varredura das amostras, além de alguns parâmetros *GS* das séries A1 e B1.

[Tabela 5.2.](#) Temperaturas características obtidas via calorimetria exploratória de varredura das amostras, além de alguns parâmetros *GS* das séries A1H e B1H.

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

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

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

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

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

[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].

[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} ; $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em

função da concentração de Er_2O_3 na matriz vítrea AH3.X à temperatura ambiente.

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

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.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se as propriedades térmicas e ópticas do sistema $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - AO - PbO - La_2O_3$ (mol %) + XEr_2O_3 [A= Ba; Mg; X=0; 1; 2; 3; 4; 5 (peso%)], visando aplicações em fibras ópticas e guias de ondas planares, como amplificadores ópticos. Tal sistema é inédito e de baixo custo se comparado com outros, por exemplo, aqueles a base de óxido de telúrio, visando produção em escala industrial. Esta pesquisa foi desenvolvida em três etapas consecutivas, em que na primeira variou a concentração de La_2O_3 propondo obter sistemas com razoáveis estabilidades térmicas e propriedades ópticas. Na segunda etapa, escolhida a melhor composição com La_2O_3 (mol%) fixa, buscou-se variar a concentração de PbO e verificar a mudança no índice de refração. Já na terceira e última etapa buscou-se elaborar um vidro a partir de concentrações crescentes de Er_2O_3 (peso%) visando amplificação óptica em torno de 1530 nm. Portanto, diante do objetivo geral desta pesquisa, é de fundamental importância estudar propriedades térmicas e ópticas, tais como transmitância, índice de refração e calorimetria exploratória de varredura, dos vidros resultantes em cada uma destas três etapas. Observou-se, na primeira etapa, que este sistema apresenta maior estabilidade vítrea (*GS – glass stability*) e razoáveis propriedades ópticas, quando a composição contém 10 La_2O_3 (mol%). Já na segunda etapa, mantendo 10 La_2O_3 (mol%) fixa, este sistema apresenta maior índice de refração, quando em sua composição contém 10PbO (mol%) e A= Ba. Finalmente, na terceira etapa, observou-se que o maior valor do tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} é 1,2 ms, para uma concentração de 1 Er_2O_3 (peso%). Diante deste valor do tempo de vida e das propriedades térmicas e ópticas, observadas em todas as três etapas, conclui-se que os sistemas inéditos propostos nesta pesquisa, com suas composições, sugeridos para a construção da casca e do núcleo de uma possível fibra óptica são $63P_2O_5 \cdot 14ZnO \cdot 1Al_2O_3 \cdot 10MgO \cdot 2PbO \cdot 10La_2O_3$ (mol%) e $55P_2O_5 \cdot 14ZnO \cdot 1Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO \cdot 10La_2O_3$ (mol%) + 1 Er_2O_3 (peso%), mesmo não sendo estas as concentrações que apresentaram maior largura da meia altura da banda de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

PALAVRAS CHAVES: vidro fosfato, parâmetro GS, íons de érbio (Er^{3+}), nível metaestável $^4I_{13/2}$, fibra óptica e amplificador óptico.

ABSTRACT

In this work, the thermal and optical properties is of the system $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - AO - PbO - La_2O_3$ (mol %) + XEr_2O_3 [A = Ba; Mg; X = 0; 1; 2; 3; 4; 5 (wt %)] was studied aiming at applications in optical fibres and planar waves-guides, as optical amplifiers. Such system is unknown and of low cost if compared with others, for example, those made with tellurium oxide, aiming production in the industrial scale. This research was developed in three consecutive stages, where in the first one the concentration of La_2O_3 was varied considering to get systems with reasonable thermal stability and optical properties. In the second stage, chosen the best composition with fixed La_2O_3 (mol%), looking for change the concentration of PbO and verify the change in the refractive index. Already in the third and last stage one searched to elaborate a glass from increasing concentrations of Er_2O_3 (wt %) aiming an optical amplification around 1530 nm. Therefore, ahead of the general objective of this research, it is of basic importance to study thermal and optical properties, such as transmittance, refractive index and differential scanning calorimetry, of the glasses resultants in each of these three stages. It was observed, in the first stage, that this system presents greater glass stability (GS - *glass stability*) and reasonable optical properties, when the composition contains 10 La_2O_3 (mol %). Already in the second stage, keeping fixed 10 La_2O_3 (mol %), this system presents greater index of refraction, when in its composition contains 10PbO (mol %) and A = Ba. Finally, in the third stage, it was observed that the biggest value of life time of the state $^4I_{13/2}$ of Er^{3+} is 1,2 ms, for a 1 Er_2O_3 (wt%) concentration. Ahead of this value of the life time and the thermal and optical properties, observed in all the three stages, one concludes that considered unknown systems in this research, with its compositions, suggested for the construction of the cladding and the core of a possible optical fibre are 63 P_2O_5 . 14 ZnO . 1 Al_2O_3 . 10 MgO . 2 PbO . 10 La_2O_3 (mol%) and 55 P_2O_5 . 14 ZnO . 1 Al_2O_3 . 10 BaO . 10 PbO . 10 La_2O_3 (mol%) + 1 Er_2O_3 (wt%), exactly not being these concentrations that had presented greater width of the half height of the emission band of the transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

KEYWORDS: phosphate glass, glass stability parameter (GS), erbium ions (Er^{3+}), meta stable level $^4I_{13/2}$, optical fiber e optical amplifier.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo são apresentados os materiais de estudo, as técnicas de caracterização utilizadas e os objetivos propostos.

1.1. INTRODUÇÃO

O uso de fibras ópticas como meio de transmissão de dados iniciou uma rápida evolução nas tecnologias de comunicação. Muitas pesquisas têm sido realizadas visando uma maior transferência de dados em tempos mais curtos, e vidros fosfatos são atualmente bons candidatos em vários usos nas telecomunicações [MESSADDEQ, 2003]. Por exemplo, recentemente, estudos envolvendo tais vidros mostraram que podem ser dopados com íons de érbio em altas concentrações, apontando, assim, para a construção de um amplificador compacto, na janela de $1,5\mu\text{m}$, com somente poucos centímetros de comprimento [SENESCHAL *et al*, 2005].

Neste contexto, vários tipos de vidros, como, por exemplo, os à base de fosfatos, têm atraído considerável atenção, em anos recentes, devido ao seu enorme interesse tecnológico, especialmente, nas áreas de óptica [WEBER, 1990], vitrocerâmicas [LEWIS, 1989] e em pesquisa de biomateriais [PEITL, 1995]. O pentóxido de fósforo (P_2O_5) é formador vítreo, bem como agente nucleante em pequenas concentrações. Embora o P_2O_5 sozinho seja relativamente higroscópico, sua adição em vidros apresenta um profundo efeito na estrutura, particularmente em altas concentrações (a partir de 30-40 mol%) [LEWIS, 1989].

Neste trabalho são apresentados novos resultados do sistema $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AO} - \text{PbO} - \text{La}_2\text{O}_3$ (em mol %) com A = Ba; Mg e adições de Er_2O_3 (em peso), realizado em três etapas. Basicamente, na primeira etapa buscou-se variar a concentração de La_2O_3 visando obter sistemas com razoável estabilidade térmica (definida adiante). Na segunda etapa, escolhida a melhor composição com La_2O_3 (em mol%) fixa, buscou-se variar a

concentração de PbO e verificar a mudança no índice de refração. Já na terceira etapa buscou-se elaborar um vidro a partir de concentrações crescentes de Er_2O_3 (em peso) visando amplificação óptica em torno de 1530 nm.

O inconveniente da higroscopicidade em vidros fosfatos pode ser contornado com a adição de agentes estabilizadores, como Al_2O_3 e ZnO (também chamados intermediários – ver definição no capítulo seguinte) durante a fusão. A alumina aumenta (em geral) as resistências química e mecânica, o PbO (em geral) aumenta o índice de refração, enquanto o óxido de zinco especificamente aumenta a dureza em vidros silicatos [ZARZYCKI, 1991]. Uma interessante motivação de estudo a ser considerada envolve duas rotas de produção de sistemas fosfatos realizada neste trabalho, utilizando P_2O_5 ou H_3PO_4 como precursores, e o respectivo efeito de hidroxilas nas composições. Tais sistemas fosfatos apresentam, no geral, baixos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), o que tornam, apenas por estas características, materiais interessantes para tal aplicação tecnológica.

A determinação das condições ideais de fabricação de vidros destinados às aplicações ópticas, especificamente fibras e guias de onda, requer o conhecimento da habilidade formadora dos vidros, dos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais no geral. Desta forma é importante conhecer as propriedades físicas, principalmente ópticas e térmicas, tais como transmitância, índice de refração e calorimetria exploratória de varredura. A caracterização térmica tem se mostrado um método bastante simples e útil de determinar os parâmetros térmicos característicos como T_g , T_x , T_c , e T_m e obter informação sobre os mecanismos de nucleação e crescimento [OZAWA, 1971]. Por exemplo, a energia de ativação de crescimento de cristais, além da cinética de cristalização pode ser obtida a partir da teoria cinética de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (*JMAK*) [JOHNSON, 1939; AVRAMI, 1939-1941; KOLMOGOROV, 1937]. A determinação dos parâmetros térmicos pelas técnicas DSC ou DTA permite quantificar a habilidade formadora dos vidros,

chamado também de *habilidade de vitrificação* (*GFA – glass forming ability*) e a estabilidade vítrea (*GS – glass stability*). Como seremos demonstrados adiante, ambos os parâmetros são bastante úteis na caracterização de fibras ópticas e guias de ondas, e encontram-se definidos nos capítulos seguintes. A relação entre a teoria *JMAK* e a habilidade de formação vítrea encontra-se detalhadamente discutida em recente artigo publicado [[NASCIMENTO](#), 2005].

Já as caracterizações ópticas para o estudo da amplificação óptica dependem principalmente das adições sucessivas de Er_2O_3 , embora este também influencie nas propriedades térmicas, a depender da quantidade inserida.

1.2. OBJETIVOS

Com o propósito de sintetizar e caracterizar vidros fosfatos com aplicação em fibras ópticas e guias de ondas planares, foram desenvolvidos novos vidros fosfatos com concentrações crescentes de Er_2O_3 . Os sistemas em estudo apresentaram boas propriedades, como resistência química, estabilidade à cristalização, além de algumas qualidades ópticas. Como será discutido, a estabilidade à cristalização é um fator-chave na confecção de tais sistemas. É importante saber se o vidro é estável ou tende a cristalizar facilmente, fenômeno possível de ocorrer durante o estiramento de fibras.

O vidro fosfato é uma opção alternativa e relativamente barata em termos comerciais, em oposição a sistemas teluritos recentemente utilizados [[GOUVERNIA](#), 2004]. Duas foram as composições (inéditas na literatura) estudadas neste sistema vítreo: $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AO} - \text{PbO} - \text{La}_2\text{O}_3$ (em mol %), onde $A = \text{Ba}$ ou Mg , todas dopadas com concentrações crescentes de óxido de érbio. Ambas as composições devem apresentar relativa baixa taxa de nucleação e crescimento de cristais, ao menos na temperatura de trabalho onde a fibra óptica será produzida, (estiramento de fibras), a fim de evitar-se a cristalização das mesmas. Procurou-se também obter materiais com relativo alto índice de refração e relativa alta transmitância

na região do infravermelho (de forma a evitar a influência do teor de água na composição).

Especificamente, numa primeira etapa, visando à produção de uma fibra óptica, buscou-se procurar o efeito da troca da composição de MgO por BaO nas propriedades estudadas, já que estes compostos podem mudar as propriedades físicas e químicas dos vidros.

Objetivando, além disso, uma busca por caminhos mais simples na obtenção tanto na síntese de produtos quanto em melhores propriedades, ainda na primeira etapa deste trabalho procurou-se estudar uma “rota alternativa” de obtenção do vidro fosfato, a partir de solução à base de H_3PO_4 .

Numa segunda etapa buscou-se verificar a influência do óxido de chumbo na confecção do núcleo da fibra óptica. A terceira etapa envolveu o estudo da adição de óxido de érbio, visando à amplificação do sinal óptico no material.

Para tanto foram efetuadas caracterizações térmicas, ópticas e espectroscópicas, como calorimetria exploratória de varredura, índice de refração, transmitância no visível e infravermelho, absorção óptica, espectroscopia Raman e fotoluminescência. São apresentadas análises visando selecionar as melhores composições candidatas ao estiramento de fibras em termos das caracterizações efetuadas.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Segue uma revisão dos principais tópicos tratados neste trabalho. De forma resumida são apresentados aspectos da teoria de vidros, tais como breve histórico, modelos do estado vítreo (estruturais e cinéticos), uma breve discussão sobre a transição vítrea, os fenômenos de nucleação (homogênea e heterogênea) e crescimento de cristais (e seus modelos clássicos), um breve resumo da teoria de formação vítrea, guias de ondas, fibras ópticas, amplificadores e regras de transição em terras raras.

2.1. BREVE HISTÓRIA DO VIDRO

O *vidro*, do latim *vitrum*, constitui-se em um material dos mais antigos conhecidos da humanidade [NASCIMENTO, 2000]. Sua descoberta tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Plínio, o grande naturalista romano, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos Fenícios a obtenção de vidros [ALVES, 2001]. Segundo o relato, estes ao desembarcarem na Síria há cerca de 7000 anos a.C., improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Passando algum tempo observou-se que uma substância líquida e brilhante escorria, solidificando-se rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução do referido material para fins utilitários. Dos poucos dados, que a História registrou, existe uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 a.C.), escrita em caracteres cuneiformes: “*Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal. Assim você obterá um vidro*” [NASCIMENTO, 2000].

Vidros naturais ou obsidianas podem ser formados quando rochas são fundidas durante erupções vulcânicas a elevadas temperaturas e solidificam-se rapidamente. Esses materiais permitiram à humanidade, na Pré-História, confeccionar ferramentas de corte tanto para uso doméstico quanto para defesa [ZARZYCKI, 1991].

As características destes *vidros naturais* fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da História, a ponto dos Egípcios considerá-los como materiais preciosos [ZARZYCKI, 1991].

Seguindo a história da civilização, o desenvolvimento tecnológico dos processos de fabricação de vidro e de cerâmica ocorreu no Egito antigo, onde também se desenvolveu a arte de fazer vidros isentos de cristalização e a adição de compostos de cobre e cobalto com finalidade de se obter tonalidades azuladas [NASCIMENTO, 2000].

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro deu-se entre 27 a.C. e 14 d.C., quando artesãos sírios desenvolveram a *técnica de assopragem*. A partir desta, utilizando um tubo de ferro de aproximadamente 100 cm de comprimento (chamado “cana”), com uma abertura de 1 cm de diâmetro, era possível introduzir o material no forno que, após retirar o material ainda fundente, soprava-se pela extremidade contrária, dando origem a uma peça oca.

Os primeiros vidros coloridos controladamente, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como o controle de altas temperaturas e da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes [NASCIMENTO, 2000]. Entretanto, o ápice do desenvolvimento do vidro foi no período do Império Romano, com a qualidade e o refinamento da arte de trabalhá-lo.

Ao confrontar-se com a história dos vidros, fica clara a importância dos povos que habitavam o Mediterrâneo e o Adriático. Neste particular, Veneza teve papel fundamental, sobretudo na Idade Média, por contar com grande número de vidreiros fortemente influenciados pela arte islâmica. Muitos dos artesãos venezianos expatriaram-se para diversas regiões da Europa. Maiores detalhes em ZARZYCKI [1991] e NASCIMENTO [2000].

2.2. DEFINIÇÃO DE VIDRO

Os vidros são admitidos como líquidos que foram resfriados até o estado sólido sem cristalizar. Conseqüentemente o estado vítreo é uma forma de matéria que preserva a estrutura, energia e volume de um líquido, mas cujas alterações de energia e volume com a temperatura são semelhantes em intensidade às daquelas do estado cristalino [NASCIMENTO, 2004].

Do ponto de vista científico é muito difícil definir, com precisão, a natureza do estado vítreo. Segundo ZARZYCKI [1991], pode-se defini-lo de maneira operacional dizendo-se que “*um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização*” ou de maneira estrutural dizendo-se que “*um vidro é um sólido não-cristalino*”. A definição operacional restringe o termo vidro a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido, enquanto na definição estrutural os termos sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e vidros são sinônimos [NASCIMENTO, 2000; ALVES, 2001]. No entanto, nenhuma das definições acima é completamente satisfatória. A estrutural, aparentemente simples, é geral demais. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não-cristalino, nem todos os sólidos não-cristalinos são vítreos, a exemplo do gel, que às vezes pode ser transformado em vidro por tratamento térmico adequado.

A definição operacional não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação de um espécime forem desconhecidos. Além disso, certos materiais não-cristalinos não podem ser produzidos por têmpera a partir do estado líquido, necessitando de métodos especiais de preparação.

Os vidros tradicionais (à base de óxidos, como a sílica) são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente a um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta. No decorrer desta mudança ocorre uma modificação de propriedades físicas (como calor específico, índice de refração, volume específico, etc), numa temperatura denominada **transição vítrea**.

A partir destas condições pode-se adotar a seguinte definição: “*Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea*”. O estado físico correspondente é o estado vítreo [ZARZYCKI, 1991].

Tal definição não impõe nenhuma restrição à maneira como o vidro é obtido e enfatiza a transição vítrea, que é ausência de estabilidade interna do material não-cristalino. Assim, por exemplo, certos filmes finos (à base de Si ou Ge) que sempre se cristalizam a temperaturas altas e se precipitam num material não-cristalino instável, não são considerados vidros, sendo chamados simplesmente de materiais amorfos.

A suposição de que existe um único parâmetro ou propriedade, a temperatura de transição vítrea (T_g), é a questão central dos estudos do Estado Vítreo [NASCIMENTO, 2000; 2004]. Esse parâmetro é de extrema importância na caracterização de um material vítreo.

2.3. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS

A maneira tradicional de produzir um vidro consiste em esfriar um líquido superaquecido, suficientemente rápido, de modo que não haja tempo de ocorrer a cristalização. À medida que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade η resulta num congelamento progressivo do líquido até à sua solidificação final. A compreensão do estado vítreo baseia-se então na definição de T_g e nas condições de vitrificação. Como para obter-se um vidro busca-se evitar que cristalize, a compreensão dos processos de nucleação e crescimento de cristais a partir de vidros é outro aspecto a ser clarificado.

2.3.1. DEFINIÇÃO DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

Para melhor compreender esse processo é conveniente conhecer a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico V em função da temperatura T . Através da Fig. 2.1 (a), acompanha-se como o volume específico V , de uma substância vitrificável, varia com a temperatura T . Partindo de uma temperatura alta, em que a substância está no estado líquido l , observa-se a diminuição de V com o resfriamento.

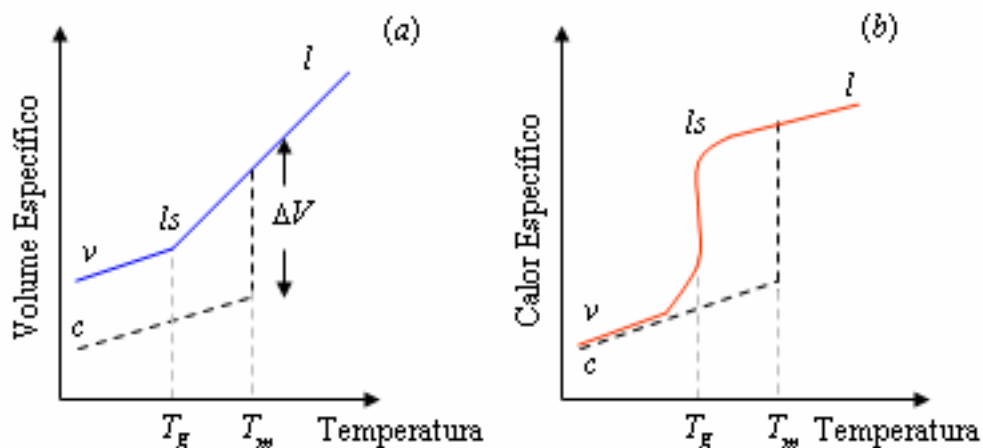


Figura 2.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p [ZARZYCKI, 1991].

Começando com um líquido a uma temperatura elevada, no ponto de fusão T_m a diminuição da temperatura provoca primeiro uma contração e no subsequente esfriamento, em temperaturas características, dois fenômenos podem ocorrer:

- a) Em T_c o líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV surge;
- b) Em T_g o líquido passa para um estado superesfriado não ocorrendo a cristalização.

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido – cerca de $1/3$.

No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_m , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, até uma certa temperatura T_g , o qual solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Essa mudança na curva de

esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma *temperatura de transição vítrea* ou *temperatura de transformação vítrea*, T_g .

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular estrutural. A viscosidade η do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 10^{12} Poise. Em contraste com V , o coeficiente de expansão térmica α_e mostra uma rápida mudança na passagem por T_g .

2.3.2. O INTERVALO DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição T_g não é fixa como é T_m , mas varia com a taxa com que o líquido é esfriado. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, como pode ser observado pela Fig. 2.2 abaixo. O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou de transformação vítrea $[T_g]$, onde o limite inferior e o superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa e mais alta de resfriamento usado.

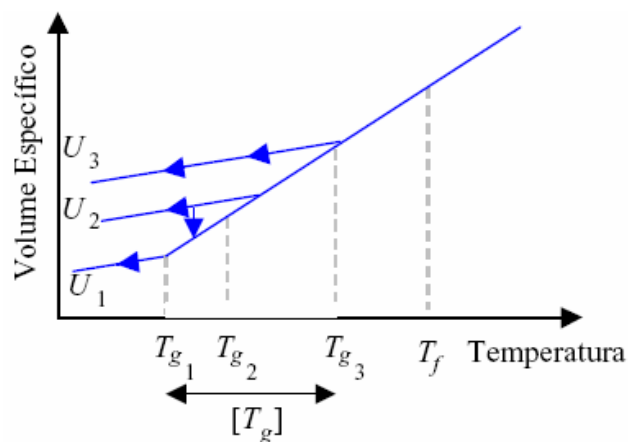


Figura 2.2. Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [ZARZYCKI, 1991].

Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo haver pequenas variações [NASCIMENTO, 2000]. Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido.

2.3.3. CONDIÇÕES PARA VITRIFICAÇÃO

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma baseada em considerações *estruturais*, isto é, referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, etc., e a outra referente a considerações gerais de *cinética*, que em primeiro plano renegam a estrutura [ZARZYCKI, 1991]. Há ainda os aspectos *termodinâmicos* [NASCIMENTO, 2004], que por brevidade, não serão discutidos.

Historicamente, as aproximações estruturais foram desenvolvidas inicialmente e originaram vários “critérios de vitrificação” [ZARZYCKI, 1991; NASCIMENTO, 2000]. Destes pode-se citar brevemente os de Goldschmidt e de Zachariasen.

2.3.3.1. CRITÉRIO DE GOLDSCHMIDT (1926)

Segundo GUTZOW & SCHMELZER [1994], o primeiro a sugerir um critério para a formação de vidros, baseado em observações essencialmente estruturais, foi o geoquímico Goldschmidt. Ao analisar as condições de vitrificação de óxidos simples com a fórmula estequiométrica A_mO_n , Goldschmidt [ZARZYCKI, 1991] sugeriu que ela era governada pela razão dos raios iônicos r_A / r_O do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4.

Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, a razão r_A / r_O está diretamente relacionada ao número de coordenação do cátion central. Contudo um exame mais completo demonstra

que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido BeO, por exemplo, o satisfaz, porém não se vitrifica.

2.3.3.2. REGRAS DE ZACHARIASEN (1932)

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos foi proposta por ZACHARIASEN [1932], reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, que por raciocínio empírico estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impactos substanciais na pesquisa de vidros, pois era capaz de explicar porque, por exemplo, SiO_2 era um formador, o que não acontecia com o Na_2O . Quando adicionados a outros compostos, dependendo da composição, ambos podem formar vidros.

Tal análise se baseou nas seguintes considerações:

- (i) As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dada à similaridade das propriedades mecânicas desses sólidos;
- (ii) Assim como os cristais, os vidros consistem em uma “estrutura” tridimensional estendida, porém, a característica difusa dos espectros de difração de raios X mostra que não existe uma ordem a longo alcance.

A desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação, e sua progressiva ruptura pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade. Zachariasen supôs que os formadores vítreos possuam uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino.

A estrutura pode ser analisada em termos do poliedro de coordenação dos cátions rodeados por um número variado de íons de oxigênio. Em óxidos cristalinos os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces comuns.

Zachariasen admitiu também que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis nestes. Por exemplo, no caso de diferentes formas cristalinas do SiO_2 (quartzo, cristobalita, tridimita, etc.), a estrutura é formada com tetraedros de SiO_4 unidos pelos vértices. Já no SiO_2 vítreo a estrutura é

formada com os mesmos SiO_4 unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos.

Após exames sistemáticos de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen demonstrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer às seguintes regras:

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

Desta forma, os óxidos A_2O e AO não são capazes de formar vidros. As regras 1, 3 e 4 são satisfeitas: pelos óxidos A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A; pelos óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e pelos óxidos AO_3 e A_2O_7 quando formam um octaedro.

O mesmo pesquisador examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e concluiu que 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 são capazes de formar vidros. Todos eles satisfazem às regras: a estrutura do SiO_2 e do GeO_2 sendo baseadas em tetraedros (AO_4), B_2O_3 e As_2O_3 em triângulos (AO_3).

Aplicando o mesmo princípio a fluoretos descobriu-se que apenas BeF_2 é susceptível à formação de vidros, com sua estrutura baseada em tetraedros.

O termo *formador estrutural* foi adotado para um óxido que pertence a uma estrutura vítrea e o termo *modificador estrutural*, para um óxido que não participa diretamente da mesma. O termo modificador estrutural é decorrente da maneira com que os óxidos se comportam estruturalmente.

Tabela 2.1. Classificação dos óxidos segundo ZACHARIASEN [1932].

Formadores Vítreos	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 vítreo, tal como Na_2O , é acrescentado ao SiO_2 , os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura de um número específico de ligações, sendo chamados de *óxidos modificadores*; esses são essencialmente metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição da qual participam, sendo chamados de *óxidos intermediários*. A Tab. 2.1 classifica os principais óxidos de importância prática.

Outra consideração a ser feita é que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para *óxidos vítreos* não sendo aplicável a outros tipos de vidros, por exemplo, calcogenetos ou vidros formados a partir de soluções aquosas.

2.3.4. MODELOS CINÉTICOS

De acordo com UHLMANN [1977], um dos primeiros a reconhecer a importância dos parâmetros cinéticos na formação de vidros foi Tammann, que afirmou: “(...) os líquidos freqüentemente se solidificam como o vidro. A taxa de

resfriamento é mais importante para este fenômeno. Muitos líquidos que se cristalizam completamente com resfriamento lento não se cristalizam em uma taxa mais rápida de resfriamento”.

A partir dos mais diferentes pontos de vista surgidos [UHLMANN, 1977], a grande questão passou a ser: quão rápido deve um material ser resfriado para que forme vidro? As investigações cinéticas iniciais se concentraram sobre ou a taxa de crescimento ou a de nucleação de cristais – processos cinéticos que determinam a taxa total de cristalização.

Alguns anos depois de Tammann, TURNBULL [1969] observou a existência de formadores de vidros em todos os tipos de ligações químicas (covalente, iônica, metálica, Van der Waals e pontes de hidrogênio). Ele sugeriu que a possibilidade de formação de vidro está relacionada com a taxa de resfriamento, q_{cr} , e o volume molar, V_m , além de algumas outras propriedades do material. Em seguida chegou a verificar que, em líquidos que apresenta razoável nucleação a partir do resfriamento de um líquido, a formação de vidros era altamente influenciada pela taxa de crescimento dos cristais. Os líquidos por ele considerados fundiam congruentemente com uma taxa elevada de nucleação e produziam a cristalização rápida e completa da amostra. Então a condição para que houvesse a formação de vidro foi considerada como o “impedimento” de uma nucleação rápida.

Embora estas teorias tenham fornecido uma valiosa contribuição sobre o processo de formação de vidros o fato delas se apoiarem em eventos de nucleação e crescimento separadamente para explicar este processo limitou suas validades. O primeiro a desenvolver uma teoria cinética para formação de vidros baseada na consideração simultânea dos eventos de nucleação e crescimento de cristais foi UHLMANN [1972; 1983].

2.3.5. CRISTALIZAÇÃO

Conforme apresentado, a formação de um vidro nos modelos de formação vítrea tradicionalmente se dá através de um rápido resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão T_m ; porém, se a taxa de

resfriamento for suficientemente pequena ocorrerá cristalização do material. A seguir, será tratado de forma resumida, o mecanismo de cristalização.

Supondo que a cristalização seja iniciada por flutuações térmicas localizadas com energia livre suficiente para o líquido vencer estas barreiras, observa-se a formação de uma fase mais ordenada, a qual é denominada de embrião. Aqueles que têm um tamanho crítico são capazes de se desenvolver espontaneamente em uma partícula maior, estável, e são chamados de núcleos. Este processo de flutuações é denominado nucleação e a velocidade com que ela ocorre de **taxa de nucleação**.

Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados a nucleação pode ser classificada como volumétrica (ou interna), ou superficial. Na primeira, os embriões se formam no volume da massa fundida; enquanto na segunda eles ocorrem a partir da superfície e crescem em direção do volume do vidro [NASCIMENTO, 2004].

O número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo recebe o nome de **taxa de nucleação** I , e, a velocidade u com a que essas partículas crescem é chamada de **taxa de crescimento**. Por brevidade serão tratadas as teoria da nucleação clássica e dos mecanismos clássicos de crescimento de cristais a seguir.

2.4. TEORIA DA NUCLEAÇÃO CLÁSSICA

A nucleação homogênea em geral ocorre quando o sítio inicial para a formação de núcleos é da mesma constituição dos cristais que sobre ele crescem; ou seja, ela ocorre aleatoriamente no volume dos vidros e, não há sítios preferenciais para a cristalização. Portanto, uma condição necessária para que este tipo de nucleação ocorra é que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea. Vidros que apresentam tal nucleação são o $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

A nucleação também pode ocorrer no volume considerando elementos de composição diferente da matriz. A cinética de nucleação é similar, caso desta dissertação.

A força motriz para a formação de um líquido super-resfriado (l') no interior de um cristal (c), de composição idêntica e em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre entre as duas fases. Essa diferença é dada por: $\Delta G = G_l - G_c$.

Além da variação da energia livre por unidade de volume, durante a nucleação há a formação de uma interface entre as duas fases. Segundo [GUTZOW & SCHMELZER](#) [1994], a variação de energia livre total envolvida na formação de um embrião esférico e isotrópico de raio r é dada por:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s, \quad (2.4.1)$$

onde ΔG_v é a variação de energia livre por unidade de volume resultante da transformação de uma fase em outra, e ΔG_s corresponde a energia por unidade de área da superfície entre duas fases. ΔG_s pode ser igualada a σ , a tensão interfacial; ΔG_v pode ser dado por $\Delta G_v = \Delta G / V_m$, onde V_m é o volume molar.

Observa-se, ao examinar a [Eq. 2.4.1](#), que quando r é pequeno, o termo da energia interfacial predomina e ΔG_r será positivo, o que determina uma condição de instabilidade. Contudo, quando r aumenta, o termo ΔG_v prevalece e ΔG_r é negativo, determinando uma condição de estabilidade.

Pode-se vislumbrar a variação da energia livre versus o raio do embrião, bem como as componentes da energia superficial e volumétrica. A partir desta pode-se associar a existência de um raio crítico r^* , vinculado a um máximo em ΔG_r , indicado por ΔG^* . As coordenadas deste ponto podem ser obtidas derivando-se a [Eq. 2.4.1](#) em relação a r e igualando-se a zero, e em seguida, substituindo este resultado na expressão da variação da energia livre total. Assim, obtém-se:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad \text{e} \quad \Delta G^* = -\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}. \quad (2.4.2)$$

Portanto, embriões de raio menor que r^* são instáveis e se redissolvem; enquanto aqueles de raio maior que r^* são estáveis (denominados núcleos) e tendem a crescer.

A partir da definição, a variação de energia livre de Gibbs é dada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ onde ΔH e ΔS são as diferenças de entalpia e entropia molares entre as fases sólido e líquido superesfriado. Supondo estas duas grandezas serem independentes da temperatura na vizinhança de T_m obtém-se:

$$\Delta G_m = \Delta G_c(T_m) - \Delta G_l(T_m). \quad (2.4.3)$$

Logo, pode-se expressar a entalpia de fusão ΔS_m por:

$$0 = \Delta H_m - T_m \Delta S_m \quad \Rightarrow \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}. \quad (2.4.4)$$

A energia interfacial é representada pela expressão de Turnbull-Skapski [TURNBULL, 1950; SKAPSKI, 1948]:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_m}{\sqrt[3]{N_A V_m^2}}, \quad (2.4.5)$$

onde ΔH_m representa a entalpia de fusão, N_A é o número de Avogadro e α um parâmetro empírico adimensional, com valores entre 0,4 e 0,6 para vidros silicatos. Fisicamente, α corresponde ao número de camadas

monomoleculares por unidade de superfície do cristal que seriam fundidas em T_m com uma energia livre superficial igual a σ .

A taxa de formação de núcleos é estimada pelo produto do número de núcleos críticos presentes por unidade de volume pela velocidade com que os átomos são ligados ao núcleo. Portanto, para sistemas condensados, a taxa de nucleação, segundo ZANOTTO & JAMES [1985] é dada por:

$$I = N_v v_0 \exp \left[- \frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{RT} \right], \quad (2.4.6)$$

onde: ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, a barreira termodinâmica (J/mol); e ΔG_D é a barreira cinética para a nucleação, ou a energia livre de ativação para nucleação (difusão) (em J/mol).

O fator pré-exponencial $A_n \cong N_v v_0$ geralmente encontra-se entre $10^{41-42} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, sendo N_v o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido ($\approx 10^{28-29} \text{ m}^{-3}$) e v_0 a frequência de vibração fundamental (10^{13} s^{-1}).

Considerando o intervalo de temperaturas onde as taxas de nucleação foram medidas A_n pode ser expresso por:

$$A_n = \frac{N_v k_B T}{h}, \quad (2.4.7)$$

onde h é a Constante de Planck. Esta equação é utilizada para a determinação do fator pré-exponencial teórico.

Supondo que o transporte de matéria via interface núcleo-matriz seja controlado por difusão, ΔG_D pode ser expresso em termos do coeficiente de difusão efetivo D . Então:

$$D = v_0 \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right), \quad (2.4.8)$$

onde λ é o salto atômico, ou distância de salto, da ordem do parâmetro de rede do cristal. O coeficiente de difusão pode estar relacionado com a viscosidade, η , através das equação de Eyring, dada por:

$$D = \frac{k_B T}{\lambda \eta}. \quad (2.4.9)$$

A relação acima provém da proposta de EYRING [1936], que resulta numa relação entre difusão e viscosidade de elementos estruturais em um líquido.

Combinando as Eqs. 2.4.6-8 obtêm-se a seguinte equação para a taxa de nucleação homogênea no regime estacionário:

$$I = \frac{N_v k_B T}{\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (2.4.10)$$

onde $\Delta G^* / k_B T$ é a barreira de nucleação. Para núcleos esféricos, ΔG^* é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2}, \quad (2.4.11)$$

pois foram considerados neste caso núcleos esféricos, e os termos da barreira termodinâmica ΔG^* são dados por σ , que é a energia livre interfacial por unidade de área entre as fases cristal e líquido, em (J/m^2); V_m é volume molar

da fase cristalina (m^3/mol); e ΔG é a diferença de energia livre entre as fases cristal e líquido (J/mol).

Já a nucleação heterogênea ocorre em sítios preferenciais, tais como: contornos de fases, interfaces cristal-líquido, inclusões, discordâncias ou partículas de impurezas existentes no vidro.

A taxa de nucleação heterogênea sobre um substrato sólido em um líquido super-resfriado, segundo JAMES [1985] é dada por:

$$I_h = N_s \frac{k_B T}{h} \exp \left[- \frac{(\Delta G_h^* + \Delta G_v)}{k_B T} \right], \quad (2.4.12)$$

onde N_s é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área. A energia livre de ativação para tal nucleação é definida por:

$$\Delta G_h^* = \Delta G^* f(\theta), \quad (2.4.13)$$

onde:

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}, \quad (2.4.14)$$

é a função ângulo de molhamento e

$$r^* = \frac{2\sigma_{lc} V_m}{\Delta G_v}. \quad (2.4.15)$$

Portanto, o raio crítico r^* para uma calota semi-esférica é aproximadamente igual ao de uma esfera formada na nucleação homogênea. Todavia, a energia livre ΔG_h^* envolvida na formação de tal calota é menor, pois

$f(\theta) \leq 1$ para $0 \leq \theta \leq \pi$. Pode-se então concluir que a presença de uma superfície estranha causa a redução da barreira termodinâmica para a nucleação.

2.5. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

As considerações teóricas sobre a descrição do crescimento de cristais baseiam-se em três modelos gerais, fundamentados no tipo de interface líquido-cristal e na natureza dos sítios ativos para cristalização [NASCIMENTO, 2004]: (i) normal (ou contínuo); (ii) crescimento determinado por processos de formação de núcleos bidimensionais e subsequente aumento; (iii) crescimento mediado por discordâncias em espiral. Por brevidade serão considerados apenas o primeiro e o último mecanismos. Maiores detalhes em GUTZOW & SCHMELZER [1994].

2.5.1. CRESCIMENTO NORMAL

Este modelo supõe a interface como rugosa em escala atômica, onde a probabilidade de um átomo (ou molécula) ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface, e a fração f desses sítios disponíveis por unidade de área não varia apreciavelmente com a temperatura.

Considere uma interface líquida superesfriado/cristal. Para que estes átomos atravessem λ , eles precisam vencer uma barreira de energia cinética ΔG_D (e dependendo da fase, também a barreira de energia termodinâmica $|\Delta G| = G_l - G_c$). As frequências de saltos do líquido superesfriado para o cristal, v_{lc} , e vice-versa, v_{cl} , são dadas pelas expressões:

$$v_{lc} = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad \text{e} \quad (2.5.1)$$

$$v_{cl} = v_0 \exp\left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G_D}{RT}\right),$$

onde v_0 é a frequência de salto fundamental. A taxa de crescimento de cristais seria então $u = \lambda(v_{lc} - v_{cl})$. Realizando as substituições obtém-se:

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right],$$

que pode ser expressa por (2.5.2)

$$u = \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right],$$

onde D_u é expresso como um coeficiente de difusão efetivo das unidades estruturais. Desta forma o mecanismo de crescimento normal é tratado como um modelo onde átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido-cristal considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos.

2.5.2. CRESCIMENTO POR DISCORDÂNCIAS EM ESPIRAL

A taxa de crescimento u neste modelo é bastante similar ao crescimento normal, a diferença surgindo apenas pelo fator f :

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right], \quad (2.5.3)$$

onde D_u é um coeficiente de difusão efetivo; λ é o diâmetro médio das “unidades moleculares”, que pode ser equivalente à distância de salto, ou ao

parâmetro de rede; ΔG é a energia livre de Gibbs; a fração de sítios f de crescimento de cristais é dada por [NASCIMENTO, 2004]:

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m}, \quad (2.5.4)$$

onde a aproximação é obtida a partir da equação de Turnbull-Skapski para σ (energia interfacial líquido-cristal): $\sigma = \alpha \Delta H_m / \sqrt[3]{V_m^2 N_A}$, e $\Delta T = T_m - T$ é denominado como resfriamento a partir do líquido.

2.6. TEORIA CINÉTICA GERAL PARA A FORMAÇÃO DE VIDROS

Quão rápido deve um líquido ser resfriado para que ele vitrifique? A fim de responder esta questão UHLMANN [1972, 1983] partiu da teoria formal de cinética de transformação de fases (Teoria JMAK) desenvolvida por JOHNSON & MEHL [1939], AVRAMI [1939, 1940, 1941] e KOLMOGOROV [1937]. Esta teoria afirma que, no tratamento da cristalização parcial de uma amostra inicialmente amorfa, a fração volumétrica cristalizada, X_c , no tempo t pode ser expressa por:

$$X_c(T, t) = 1 - \exp \left\{ g \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t u(T) dt \right]^m dt' \right\}, \quad (2.6.1)$$

onde g é um fator geométrico, m o parâmetro de Avrami (que depende do mecanismo e da morfologia dos cristais), I a taxa de nucleação por unidade de volume (homogênea) e u a taxa de crescimento dos cristais. No processo de cristalização podemos ter várias fases em formação. Cada conjunto de parâmetros descreve a formação de uma fase cristalina formada nos vidros.

Nesta teoria, considerou-se que não existe unicamente uma única fase vítrea e que não temos inomogenidades localizadas nos vidros, Supõe-se,

também, uma fração volumétrica de aproximadamente 0,1% como limite de cristalinidade detectável por raios X . Tecnicamente para abaixo deste limite pode-se assegurar que houve vitrificação. A taxa de resfriamento que produz esta fração de cristais é denominada taxa crítica de resfriamento $q_{cr} = \Delta T / t$ (em sistemas de nucleação homogênea). Desta forma, de acordo com a teoria *JMAK* são três os fatores decisivos na vitrificação: a taxa de nucleação I , a taxa de crescimento u e a relação entre I , u e X_c .

Supondo um processo isotérmico de cristalização (onde I e u são constantes), que a fração cristalizada seja pequena, que os cristais sejam isotrópicos (por exemplo, com formatos esféricos, $g = 4\pi/3$) e $m = 3$, então temos que $X_c = (\pi/3)Iu^3t^4$ [CABRAL, 1995].

2.7. PARÂMETROS DE VITRIFICABILIDADE E DE ESTABILIDADE VÍTREA

Na fabricação de uma fibra óptica, qualquer que seja o processo usado, quase sempre se aquece o material, até, ou acima de uma temperatura chamada de “temperatura de amolecimento” (T_a) que fica situada entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_c). O valor desta temperatura de amolecimento dependerá da composição do vidro.

Após o material ter atingido esta temperatura de amolecimento e em seguida se estirar a fibra óptica, pode acontecer processos de nucleação e cristalização deste material. Este material (totalmente ou parcialmente) cristalizado, em dependência da propriedade procurada, pode ser inadequada para fabricação de fibras ópticas por apresentar propriedades físicas que contrastam com as propriedades desejadas para uma fibra, por exemplo, valor constante do índice de refração ao longo de um eixo paralelo ao núcleo da fibra e (relativa) alta resistência mecânica.

Resumindo, em geral, na fabricação de uma fibra óptica deve-se escolher um material que não se cristalice com facilidade. Para isto deve-se levar em consideração, na escolha deste material, um importante fator chamado de “habilidade de formação vítrea (*GFA*) – ‘glass forming ability’, ou habilidade de

vitrificação que pode ser entendido como a “*facilidade de vitrificar um líquido durante o resfriamento*”, e é um parâmetro de difícil estimativa.

Recentemente foi sugerido que o cálculo de GFA envolve a taxa crítica de resfriamento q_{cr} , e que este está fortemente relacionado ao número de sítios de nucleação heterogênea por unidade de área N_s e à taxa de crescimento de cristais $u(T)$, assumindo uma fração cristalizada X_c de 0,1% [NASCIMENTO, 2005]. A habilidade de formação de vidros é baseada a partir da Teoria $JMAK$ [JOHNSON e MEHL, 1939; AVRAMI, 1939, 1940, 1941; KOLMOGOROV, 1937] pela expressão:

$$q_{cr} = \sqrt{\frac{gN_s}{X_c}} \left| \int_{T_g}^{T_m} u(T) dT \right|, \quad (2.7.1)$$

onde g é um parâmetro que envolve a forma do cristal (morfologia). Nesta teoria assume-se que a nucleação ocorra a partir da superfície (heterogênea), portanto não envolvendo I , e sim N_s .

De fato, a Eq. 2.7.1 indica que quanto maior a taxa de crescimento de cristais, maior deverá ser a taxa de resfriamento q_{cr} (em K/s). Esta expressão é uma nova proposta de cálculo de q_{cr} [NASCIMENTO, 2005].

O q_{cr} é um fator em geral difícil de ser calculado (embora também possa ser medido), pois envolve medidas das taxas de nucleação e de crescimento de cristais. O fator GFA está fortemente relacionado a outro critério de mais fácil medição, chamado de parâmetro de estabilidade vítrea (*'glass stability'*), ou GS . O parâmetro GS é uma “*medida da resistência à devitrificação durante o aquecimento*”, e em geral envolve apenas medidas termodinâmicas de fácil obtenção, como T_g , T_x (temperatura de início de cristalização), T_c (temperatura do pico de cristalização) e T_m .

Existem mais de uma dúzia de critérios de parâmetros GS , em geral envolvendo duas (ou mais) das propriedades termodinâmicas citadas (T_g , T_x , T_c e T_m). Buscando concisão na apresentação das idéias desta dissertação, são citados apenas cinco dos parâmetros GS mais utilizados:

$$K = T_x / T_g . \quad \text{Parâmetro de autor desconhecido.} \quad (2.7.2)$$

$$K_A = T_x - T_g . \quad \text{Parâmetro atribuído a Angell.} \quad (2.7.3)$$

$$K_W = \frac{T_x - T_g}{T_m} . \quad \text{Parâmetro de Weinberg.} \quad (2.7.4)$$

$$K_{LL} = \frac{T_x}{T_g + T_m} . \quad \text{Parâmetro de Lu e Liu.} \quad (2.7.5)$$

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} . \quad \text{Parâmetro de Hrůby.} \quad (2.7.6)$$

Em geral, nos parâmetros GS às vezes utiliza-se T_c ao invés de T_x . Maiores detalhes da aplicação destes parâmetros podem ser obtidos em [NASCIMENTO \[2005\]](#). O fato é que quanto maior a GFA de um material, menor será GS . Em termos físicos, o parâmetro de Angell (Eq. 2.7.3) pode fornecer uma melhor compreensão do significado de GS : quanto menor a diferença $T_x - T_g$, mais facilmente ocorrerá o início da cristalização do material. Este fato (a cristalização), do ponto de vista tecnológico, visando à produção de fibras ópticas e guias de onda, deve ser evitado, como foi dito anteriormente. Deve-se buscar composições de novos materiais sempre tendo em vista aqueles aos quais se pode obter maiores valores de GS , e desta forma menores valores de GFA .

2.8. GUIAS DE ONDAS

Denomina-se “*guia de onda*” a qualquer estrutura que tem como finalidade “*guiar*” ondas eletromagnéticas ao longo de determinadas direções do espaço. Impulsos luminosos apresentam maiores vantagens do que impulsos elétricos na transmissão de dados, inclusive em longas distâncias [VOGEL, 1994]. Existem vários tipos de guias de onda, por exemplo, a **fibra óptica**, que é constituída de materiais bastante transparentes. Tais fibras baseadas, por exemplo, em vidros fosfatos apresentam, atualmente, excelentes propriedades [PATEL *et al.*, 2004]. Ao que parece, o primeiro artigo a vincular tais vidros fosfatos como candidatos a guias de ondas deve-se a HONKANEN *et al.* [1992].

2.9. FIBRAS ÓPTICAS

Fundamentalmente uma fibra óptica tem a seguinte estrutura: um núcleo de índice de refração maior e uma casca, à volta deste núcleo com índice de refração menor. A luz sofre reflexão interna na fronteira entre a casca e o núcleo, e se propaga ao longo da fibra. Apresenta ainda os benefícios adicionais de serem fabricadas em pequenos diâmetros, grandes extensões (chegando a mais de 100 km), pequeno peso, baixa atenuação do sinal, flexibilidade, relativo baixo custo e imunidade às interferências eletromagnéticas [OLSHANSKY, 1979]. As fibras ópticas podem ser estiradas a partir de duas formas básicas [GORVENIA, 2004]:

a) MÉTODO DE EXTRUSÃO: a amostra vítrea, da qual se quer fabricar a fibra óptica, é alojada num compartimento da câmara de extrusão de uma “torre de estiramento”. Tal amostra, após atingir a temperatura desejada, dá início ao processo pelo avanço do pistão de pressão, que a força a passar por um furo, com diâmetro apropriado, numa matriz da máquina. Desta forma obtém-se a fibra óptica.

b) MÉTODO “ROD IN TUBE”: este é o método mais utilizado na produção comercial de fibras ópticas. Nele o núcleo é constituído na forma de um cilindro

e logo depois de envolvido por uma casca. A junção casca-núcleo ocorre após tratamento térmico, formando assim a fibra óptica.

Fibras ópticas, utilizadas como padrão em comunicações, operam nos comprimentos de onda em torno de 850, 1300 e 1550 nm, denominados de Primeira, Segunda e Terceira “Janelas Ópticas”, respectivamente [RIBEIRO, 2003]. Esses comprimentos de onda são utilizados na transmissão de sinais por apresentar baixos coeficientes de atenuação para os comprimentos de onda maiores que 850 nm. Já a dispersão cromática, que é outro fenômeno que provoca a perda de sinais ópticos, é diretamente proporcional ao comprimento de onda. Excelentes históricos da evolução das fibras ópticas e seu processamento podem ser encontrados em GAMBLING [1980] e BEALES & DAY [1980].

2.10. AMPLIFICADOR ÓPTICO

Na transmissão de sinais ópticos a longas distâncias torna-se necessário a utilização de amplificadores [VOGEL, 1994]. A maioria dos sistemas utiliza-se amplificação eletrônica, em que ocorre perda na qualidade do sinal no processo de conversão óptico/eletrônico/óptico. Entretanto, um amplificador óptico simplesmente amplifica o sinal sem a necessidade da ocorrência de conversões, em que torna esse sistema mais simples, confiável e de baixo custo. Tal amplificação do sinal se dá principalmente com a dopagem de terras raras, como o érbio. Um exemplo recente de aplicação considerando sistemas vítreos à base de fosfatos foi realizado por SENESCHAL *et al.* [2005].

2.10.1. FUNCIONAMENTO DO AMPLIFICADOR

O funcionamento de um amplificador óptico baseia-se no fenômeno da “*emissão estimulada*”. Seja um átomo inicialmente num estado excitado (2) e o fóton incidente com uma energia ($h\nu$) exatamente igual à energia de transição ($E_{2\rightarrow 1}$, ver Fig. 2.3). O campo eletromagnético associado ao fóton estimula o átomo, ou seja, ao interagir com o elétron provoca o decaimento para o nível

(1), ocorrendo assim a emissão de um outro fóton na mesma direção, sentido e com a mesma fase que o fóton incidente [TIPLER, 1999].

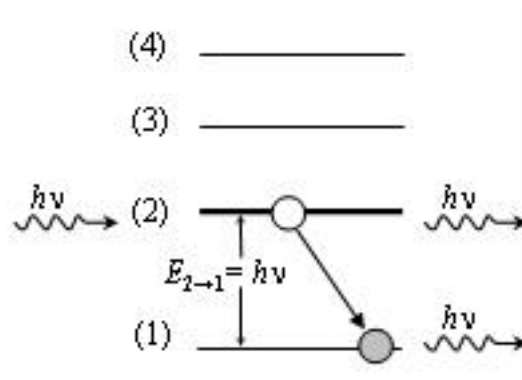


Figura 2.3. Diagrama esquemático de emissão estimulada.

Considere, agora, o esquema de um amplificador óptico (Fig. 2.4), composto por uma fibra óptica dopada com érbio (que é o elemento responsável em promover a emissão estimulada) e uma fonte de bombeamento (responsável em aumentar a população do nível (2) da Fig. 2.3).

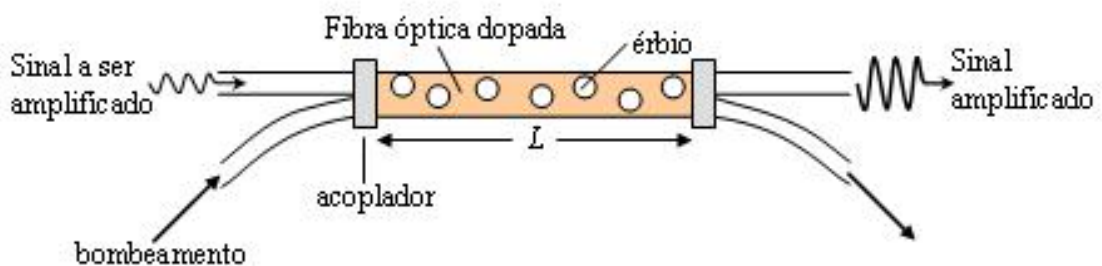


Figura 2.4. Esquema de um amplificador óptico dopado com érbio.

A partir da Fig. 2.4 percebe-se que o sinal a ser amplificado, com baixa amplitude, chega à fibra óptica dopada com érbio e sai com uma amplitude maior. Isto se dá porque o érbio, cuja população do nível (2) é muito alta, devido à fonte de bombeamento, promove a “emissão estimulada” ao emitir fótons coerentes com o sinal incidente [RIBEIRO, 2003].

É importante salientar que quando um elétron está no nível excitado (2), terá duas formas de decair para o nível (1): a primeira é chamada “*emissão espontânea*”, que pode ocorrer a qualquer instante e que provoca ruídos na saída do amplificador, já que tal tipo de emissão não é “*coerente*” com o sinal a ser amplificado; a segunda é a já citada “*emissão estimulada*”. Para reduzir a “*emissão espontânea*” é necessário que o elétron excitado no nível (2) tenha o maior tempo de vida possível naquele nível. Quando um nível possui um grande tempo de vida (da ordem de ms, já que a maior parte das transições são da ordem de μs) dizemos que tal nível é “*metaestável*”. Portanto, um amplificador óptico só funcionará com maior eficiência quando o nível (2) for “*metaestável*”, por garantir menor intensidade de ruído na saída do amplificador.

Outro fator importante a considerar é que o “*bombeamento*”, que tem como objetivo aumentar a população do nível (2), normalmente segue um caminho em que primeiro se leva o elétron do nível (1) para um outro nível, por exemplo, o nível (3) (quando este não é “*metaestável*”, para que decaia rapidamente) e em seguida para o nível (2). Este sistema é chamado de “sistema de três níveis”. Há ainda sistemas possíveis de quatro níveis.

2.11. O ÉRBIO

O érbio, elemento químico da série dos lantanídeos, de número atômico 68, possui a seguinte distribuição eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$. O nível “*metaestável*” de interesse para aplicação nos amplificadores ópticos aparece devido principalmente aos elétrons do orbital incompleto $4f^N$. Este orbital é blindado externamente pelos orbitais $5s^2 5p^6 6s^2$. Tal blindagem é importante, pois implica que o campo cristalino do material hospedeiro promova pouca influencia neste orbital $4f^N$ [GORVENIA, 2004].

Em geral, quando dopar-se um material com érbio (Er) este atua na forma do íon mais estável Er^{3+} , perdendo os dois elétrons da camada $6s^2$ e um elétron da camada $4f^{12}$ [SAMPAIO, 1997]. Os níveis de energia neste íon Er^{3+}

podem ser calculados pela Teoria de Hartree-Fock, onde se leva em consideração a interação eletrostática entre os elétrons do orbital $4f^{11}$. Em tal cálculo considera-se apenas os orbitais incompletos, a interação spin-órbita e despreza-se o campo cristalino do material hospedeiro [ATKINS, 1999]. Os níveis de energia são obtidos e pode-se agrupá-los como apresentado na Fig. 2.5 [RIBEIRO, 2003].

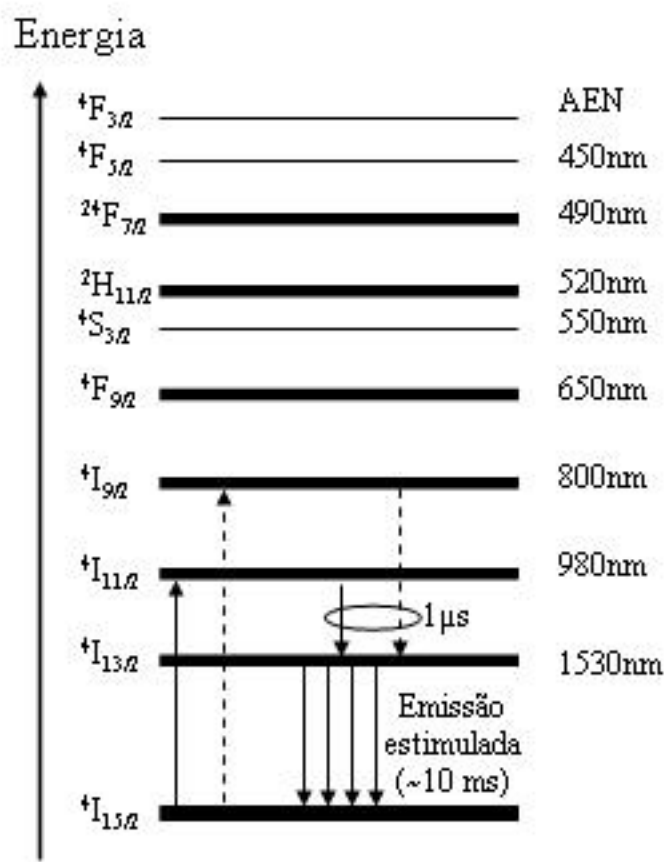


Figura 2.5. Diagrama esquemático representativo dos níveis de energia para o érbio. Estão indicados os valores de energia para o deslocamento do nível fundamental para os estados excitados (AEN: valores para retirar os elétrons a partir do nível neutro [RIBEIRO, 2003]).

Pode-se observar na Fig. 2.5 que o nível fundamental do Er^{3+} é o nível $^4\text{I}_{15/2}$ e o nível “metaestável”, cujo tempo de vida é da ordem de 10 ms, corresponde ao nível $^4\text{I}_{13/2}$. A transição de interesse, correspondente a “emissão estimulada” citada anteriormente, é a $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, cujo

comprimento de onda é 1530 nm. Este comprimento de onda corresponde a um dos valores mais usados na transmissão de informações (que corresponde a uma das janelas ópticas). Segundo RIBEIRO [2003] quando o bombeamento é usado nos comprimentos de onda de 980 nm e 1480 nm, haverá maior eficiência do amplificador. Estes valores correspondem às transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

Na elaboração de uma fibra óptica dopada com érbio a concentração deste dopante deve ser adequada, pois se for pequena haverá pouco ganho do amplificador, e se excessiva implicará numa menor distância entre os íons e neste caso poderão surgir dois fatores negativos:

- 1) afetar o tempo de vida dos elétrons em cada nível;
- 2) haverá perdas devido à interação íon-íon (ao qual atribui-se a denominação de *quenching*) [GORVENIA, 2004].

As perdas devido à interação íon-íon podem ser de dois tipos:

RELAXAÇÃO CRUZADA: Um íon, no seu estado fundamental, ao receber um fóton, sofre uma transição para um nível metaestável “c”. Ao decair para um nível intermediário “b”, emite um fóton correspondente à transição, que é absorvido por um outro íon, também no seu estado fundamental. A seguir ocorre transição para um outro nível, por exemplo, o nível “b”. Quando o “gap” de energia entre estados é pequeno, ambos os íons decaem não radiativamente ao estado fundamental. Como resultado disto, parte da energia de excitação é convertida em calor.

Tal processo ocorre via interações multipolares. A taxa de relaxação cruzada torna-se grande a altas concentrações e o tempo de vida da emissão de uma transição do estado metaestável “c” é mais curto quando há um processo de relaxação cruzada entre os íons. Este processo de “*quenching*” se manifesta como um decaimento não exponencial que é independente da potência de bombeio, pois somente um íon excitado é necessário para a

relaxação cruzada. Medidas da dependência do tempo de vida com a faixa de concentração pode estabelecer qual a faixa da mesma onde este fenômeno ocorre.

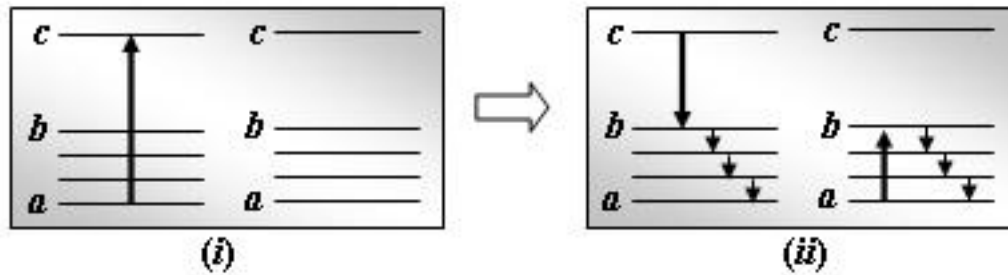


Figura 2.6. Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada (i) processo de excitação e (ii) processo de transferência de energia [GORVENIA, 2004].

CONVERSÃO ASCENDENTE COOPERATIVA: Dois íons em seus estados fundamentais, ao receber um fóton cada um, sofrem transições até um nível intermediário “*b*”. Um dos íons pode sofrer um decaimento espontâneo, para o nível fundamental. Com isso há emissão de um fóton, que é absorvido pelo outro íon que sofrerá uma transição de “*b*” para “*c*” (Fig. 2.7).

Como a conversão ascendente cooperativa necessita de dois íons interagindo no estado excitado, não é evidente em baixos níveis de bombeio. Surge somente com altos níveis de bombeio e pode ser observado um decaimento não exponencial da emissão do estado excitado *b*. Tal comportamento foi observado e evidências posteriores foram encontradas no registro da conversão ascendente da emissão $^4I_{11/2}$ do Érbio em 980 nm com bombeio em 1480 nm [GORVENIA, 2004] em sistemas à base de teluretos.

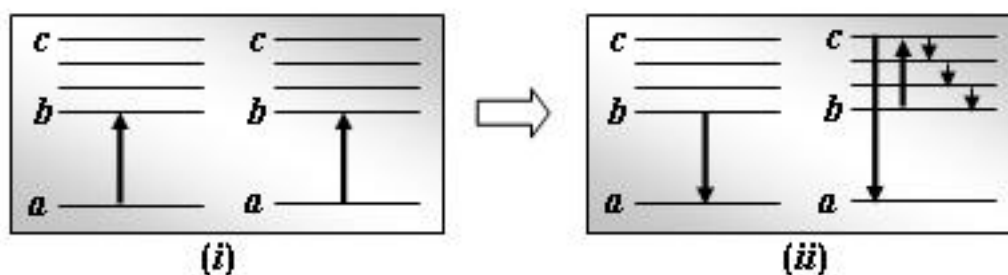


Figura 2.7. Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente cooperativa (i) processo de excitação por dois íons e (ii) processo de transferência de energia [GORVENIA, 2004].

A dependência da potência de bombeio dos mecanismos de conversão ascendente tem consequências importantes para amplificadores de três níveis, pois os processos de “*quenching*” são mais deletérios em altos estados de população excitada, sendo assim necessário para atingir alto ganho e boa razão sinal/ruído.

2.12. REGRAS DE TRANSIÇÃO EM TERRAS RARAS

Pelas Leis da Mecânica Quântica, transições entre estados 4f são proibidas, as quais podem ser explicadas pelas Regras de Seleção. Para o entendimento dessas regras realizou-se, inicialmente, um estudo resumido do átomo com um elétron.

2.12.1 – ÁTOMO COM UM ELÉTRON

O átomo com um elétron é um sistema tridimensional, contendo duas partículas, um núcleo e um elétron, que se movem sob influência de uma força de atração de natureza elétrica. Sejam m_1 , m_2 as massas do núcleo e do elétron e $(+Ze)$, $(-e)$ suas cargas, respectivamente.

A equação de Schrödinger, independentemente do tempo, para esse caso é dada por [EISBERG, 1979; GASIOROWICZ, 1979]:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 |\Psi\rangle + V |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.12.1)$$

onde M a massa reduzida, $\hbar$ a constante de Planck, V o potencial e E a energia do estado $|\Psi\rangle$.

Para estudar as transições nos orbitais de um átomo ou íon, pode-se considerá-los como um sistema de referência em que o centro de massa esteja em repouso, utiliza-se a equação de Schrödinger independentemente do tempo.

Por se tratar de um problema de campo central, utiliza-se a técnica de separação de variáveis para a função de onda, na forma:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (2.12.2)$$

Substituindo-se esta expressão na Equação (2.12.1) e resolvendo a expressão resultante obtém-se como solução:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = C_{nlm} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (2.12.3)$$

onde n , l e m são números quânticos (*principal, orbital e magnético*), C_{nlm} são constantes de normalização; $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ são polinômios associados de Laguerre e $P_l^m(x)$ são funções associadas de Legendre.

Toda a tríade de números quânticos é necessária para identificar as autofunções, pois, a sua forma matemática depende do valor de cada tríade quântica.

Reunindo as condições, em que satisfazem os números quânticos, tem-se:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.12.4)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1. \quad (2.12.5)$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l. \quad (2.12.6)$$

2.12.2 – TRANSIÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

A energia do elétron no nível n em um átomo pode ser dada por [GASIOROWICZ, 1979; ATKINS, 1999]:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.12.7)$$

Quando o elétron sofre uma transição (mudança de estado), passando de um orbital com os números quânticos n_1, l_1, m_1 , para outro orbital (de energia mais baixa) com os números quânticos n_2, l_2, m_2 , sofre uma variação de energia ΔE e o excesso da mesma aparece como um fóton de radiação eletromagnética com a frequência ν dada pela condição de Bohr, em que $\Delta E = h\nu$.

Porém, nem toda transição é permitida. Algumas são permitidas enquanto outras são proibidas, por exemplo, de um elétron num orbital d ($l = 2$) que não pode realizar uma transição para o orbital s ($l = 0$), pois o fóton não carrega consigo o momento angular em excesso. Analogamente, um elétron no orbital s não pode fazer uma transição para outro orbital s, pois não haveria mudança do momento angular, capaz de compensá-lo.

As regras de seleção de um elétron no átomo são:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m = 0 \quad (2.12.8)$$

2.12.3 – REGRAS DE SELEÇÃO

Pode-se obter a regra de seleção através do cálculo do valor esperado do momento de dipolo da transição, $\Delta E = h\nu$, entre os estados inicial e final, dado por:

$$\mu_{fi} = \langle f | \mu | i \rangle, \quad (2.12.9)$$

onde μ é o operador do momento de dipolo elétrico. No caso de um átomo monoatômico, o momento de dipolo elétrico é descrito da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = -e \vec{r}. \quad (2.12.10)$$

Se o valor esperado do momento de dipolo elétrico for nulo, $\mu_{fi} = 0$, a transição é proibida e se for diferente de zero, $\mu_{fi} \neq 0$, a transição é permitida e a sua intensidade proporcional ao quadrado do módulo do momento de dipolo da transição, por exemplo,

$$\mu_{z,fi} = -e \langle f | \mu_z | i \rangle = -e \int \Psi_f^* z \Psi_i d\tau ; \quad (2.12.11)$$

$$\mu_{z,fi} = -e \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{+\infty} R_{nf,lf}^* r R_{nf,lf} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{lf,mf}^* Y_{1,0} Y_{li,mi} \sin\theta d\theta d\varphi . \quad (2.12.12)$$

Pelas propriedades de harmônicos esféricos as integrais em $d\theta$ e $d\varphi$ são nulas a menos que:

$$l_f = l_i \pm 1 ; \quad (2.12.13)$$

$$m_f = m_i \pm \delta . \quad (2.12.14)$$

Ao considerar-se $\delta = 0$, as equações (2.12.13) e (2.12.14) podem ser reescritas:

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad (2.12.15)$$

$$\Delta m = 0 . \quad (2.12.16)$$

Por exemplo, num elétron no orbital 4f, tem-se $l=3$. Neste caso, é permitida a transição para $l=4$ e/ou $l=2$ (orbital d), entretanto, é proibida para $l=3$ (orbital f).

2.12.4 – TEORIA DE JUDD-OFELT - PARÂMETROS DE INTENSIDADE Ω_λ

Pelas Leis da Mecânica Quântica, a transição via dipolo-elétrico entre estados 4f, dentro de uma mesma configuração são proibidas (Regra de Laporte). Essa proibição ocorre porque todos os níveis de uma mesma

configuração possuem mesma paridade para suas funções de onda. Porém, pelas transições observadas experimentalmente, formulou-se um modelo teórico explicativo. Somente em 1962, os pesquisadores Bryan R. Judd e G. S. Ofelt, independentemente, chegaram a um modelo que reproduziu satisfatoriamente os resultados experimentais, utilizando-se, nos cálculos, funções de onda que continham as misturas de estados $4f$. Este modelo ficou conhecido como a Teoria de Judd-Ofelt (JO).

Neste trabalho de pesquisa é de fundamental importância justificar todas as transições observadas experimentalmente, para isso será descrita, de forma sucinta, a Teoria de Judd-Ofelt, que trata de transições eletrônicas em íons de Terras Raras (TR), elaborada por B. Judd e G. Ofelt em 1962.

2.12.5 – PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO

Antes de 1962 as transições eletrônicas por dipolo elétrico nos íons TR não eram explicadas. Isto acontecia porque o operador de dipolo elétrico é ímpar e os estados da configuração $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$ têm a mesma paridade. As regras de seleção para os mesmos são [ZONETTI, 1999]:

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad (2.12.17)$$

exceto para as transições de $J = 0 \rightarrow J' = 0$, onde J e J' são, respectivamente, os *números quânticos do momento angular total* dos estados fundamental e excitado, S *número quântico do spin* e L *número quântico do momento angular orbital total* [GASIOROWICZ, 1979; ATKINS, 1999]. Estas regras de seleção não funcionam para os íons TR, a exemplo das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (Nd^{3+} ; $\Delta J = 4$) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+} ; $\Delta J = 6$) que são proibidas, mas apresentam fortes emissões.

Em 1962, B. Judd e G. Ofelt, trabalhando separadamente, elaboraram um modelo no qual levaram em conta as contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino na função de onda da configuração $4f^N$. Tais termos misturam as funções de onda da configuração $4f^N$ com aquelas

das configurações $4f^{N-1} 5d$. Desta forma, as funções ficam sem paridade definida, ou seja, não são nem pares nem ímpares e os elementos de matriz do operador de momento de dipolo da transição podem ser não nulos. O próximo item apresenta rapidamente o procedimento adotado por Judd e Ofelt, cujos detalhes dos cálculos podem ser encontrados na literatura [ZONETTI, 1999].

2.12.6 – TEORIA DE JUDD-OFELT

Íons inseridos em hospedeiros sólidos são submetidos às interações com as cargas elétricas encontradas no interior desses materiais. O campo gerado pelos átomos da rede resulta no chamado potencial do campo cristalino V_{cc} , que pode ser escrito como uma série de harmônicos esféricos, da seguinte forma:

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \phi_i), \quad (2.12.18)$$

em que $A_{t,p}$ são parâmetros de intensidade das componentes do campo cristalino, r_i é a coordenada radial do i -ésimo elétron, $Y_{t,p}(\theta_i, \phi_i)$ é o componente p do harmônico esférico de ordem t , θ_i e ϕ_i são coordenadas angulares do i -ésimo elétron.

A Eq. 2.12.18 pode ser separada em termos com paridade par e ímpar da seguinte forma:

$$V_{cc} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{t,p} r_i^t \left(\frac{4\pi}{4t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \phi_i) + \sum_{t,p,i}^{t=ímpar} A_{t,p} r_i^t \left(\frac{4\pi}{4t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \phi_i); \quad (2.12.19)$$

$$V_c = V_{par} + V_{ímpar}. \quad (2.12.20)$$

Então, a hamiltoniana do sistema pode ser escrita como:

$$H = H_0 + V_{par} + V_{impar} , \quad (2.12.21)$$

em que H_0 é um operador de paridade par, no qual, estão incluídas as interações eletrostáticas e de spin-órbita do íon livre. Os termos ímpares, V_{impar} , misturam os estados enquanto os pares, V_{par} , geram a degenerescência dos níveis Stark. Como consequência, as transições via dipolo-elétrico agora seriam permitidas, corroborando com as observações experimentais.

Para obter nova expressão para a probabilidade de transição, faz-se necessário definir dois estados:

$$|\phi_a\rangle = \sum \eta(a; \psi JM) |f^N \psi JM\rangle \quad (2.12.22)$$

e

$$|\phi_b\rangle = \sum \eta(b; \psi' J'M') |f^N \psi' J'M'\rangle , \quad (2.12.23)$$

em que a e b são números quânticos do estado de cada valor de energia, os quais podem sofrer uma pequena mistura devido ao campo ligante, desta maneira obtendo-se um estado perturbado do tipo:

$$|\phi_\beta\rangle = \sum \eta(\beta; \psi'' J'' M'') |f^N \psi'' J'' M''\rangle . \quad (2.12.24)$$

A configuração $nl^{N-1}n'l'$ resulta em dois estados de paridade não definidas, dados por:

$$\langle A | = \langle \phi_a | + \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | V_{cc} | \phi_{\beta} \rangle}{E_a - E_{\beta}} \langle \phi_{\beta} | ; \quad (2.12.25)$$

$$|B\rangle = |\phi_b\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_{\beta} | V_{cc} | \phi_b \rangle}{E_b - E_{\beta}} |\phi_{\beta}\rangle , \quad (2.12.26)$$

onde E_a , E_b e E_β são as energias dos estados $|\phi_a\rangle$, $|\phi_b\rangle$ e $|\phi_\beta\rangle$, respectivamente, no qual o índice β se refere a todos os números quânticos da configuração excitada.

O operador de dipolo elétrico é dado por:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i (C_\rho^1)_i, \quad (2.12.27)$$

onde e é a carga do elétron e C_ρ^1 são operadores tensoriais, cujo potencial do campo ligante pode ser escrito na forma:

$$V_{cc}^q = (i)^k A_k^q C_q^k + (i)^k B_k^q C_{-q}^k. \quad (2.12.28)$$

O elemento de matriz para o operador dipolo elétrico, baseado nas referidas funções de onda, pode ser dado por:

$$\langle A|P|B\rangle = \sum_\beta \frac{\langle \phi_a|\vec{P}|\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta|V_{cc}|\phi_a\rangle}{E_a - E_\beta} + \sum_\beta \frac{\langle \phi_b|V_{cc}|\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta|\vec{P}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}, \quad (2.12.29)$$

onde o somatório é feito sobre todos os estados.

Tanto dos valores de B_q^k quanto os estados de energia E_β das configurações excitadas bem como os elementos de matrizes da Eq. 2.12.29 são difícil cálculo. Também é problemático obter-se boas funções de onda em R, e por essas razões a Eq. 2.12.29 não pode ser calculada. Para solucionar esse problema, Judd e Ofelt, propuseram algumas aproximações:

- A troca de $C_q^k|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|C_\rho^1$ pelo operador tensorial $U_{p+q}^{(t)}$, em que (t) é par;
- As configurações excitadas de paridades opostas e a $4f^N$ são consideradas como degeneradas, com um valor médio de

separação de energia, ou seja, a diferença de energia interconfiguracional é aproximadamente igual à diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^N - 4f^{N-1}5d$, ou seja, $(E_a - E_\beta) = (E_b - E_\beta) = E_{med}$, o que é chamado de Método do Denominador de Energia Média;

- A aproximação considera que todos os estados M_j do estado fundamental são igualmente populados.

Após tais aproximações, a [Eq. 2.12.29](#) torna-se:

$$\langle A|P|B\rangle = \sum_{\lambda,q} Y(\lambda, q, \rho) \langle I^N \gamma SLJ J_z \| U_{\rho+q}^\lambda \| I^N \gamma' S' L' J' J_z' \rangle; \quad (2.12.30)$$

$$Y(\lambda, q, \rho) = -\frac{2}{E_{med}} \sum_k (-1)^{\rho+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} l & \lambda & k \\ \rho & -(\rho+q) & q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{Bmatrix} n \langle l|C^1|l'\rangle \langle l'|C^k|l\rangle B_q^k e \langle nl|r|n'l'\rangle$$

onde $U_{\rho+q}^\lambda$ é o operador tensorial que liga os estados J e J' , $\begin{pmatrix} l & \lambda & k \\ \rho & -(\rho+q) & q \end{pmatrix}$ o

símbolo $3J$ e $\begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{Bmatrix}$ o $6J$.

Assim, obtém-se uma expressão considerada de fácil solução, pois os parâmetros do campo cristalino, as integrais radiais ($\langle nl|r|n'l'\rangle = \int R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) dr$, sabendo-se que a função radial é da forma $r^{-1}R_{nl}(r)$) e a energia média de separação estão todas incluídas nos parâmetros fenomenológicos $Y(\lambda, q, \rho)$.

Após as aproximações, as regras de seleção para os íons TR, decorrentes da teoria de Judd-Ofelt, podem ser obtidas a partir da triangulação da teoria convencional $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$, constituindo-se um dos fatos mais relevantes ao êxito para resultados experimentais [[WEBER, 1967](#)].

Assim, as novas regras de seleção para os íons TR podem ser dadas por:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta L \leq 2l, \Delta J \leq 2l; \quad (2.12.31)$$

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \quad (2.12.32)$$

onde as relações das Eq. 2.12.31 e 2.12.32 são, respectivamente, correspondentes às transições via dipolos elétrico e magnético.

A força de oscilador de dipolo elétrico definida por Judd é descrita da seguinte forma:

$$f_{DE}(J, J') = T_\gamma E \sum_{\lambda=par} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.12.33)$$

com

$$T_\gamma = \frac{8\pi^2 m (2\lambda + 1)}{3h(2J + 1)} \chi_{DE} \sum_k (2\lambda + 1) B_k \Xi(k, \lambda), \quad (2.12.34)$$

onde E é o número de onda, $\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ o fator de correção de Lorentz para um meio dielétrico e $\Xi(k, \lambda)$ dado em termos dos símbolos 3- j e 6- j vista como:

$$\Xi(k, \lambda) = \frac{2}{E_{med}} \sum_{n', l'} (2l + 1)(2l' + 1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle nl | r | n'l' \rangle \langle nl | r^k | n'l' \rangle \quad (2.12.35)$$

onde $\langle nl | r | n'l' \rangle$ o valor esperado de r entre os estados $\langle nl |$ e $| n'l' \rangle$.

Substituindo a Eq. 2.12.33 na Eq. 2.12.34 e fazendo as devidas aproximações, pode-se obter a força de oscilador de dipolo-elétrico

$$f_{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m c}{3h} \frac{E}{2J + 1} \chi_{DE} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.12.36)$$

em que h a constante de Planck, m a massa do elétron, c a velocidade da luz, E o número de onda, n o índice de refração e J o número quântico do momento angular total, Ω_λ o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt e U^λ operador tensorial unitário, calculados na aproximação do acoplamento intermediário com valores tabelados por W.T. Carnall e invariáveis significativamente de hospedeiro para hospedeiro [CARNALL, 1978]. Da mesma forma, a partir da Eq. 2.12.30 pode ser encontrada a expressão da probabilidade de transição radiativa:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{(2J+1)} \chi_{DE} S_{DE}, \quad (2.12.37)$$

em que a linha de força, S_{DE} , é dada por

$$S_{DE}(J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.12.38)$$

obtendo-se a probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico:

$$A_{DE}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{2J+1} \frac{(n^2+2)^2}{9n} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.12.39)$$

A força de oscilador para um dipolo-magnético é dada por:

$$f_{DM}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} \frac{E}{(2J+1)} n S_{DM} \quad (2.12.40)$$

$$S_{DM} = \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2$$

Considerada que a contribuição de dipolo magnético independe do hospedeiro, a força de oscilador total pode ser escrita como:

$$f_{cal} = f_{DE} + f_{DM} \quad (2.12.41)$$

ou

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 m c}{3 h e^2} \frac{E}{2J+1} \{ \chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM} \}, \quad (2.12.42)$$

em que f_{cal} é chamada de força de oscilador calculada, em contraste com a força de oscilador experimental, como constará adiante, é extraída do espectro de absorção.

A probabilidade de transição radiativa total fica:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{2J+1} \{ \chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM} \} \quad (2.12.43)$$

$$\text{onde } \chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}, \quad S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad \chi_{DM} = n \quad \text{e}$$

$$S_{DM} = \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2. \quad (2.12.44)$$

A maioria das transições nos terras raras é proibida via dipolo magnético. As que são permitidas por este meio, exibem intensidade 10 a 100 vezes menores que as de dipolo elétrico [ZONETTI, 1999].

Devido à blindagem da camada 4f pelas 6s e 5d, os elementos de matrizes, $\langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle$, que aparecem nas expressões para a força de oscilador e para a probabilidade de transição radiativa, variam pouco de um hospedeiro para outro. Tais elementos foram calculados para todos os íons TR por W. T. Carnall e encontram-se tabelados [CARNALL, 1978]. No entanto, os parâmetros de intensidade, Ω_{λ} , são os responsáveis pela mudança nos valores de $A(J, J')$ e f_{cal} .

Ainda menos sensíveis ao hospedeiro são as transições via dipolo magnético. Apesar disso, é observada que uma pequena contribuição devido à

variação do índice de refração de um hospedeiro. Pelo devido motivo, f_{DM} , pode ser escrita como [ZONETTI, 1999]:

$$f_{DM} = F' n, \quad (2.12.45)$$

em que F' é uma constante independente do hospedeiro que também se encontra tabelada [CARNALL, 1978] e n o índice de refração do meio.

Para obter os parâmetros de intensidade Ω_λ , utiliza-se a força de oscilador experimental dada por:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2.12.46)$$

onde e e m são, respectivamente, a carga e a massa do elétron, N a concentração dada em número de íons por cm^3 e $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção para a frequência ν . Sua determinação ocorre a partir do espectro de absorção.

Igualando-se as Eqs. 2.12.36 e 2.12.46, obtém-se um sistema de equações, em que as incógnitas são os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Geralmente o número de equações, que depende do número de bandas de absorção do íon, é bem maior que a quantidade de incógnitas. Porém, quanto maior o número de equações, menor o erro nos valores dos parâmetros obtidos. O sistema de equações é resolvido por um programa de computador no qual os melhores valores são obtidos pelo Método dos Mínimos Quadrados.

O significado físico dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt é ainda controverso. Alguns autores os consideram como uma relação da interação do campo ligante com os estados eletrônicos, enquanto outros os afirmam como característicos de um determinado sistema, não podendo ser comparados e nem considerados com o mesmo significado. Apesar disso, a maioria dos autores atribuem as variações nos valores dos parâmetros às mudanças no ambiente químico ao redor do íon TR. Reisfeld e Jorgensen [REISFELD, 1984]

consideram que Ω_2 indica tanto a covalência entre os íons TR^{3+} e a rede, bem como a simetria local. Quanto maior o valor do mesmo maior será a covalência da ligação e menor a simetria em torno do íon.

Uma vez obtidos os valores dos $\Omega's$, determina-se a probabilidade de transição radiativa $A(J, J')$. O próximo parâmetro espectroscópico a ser calculado consiste no tempo de vida radiativo de uma dada transição, para isso, faz-se necessário obter a probabilidade de transição do estado de interesse para todos os demais abaixo dele. A expressão que possibilita o cálculo dessa grandeza é dada por:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')} . \quad (2.12.47)$$

Obtidos os valores do tempo de vida experimental (τ_{exp}) e do teórico (τ_{rad}), pode-se calcular a eficiência quântica da transição, à qual se referem esses tempos, dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} . \quad (2.12.48)$$

A Teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons terras-raras. No entanto, nenhum processo não radiativo como as relaxações do tipo multifônons e os processos de transferência de energia entre os íons são considerados em sua formulação. Desta forma, os resultados obtidos por esta teoria devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração, nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

CAPÍTULO 3

3. ANÁLISES TÉRMICA, ÓPTICA E ESPECTROSCÓPICA

Neste capítulo serão descritos os métodos de análises usados neste presente trabalho. Estes consistem em análise térmica (envolvendo medidas de calorimetria exploratória de varredura), ópticas (índice de refração) e caracterizações por espectroscopia, como transmitância, absorbância, Raman e fotoluminescência.

3.1. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado à medida que a temperatura varia [SAMPAIO, 1997].

3.1.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Esta é uma das mais populares técnicas de análise térmica. Existem basicamente dois modos de análise: por fluxo de calor e por compensação de potência [VAN DER PLAATS, 1990]. Neste trabalho iremos nos deparar com a primeira análise.

Um material quando passa de um estado físico para outro, por exemplo, de sólido para líquido, necessita absorver energia. Este processo é chamado de *endotérmico* [DUARTE, 2000]. Ao contrário, para a cristalização de um líquido superesfriado é necessário que o material libere energia, sendo este um processo *exotérmico*. Nas medidas de *DSC* (*differential scanning calorimetry*) por fluxo de calor obtém-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase.

Tal equipamento utiliza um pequeno forno para o aquecimento da amostra a ser investigada, em relação a uma referência. Ambas são colocadas em cadinhos situados bem acima de termopares, evitando assim influências de

resistência térmica. É desta forma que as mudanças de entalpia são registradas.

Basicamente, a variação da temperatura é feita por meio de resistências que controlam a taxa de aquecimento. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas (a partir do potencial termoelétrico) e quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta varia enquanto que a temperatura da referência permanece constante. Como resultado, ocorre uma variação $\Delta T = T_A - T_R$ registrado pelo calorímetro, como um pico sobre uma linha de base. Ao se completar a transição de fase ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é proporcional à diferença de capacidade calorífica entre amostra e referência, dependente da taxa de aquecimento utilizada, e associado à emissão de fluxo de calor quando uma reação ou transição ocorre [VAN DER PLAATS, 1990].

No próximo capítulo serão apresentadas vários termogramas *DSC* das amostras em estudo, com as temperaturas características de transição vítrea, de cristalização e de fusão indicadas.

3.2. TRANSMITÂNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A atenuação da luz atravessando um material de espessura x é dada pela expressão [NASCIMENTO, 2000]:

$$T_r = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\mu x) \quad (3.2.1)$$

onde I_t é a intensidade da luz transmitida, I_0 a intensidade incidente e μ o coeficiente de absorção linear. Este coeficiente é tipicamente dependente do comprimento de onda e da temperatura, e unicamente define o alcance da transmitância. Os aparelhos utilizados para esta técnica, chamados

espectrofotômetros, registram a transmitância em forma de porcentagem. A Eq. 3.2.1 é conhecida como *Lei de Beer*.

A condição fundamental para a transparência, ou seja, $I \approx I_0$, é que μ ou x sejam pequenos. A transmitância T_r é definida então como a razão da intensidade do feixe de luz emergente e do feixe de luz incidente. A dedução da Eq. 3.2.2 provém da consideração de infinitésimas atenuações dI_t em espessuras dx :

$$dI_t = -I_0 \mu dx . \quad (3.2.2)$$

Outra forma de utilizar a lei de Lambert-Beer na caracterização óptica do material é na *absorbância*:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T_r} , \quad (3.2.3)$$

onde A é a *absorbância* ou *densidade óptica*.

A absorção óptica em vidros é medida como função do comprimento de onda ou da energia dos fótons incidentes. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões do visível e ultravioleta, pode identificar os agentes modificadores (dopantes e impurezas) da matéria responsável pelas bandas de absorção bem como também as responsáveis pela coloração.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que possam ser intencionalmente introduzidos nos sólidos.

O espectro de absorção óptica na região do infravermelho é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar, por exemplo, a presença da molécula de água e sua respectiva quantidade. Já na região do visível e ultravioleta os fótons incidentes são

capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas, como também as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes da matéria, são detectadas através do espectro de absorção óptica e também por técnicas de espalhamento.

3.3. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração n é igual à razão entre a velocidade da luz no vácuo e àquela medida num dado material. Os valores do índice de refração ainda dependem do comprimento de onda e normalmente decresce com o aumento deste. Em geral, para o caso de vidros óxidos onde temos alta transparência e absorção desprezível desde a região visível ao infravermelho próximo, podem ser medidos em qualquer comprimento de onda nesse intervalo, os valores dos índices de refração são muito próximos. Na literatura mede-se n utilizando a linha **D** do vapor de sódio, de comprimento de onda $0,5893\mu\text{m}$ [BANSAL & DOREMUS, 1986]. O índice de refração pode ser medido usando um refratômetro de Abbe. A amostra é colocada sobre um prisma e, para evitar ar entre eles, usa-se um líquido, por exemplo a “*alfabromonaftalina*” de índice de refração $n = 1,65$, relativamente maior do que o das amostras analisadas neste trabalho. A iluminação pode ser difusa. O conjunto é girado para encontrar o ângulo limite de refração. Usando a *Lei de Snell* pode-se determinar o índice de refração procurado, mas o próprio aparelho fornece este valor de forma bastante precisa.

3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando a luz incide num material transparente ela é invariavelmente atenuada pelo meio. Além da transmitância e absorbância apresentadas no capítulo anterior, deve-se levar em conta efeitos de espalhamento, e o mais comum é o **EFEITO RAMAN**. Na física clássica, se uma molécula se comporta como uma esfera rígida, um fóton espalhado por ela conserva praticamente toda a energia do fóton incidente, ocorrendo assim um espalhamento *elástico*.

Já a radiação espalhada por um meio material em geral contém, além da radiação original, linhas espectrais fracas e simetricamente dispostas ao redor do comprimento de onda original. Tais linhas espectrais são características do material. Se a frequência do feixe incidente é tomada como a origem, tais frequências deslocadas correspondem às frequências normais da estrutura do material. A diferença da linha da energia do comprimento de onda original e da energia daquela adjacente, devida ao espalhamento do material, dá a energia das vibrações dos modos Raman das moléculas do material. Este é o denominado **EFEITO RAMAN**. As linhas com frequências superiores às da radiação incidente são denominadas linhas Raman-anti-Stokes e as inferiores, de Raman-Stokes.

Em síntese, o fenômeno de espalhamento Raman denominado de normal (em primeira ordem) pode ser resumido a partir das leis de conservação de momento e energia:

$$\pm \nu = \nu_I - \nu_S \quad \text{e} \quad (3.4.1)$$

$$\pm \vec{k} = \vec{k}_I - \vec{k}_S ,$$

onde $\vec{k}_I$ é o vetor de onda do fóton incidente, $\vec{k}_S$ o do fóton espalhado e $\vec{k}$ o vetor de onda do fóton ganho pelo meio / material. Já ν_I é a frequência do fóton incidente, ν_S a frequência do fóton espalhado e ν a frequência original do fóton. O sinal positivo refere-se à linha Raman-anti-Stokes e o negativo à linha Raman-Stokes [PEDREIRA, 1996].

3.5. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A fotoluminescência é um processo de análise da luz emitida por um sistema após este ter sido iluminado por uma outra luz de excitação. A luz usada na excitação possui certa frequência e a luz emitida pelo sistema possui frequência diferente. Dessa forma, basicamente o nome fotoluminescência significa emissão de luz induzida por fótons. O processo de luminescência está

relacionado com transições eletrônicas em um sistema seguido da uma emissão de um fóton. A transição eletrônica pode ocorrer entre um nível eletrônico excitado e qualquer outro nível permitido de menor energia que o primeiro, tendo a energia liberada pelo sistema através do fóton da forma $E_{i-f} = h\nu$, onde $E_{i-f} = E_i - E_f$.

O aparato experimental utilizado para obter-se um espectro de luminescência no infravermelho encontra-se esquematizado na Fig. 3.1.

Na Fig. 3.1, a fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio operando em 514,5nm (19436cm^{-1}). l_1 , l_2 e l_3 são lentes com focos de 252,7, 65 e 176,5 mm respectivamente, utilizadas para focalizar o feixe laser sobre a amostra e o sinal de luminescência sobre um monocromador (Spex 750M). O sinal que emerge do monocromador incide sobre um detector de InGaAs (apropriado para a região do infravermelho). Do detector o sinal é enviado a um microcomputador.

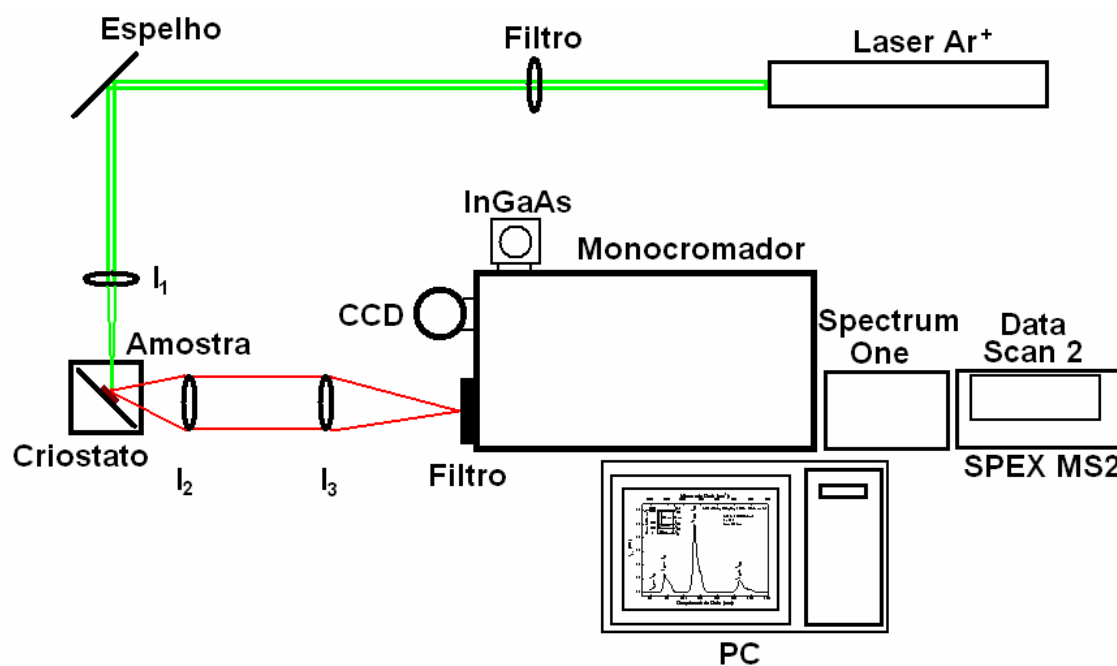


Figura 3.1. Esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para aquisição de dados espectrais, em que a fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio operando em 514,5nm (19436cm^{-1}).

CAPÍTULO 4

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo é dedicado aos detalhes experimentais da fabricação e caracterização dos sistemas vítreos $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - PbO - (BaO/MgO) - La_2O_3$ dopados com concentrações crescentes de Er_2O_3 . Tais composições serviram para a escolha das mais adequadas para uma possível fabricação de uma fibra óptica e um amplificador óptico baseado em Er_2O_3 .

4.1. ESCOLHA DA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ VÍTREA

Recentemente foi realizado um extenso estudo de matrizes à base de óxido de telúrio visando aplicações em fibras óticas e em guias de ondas planares [GORVENIA, 2004]. As composições ternárias envolviam TeO_2 , ZnO e óxidos de metais alcalinos (Li_2O e Na_2O). Dois outros elementos foram adicionados posteriormente: o óxido de bismuto (Bi_2O_3) e o cloreto de cério ($CsCl$), o primeiro com a função de aumentar o índice de refração, servindo para evitar o espalhamento da luz entre o núcleo e a casca das fibras óticas. A presença do composto $CsCl$ teve dois objetivos importantes: aumentar a *estabilidade* térmica dos vidros teluritos e servir para depopular um nível de energia específico do íon terra rara utilizado, ou seja, o $CsCl$ influencia nos processos de transferência de energia dos íons de terras raras adicionados à matriz [GORVENIA, 2004].

Neste trabalho propõe-se utilizar uma composição de relativo baixo custo, à base de fosfatos, visando às mesmas aplicações em telecomunicações. Além do estudo inédito de tal composição, foi considerado um importante fator, a *habilidade de vitrificação* (GFA), descrito no **CAPÍTULO 2**.

4.2. MÉTODO DE FUSÃO PARA SÍNTESE DAS MATRIZES VÍTREAS

Este método consiste basicamente na fusão em fornos de alta temperatura utilizando cadinhos de porcelana. Tais fornos têm como elementos

de aquecimento resistências de barras de carvão de silício. Logo após a fusão o material resultante foi derramado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente.

4.3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração das composições em estudo foi necessário que as condições de trabalho, como por exemplo, mistura dos componentes, tempo e temperatura de fusão e condições de tratamento térmico fossem controladas.

Outros fatores importantes a verificar foram a pureza dos compostos químicos utilizados, além da precisão na pesagem das matérias primas. Para isto foi utilizada uma balança de três casas decimais, Gehaka modelo BG 200, colocada dentro de uma “câmara seca”, construída especialmente para esta dissertação, de forma a garantir a estequiometria.

Na [Tab. 4.1](#) encontram-se indicados cada composto precursor com seu correspondente grau de pureza e fornecedor do produto, utilizado no presente trabalho.

Tabela 4.1. 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%.
ZnO	99%	Vetec	SO ₄ : 0,01%; Cl: 0,001%; NO ₃ : 0,003%; Pb: 0,005%; As: 0,0002%; Mn: 0,0005%; NH ₄ : 0,10%.
La ₂ O ₃	99,9%	Nuclear	-----
PbO	99%	Vetec	Ag: 0,0005%; Cu: 0,005%; Fé: 0,002%; Cl: 0,002%; NO ₃ : 0,01%; SO ₄ : 0,1%
BaO	-----	Vetec	-----
Al ₂ O ₃	99%	Acros Organics	Fe: 0,03%; Pb: 0,005%; Cl: 0,005%; SO ₄ : 0,1%; SiO ₂ : 0,05%
MgO	97%	Vetec	Mg: 0,0005%; NO ₃ : 0,005%; Ba: 0,005%; K: 0,005%; Sr: 0,005%; Pb: 0,003%; SO ₄ : 0,02%; Ca: 0,05%; Cl: 0,01%; Fé: 0,01%; Na: 0,5%;
H ₃ PO ₄	85%	Vetec	Ca e Mg: 0,005%; CL: 0,003%; NO ₃ : 0,0005%; SO ₄ : 0,003%; As: 0,0001%; Pb: 0,001%; Fe: 0,003%; Mn: 0,00005%; K: 0,005%; Na: 0,25%.

4.4. SISTEMAS VÍTREOS ESTUDADOS

Primeiramente, foram produzidas amostras com o objetivo de estudar as propriedades térmicas e encontrar os sistemas que não apresentavam considerável cristalização, e que ainda tivessem boas qualidades ópticas, como transparência no visível e infravermelho próximo.

Os sistemas vítreos estudados neste presente trabalho foram o $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - PbO - AO - La_2O_3$, onde $A = Ba / Mg$. Foram utilizadas duas rotas para adição de fosfato: via pentóxido de fósforo ou H_3PO_4 . Buscou-se ainda estudar as propriedades ópticas e térmicas em função da concentração de Er_2O_3 . As etapas de cada preparo encontram-se detalhadas no item a seguir.

Conforme descrito no **CAPÍTULOS 1 e 2**, a função do Al_2O_3 é promover a estabilidade química levando a evitar, por exemplo, a higroscopicidade e aumentar a durabilidade química. Os íons de érbio (Er^{3+}), inseridos nos materiais vítreos, possuem a função de amplificador óptico, em que a depender da concentração poderá favorecer a cristalização, influenciando assim as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), do pico de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), todas caracterizadas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) e, também, as propriedades ópticas e espectroscópicas.

Por sua vez, a presença do PbO aumenta em geral o índice de refração. Tal modificação é necessária para alterar o índice de refração e a transmissão de sinal óptico entre a casca e o núcleo da fibra. Os compostos ZnO , BaO e MgO , atuando como modificadores, também apresentam influência quando adicionados nas matrizes vítreas, principalmente nas propriedades térmicas e nos índices de refração.

4.5. ETAPAS DESTE PRESENTE TRABALHO

Este presente trabalho foi dividido em três etapas, conforme assinalado a seguir. Para cada uma das amostras descritas foram produzidas em torno de 20 gramas.

4.5.1. PRIMEIRA ETAPA

O objetivo principal foi estudar as temperaturas características durante aquecimento (T_g , T_x , T_c e T_m) em função da concentração de La_2O_3 inseridas nas matrizes vítreas. Para tanto foi usado um *DSC* Netzsch, modelo 404, do DEMa / UFSCar.

Foram realizadas ainda, em todas as amostras, medidas de transmitância, absorbância e do índice de refração com o intuito de verificar a presença e influência da água no infravermelho, além de permitir a opção, nas etapas seguintes, por uma das rotas: usando o P_2O_5 ou usando solução de H_3PO_4 . Para as medidas de transmitância e absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 500 Scan, do IFUSP. As medidas de índice de refração foram, também, realizadas no IFUSP.

4.5.1.1. PRIMEIRA ROTA:

A seguir estão listadas as composições usando P_2O_5 para fusão na forma de pó. Foram utilizadas duas séries de amostras: A1 e B1, com estequiometria definida abaixo. Buscou-se variar a concentração de La_2O_3 da mesma forma em ambas as séries, que diferem pelo teor de BaO ou de MgO. Estes grupos de amostras foram pré-aquecidos a 250°C , durante um tempo de meia hora e imediatamente colocados num outro forno a 1100°C , durante um tempo de mais meia hora e em seguida, prensados. Na sequência, não houve tratamento térmico.

A1: $(65 - x) \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{BaO} \cdot x\text{La}_2\text{O}_3$,
com $x = 0, 2, 4, 6, 8$ e 10 (mol%). (4.5.1)

B1: $(65 - x) \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{MgO} \cdot x\text{La}_2\text{O}_3$,
com $x = 0; 2; 4; 6; 8$ e 10 (mol%). (4.5.2)

4.5.1.2. SEGUNDA ROTA (ALTERNATIVA)

No presente trabalho buscou-se ainda uma rota alternativa, onde foi substituída a fusão de P_2O_5 por uma solução à base de H_3PO_4 , já que o óxido é extremamente higroscópico. Sabe-se que o P_2O_5 pode ser obtido facilmente do H_3PO_4 através da seguinte reação química:



Foram utilizadas duas novas séries de amostras: AH1 e BH1, com estequiometria definida abaixo. Buscou-se variar novamente a concentração de La_2O_3 da mesma forma em ambas as séries, que também diferem pelo teor de BaO ou de MgO. Para cada amostra, manteve-se a composição inicial com P_2O_5 , mas substituindo-a pela massa equivalente de H_3PO_4 . Estes grupos de amostras foram pré-aquecidos a 250°C , durante meia hora e imediatamente colocados num outro forno a 1100°C , durante outra meia hora e em seguida, prensados. Na seqüência, não houve tratamento térmico.

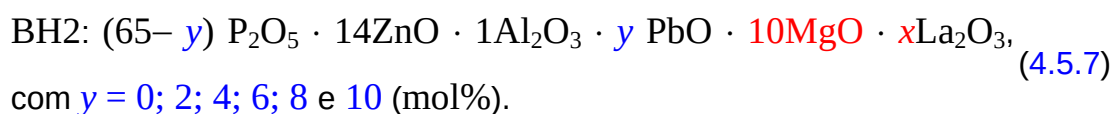
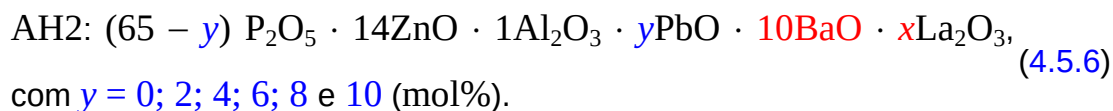
AH1: $(65 - x) \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{BaO} \cdot x \text{ La}_2\text{O}_3$,
com $x = 0, 2, 4, 6, 8$ e 10 (mol%). (4.5.4)

BH1: $(65 - x) \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{MgO} \cdot x \text{ La}_2\text{O}_3$,
com $x = 0; 2; 4; 6; 8$ e 10 (mol%). (4.5.5)

4.5.2. SEGUNDA ETAPA

O objetivo principal nesta etapa, após optar por uma das rotas acima mencionadas, foi escolher a composição com $x\text{La}_2\text{O}_3$ que forneceu um

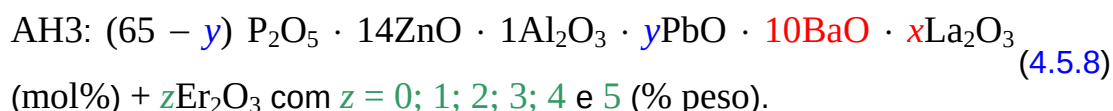
(relativamente) alto valor do parâmetro GS . Em seguida buscou-se analisar o índice de refração e novamente os parâmetros GS em função da concentração de PbO (mol%). Para tanto foi utilizada a segunda rota e as seguintes séries de matrizes vítreas:



A justificativa da escolha desta rota encontra-se detalhada no capítulo a seguir. Foram realizadas análises térmicas, transmitância, absorção óptica, índice de refração e espectroscopia Raman.

4.5.3. TERCEIRA ETAPA

Após escolher a composição xLa_2O_3 (mol%) que forneceu o maior parâmetro GS relativo e a concentração $yPbO$ (mol%) que resultou em relativo alto índice de refração, buscou-se analisar as propriedades ópticas em função de concentrações crescentes de íons de Er^{3+} a partir da rota alternativa (a razão da escolha desta rota ficará mais clara no próximo capítulo). Para tanto foi necessário escolher entre as composições com BaO e MgO . Conforme descrito no capítulo seguinte, a melhor composição para esta etapa contém bário:



Para esta etapa foram desenvolvidas caracterizações térmicas, transmitância, absorbância, índice de refração, fotoluminescência e medição do

tempo de vida. As medidas de fotoluminescência foram realizadas nas dependências do LNMIS/UFU.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dedicado à apresentação dos resultados obtidos pelas várias técnicas de análises de materiais. Não foram realizados testes de durabilidade química, mas foi observado durante a limpeza de cadinhos de *DSC* que são necessárias aproximadamente duas semanas para que as composições apresentadas ($\approx 20\text{-}30\text{ mg}$) se dissolvam completamente entre HF e água destilada. LIU et al. [1996] afirmaram que a adição de ZnO em vidros binários PbO-P₂O₅ reduziram a taxa de dissolução de um fator dez. O mesmo pode-se dizer da influência de La₂O₃ no sistema ZnO-La₂O₃-P₂O₅ [OUCHETTO et al., 1991], aumentando a durabilidade química.

5.1. PRIMEIRA ETAPA DO PROJETO

A primeira etapa deste projeto teve como objetivo escolher uma composição, dentre todas avaliadas, que possui boas propriedades térmicas (caracterizadas por razoáveis valores do parâmetro de estabilidade *GS*), e ainda propriedades ópticas aceitáveis (como por exemplo, pequena absorbância no visível e densidade de hidroxilas). A preocupação inicial com a estabilidade térmica visa satisfazer a condição de que um material razoável para se estirar fibra óptica é aquele que possui relativa alta estabilidade térmica, ou seja, aquele que cristalice com dificuldade. A preocupação em evitar a cristalização, como apresentado no **CAPÍTULO 2**, teve como objetivo reduzir a nucleação, que afeta tanto as propriedades ópticas quanto mecânicas, já que durante o estiramento a fibra pode tornar-se quebradiça.

5.1.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (*DSC*)

Foram realizadas medidas de *DSC*, com taxas de aquecimento de 20K/min, em amostras monolíticas, com cada amostra possuindo entre 20 e 30mg. O sinal de *DSC* (μV) foi normalizado pela massa, após obtenção da

linha base. As temperaturas características (T_g , T_x , T_c e T_m) de alguns sistemas encontram-se indicadas abaixo.

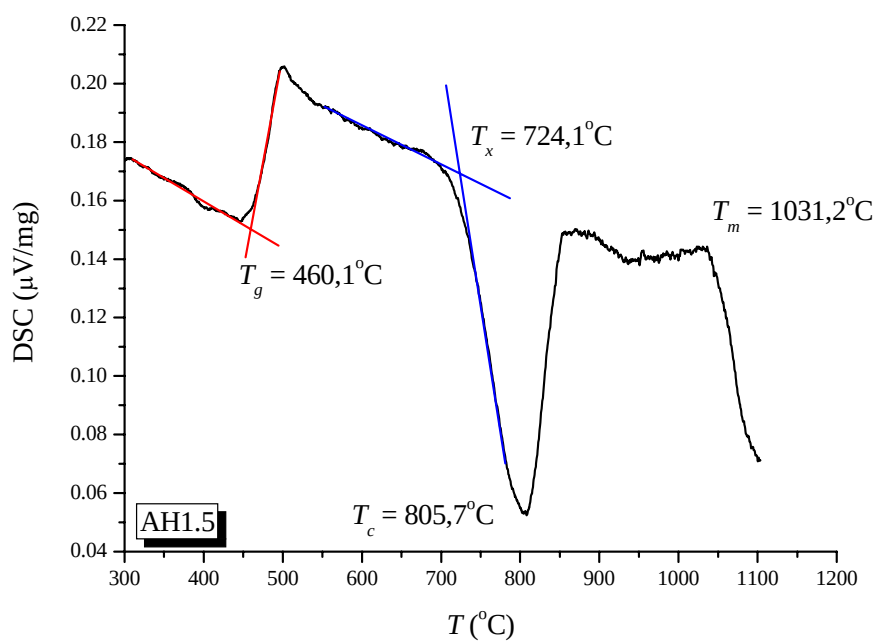
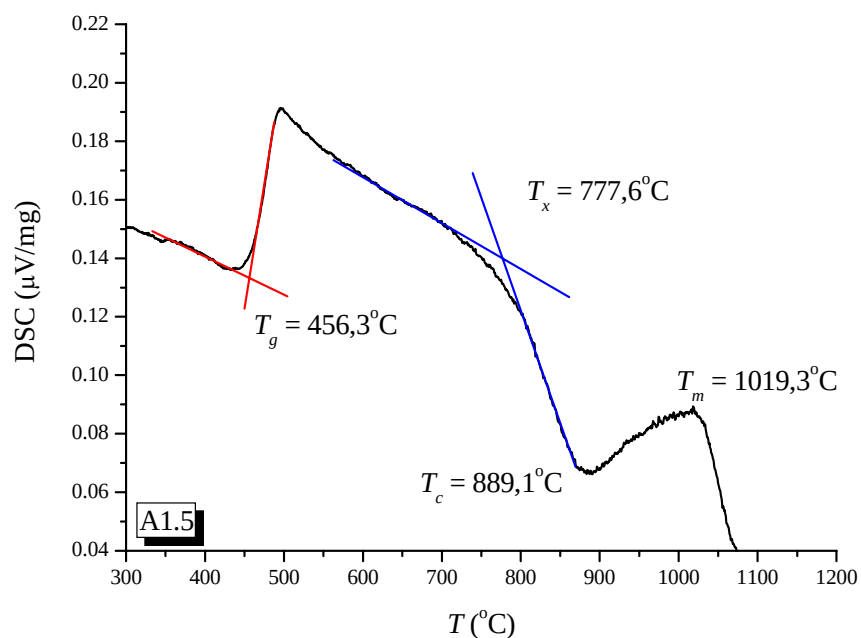


Figura 5.1. Termogramas *DSC* das amostras **A1.5** e **AH1.5**, aquecidas à taxa de **20°C/min**.

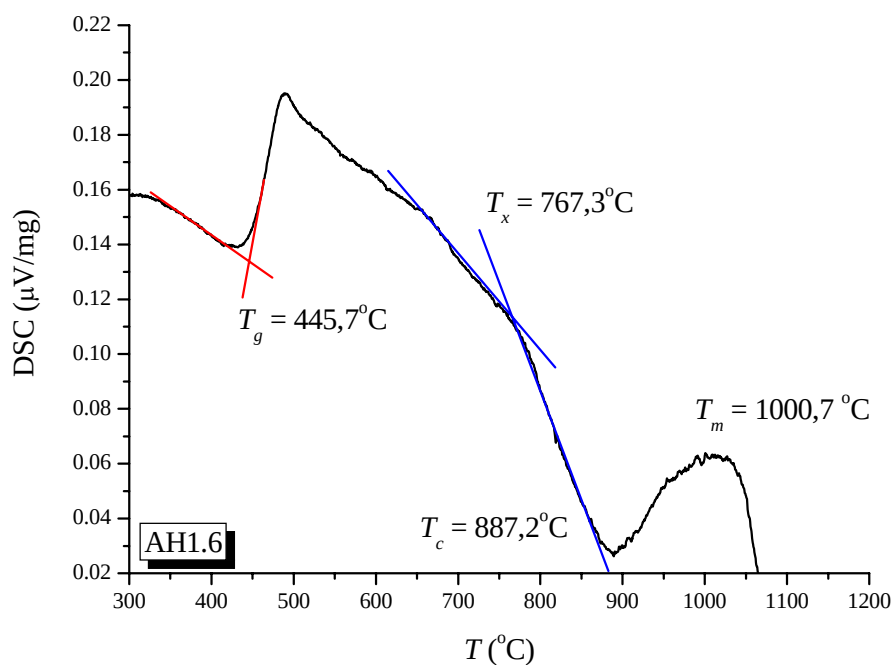
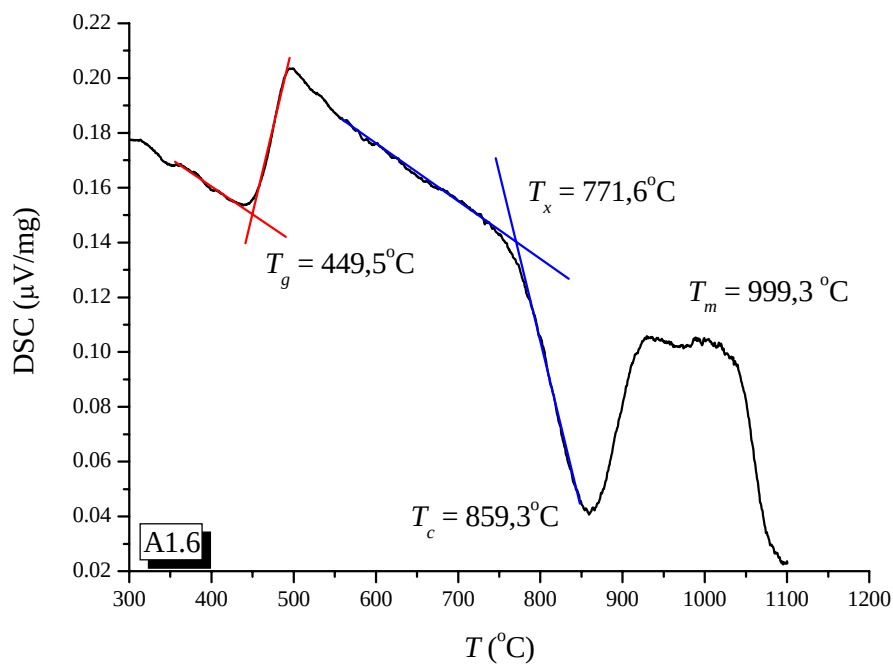


Figura 5.2. Termogramas *DSC* das amostras **A1.6** e **AH1.6**, aquecidas à taxa de 20°C/min.

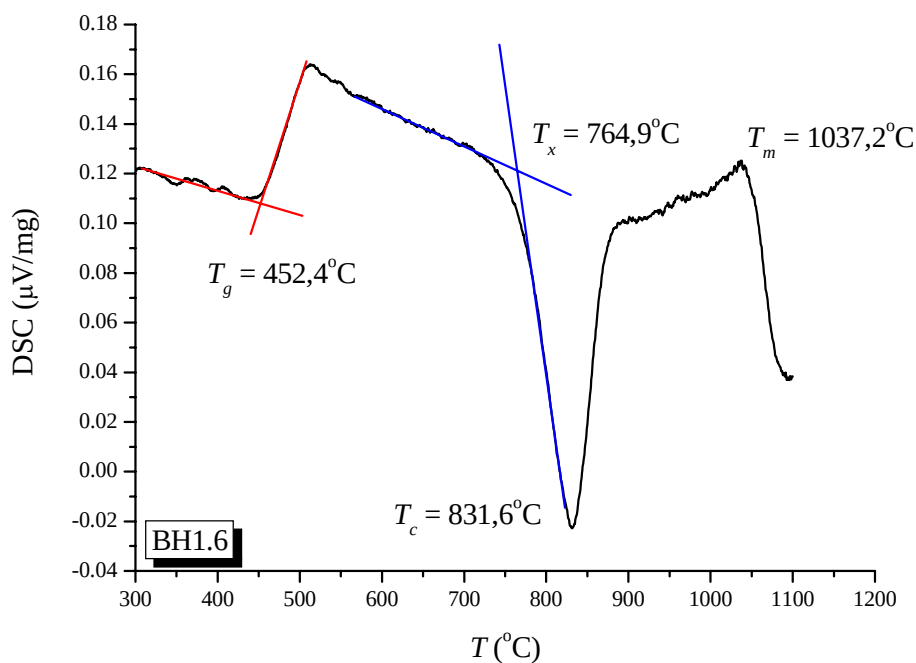
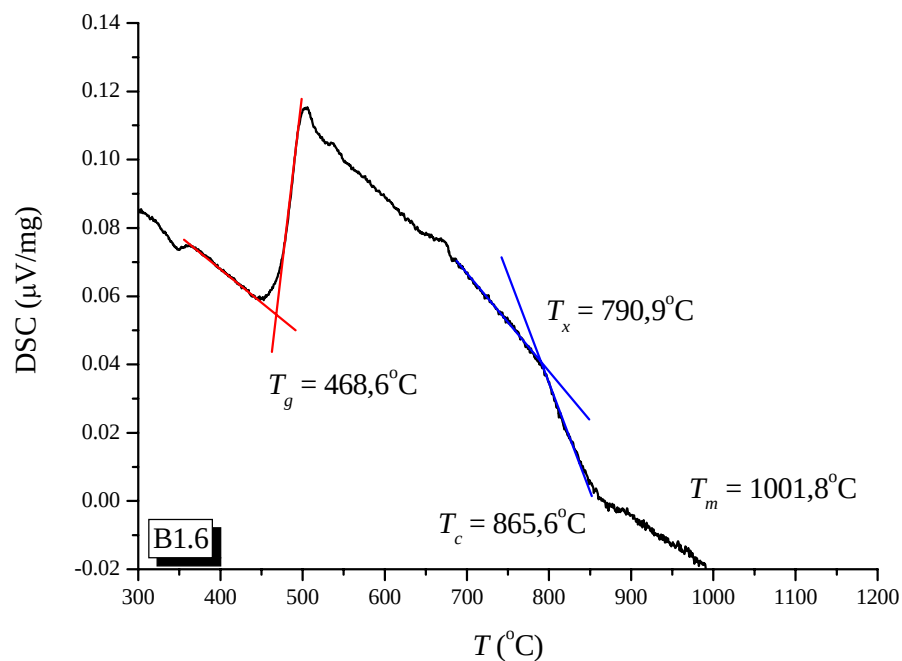


Figura 5.3. Termogramas *DSC* das amostras **B1.6** e **BH1.6**, aquecidas à taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Devido à particularidade única destes novos materiais à base de fosfatos, não é possível obter-se T_x e T_c com razoável precisão em boa parte

das amostras da primeira etapa que contém MgO. As [Figs. 5.1-3](#) apresentam alguns dos vários termogramas *DSC* referentes às medidas efetuadas em amostras da primeira etapa. O erro na determinação de cada temperatura é de aproximadamente $\pm 5^\circ\text{C}$.

As amostras A1.3 e BH1.5 apresentaram duas temperaturas distintas de cristalização, uma pequena e outra bastante notável. Neste caso, considerou-se as menores temperaturas T_x e T_c para caracterização. Não houve possibilidade de se estudar quantitativamente as fases presentes em tais sistemas por raios *X*, tarefa que poderá ser realizada posteriormente.

Tabela 5.1. Temperaturas características obtidas via calorimetria exploratória de varredura das amostras, além de alguns parâmetros GS das séries A1 e B1.

Composição	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_x ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	K_A	K_H	K_{LL}	K_W
A1.1	366,3	634,3	843,8	930,9	268	0,904	0,492	0,223
A1.2	399,4	677,3	-	980,1	277,9	0,918	0,494	0,222
A1.3	404,4	580,8	-	1006,1	176,4	0,415	0,436	0,138
A1.4	440,5	751,8	902,0	1017,5	311,3	1,172	0,511	0,241
A1.5	456,3	777,6	889,1	1019,3	321,3	1,329	0,520	0,249
A1.6	449,7	771,6	859,3	999,3	321,9	1,311	0,519	0,249
B1.1	379,7	566,4	-	908,4	186,7	0,546	0,458	0,158
B1.2	413,4	542,6	-	951,9	129,2	0,316	0,427	0,105
B1.3	420,3	669,0	-	983,6	248,7	0,791	0,483	0,198
B1.4	445,6	789,1	-	1006,4	343,5	1,581	0,532	0,268
B1.5	453,6	681,5	784,3	996,2	227,9	0,724	0,478	0,180
B1.6	468,6	790,9	865,6	1037,2	322,3	1,050	0,504	0,235

As [Tabs. 5.1-2](#) apresentam os resultados de todas as amostras da primeira etapa. O valor de T_g é satisfatório para todas as amostras: em geral aumenta com a quantidade de concentração de La_2O_3 (mol%) nas duas séries (A1 e B1) e nas duas rotas utilizadas (a partir de P_2O_5 e de H_3PO_4).

A partir dos termogramas obtidos e das [Tabs. 5.1-2](#) nota-se que a série A1 apresenta T_g comparativamente maior que a série AH1. Já a série BH1

apresenta valores de T_g menores que as séries B1 e AH1. A influência do teor de BaO em T_g é menor que a de MgO para cada série correspondente entre A1 e B1; no entanto este comportamento se inverte nas séries BH1 e AH1.

Tabela 5.2. Temperaturas características obtidas via calorimetria diferencial de varredura das amostras, além de alguns parâmetros GS das séries **A1H** e **B1H**.

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	K_A	K_H	K_{LL}	K_W
AH1.1	350,3	628,3	746,6	963,6	278	0,829	0,485	0,225
AH1.2	366,3	656,7	-	915,7	290,4	1,121	0,509	0,244
AH1.3	387,8	675,7	-	1050,7	287,9	0,768	0,478	0,217
AH1.4	433,7	744,1	882,5	1007,0	310,4	1,181	0,512	0,243
AH1.5	460,1	724,1	805,7	1031,2	264	0,860	0,489	0,202
AH1.6	445,7	745	887,2	1000,7	321,6	1,173	0,519	0,235
BH1.1	353,5	686,1	-	945,3	332,6	1,283	0,520	0,273
BH1.2	361,5	601,1	-	908,8	239,6	0,779	0,481	0,203
BH1.3	377,7	547,2	-	962,1	169,5	0,409	0,435	0,137
BH1.4	424,0	743,5	859,5	1004,3	319,5	1,225	0,515	0,250
BH1.5	440,1	742,7	-	1006,1	302,6	1,149	0,510	0,237
BH1.6	452,4	764,9	831,6	1037,2	312,5	1,148	0,510	0,239

Tanto T_g quanto T_m aumentam relativamente com o incremento de La_2O_3 . E amostras com alto teor de La_2O_3 apresentam T_x , T_c e T_m bem definidos. Tal incremento promove centros de nucleação, tornando T_x e T_c bem caracterizados. Alguns vidros das séries B1 e BH1 apresentaram pequenos picos de cristalização secundários, indicando que a inserção de MgO causa alguma mudança de fase. Tal fenômeno deve ser investigado *a posteriori*. Outro indício é uma mais nítida dependência de T_m com o incremento de La_2O_3 .

Comparando os valores dos parâmetros GS das tabelas acima com os valores de vidros à base de óxido de telúrio [GORVENIA, 2004], é importante notar que os parâmetros GS deste trabalho são relativamente maiores. O

parâmetro de Angell (K_A), por exemplo, chega a ser mais de duas vezes maior que os melhores apresentados por GORVENIA [2004] (que são materiais a base de teluritos), mostrando com isso que os vidros fosfatos apresentam melhores propriedades térmicas. Tal resultado é positivo no sentido de que maiores valores para este parâmetro indicam menor possibilidade de cristalização e, portanto, maior facilidade de estiramento da fibra óptica.

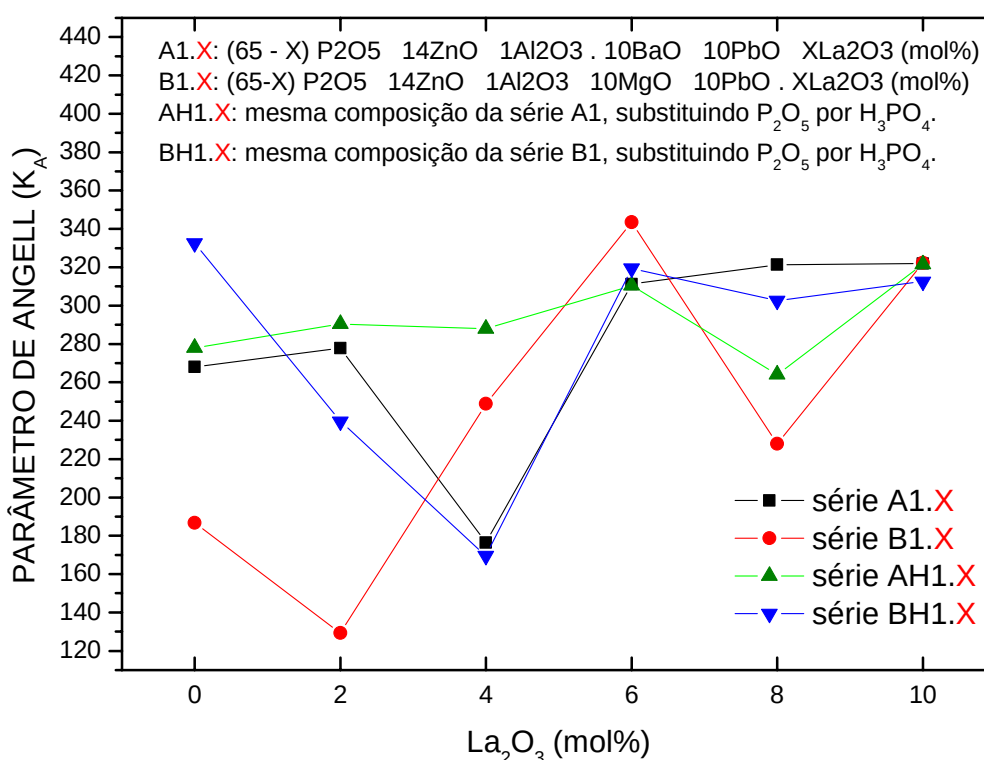


Fig. 5.4. Parâmetro de Angell em função da concentração de La₂O₃ para os sistemas da primeira etapa.

No **CAPÍTULO 2** afirmou-se que o parâmetro de Angell (K_A) oferece uma razoável ilustração do significado de GS , por isto, para facilitar a comparação entre esses parâmetros para as várias composições, é apresentada a Fig. 5.4.

Observa-se, na Fig. 5.4 que tanto para 6 como para 10 La₂O₃ mol%, todas as amostras (comparando as séries A1 com AH1 e B1 com BH1) convergem para os mesmos valores do parâmetro Angell (K_A). Isto sinaliza uma maior confiança, nestes pontos, para os valores deste parâmetro.

Observa-se também que a série AH1 apresenta um nítido aumento com a concentração de La_2O_3 . Como nesta primeira etapa deve-se escolher uma composição com bom parâmetro GS (e ainda com boas propriedades ópticas), certamente esta série, apenas observando as propriedades térmicas, é uma boa candidata, por apresentar razoáveis concentrações de La_2O_3 .

Pode-se estabelecer, a partir da recente teoria proposta por [NASCIMENTO](#) [2005], quais são as composições com menores taxas de resfriamento q_{cr} (ou melhores valores GFA) a partir dos dados das [Tabs. 5.1-2](#). Para tanto é necessário primeiro estabelecer quais são os parâmetros GS que melhor definem as composições anteriores, de acordo com o apresentado no [CAPÍTULO 2](#).

Para cada um dos parâmetros K descritos acima é possível estimar o valor da habilidade de vitrificação (GFA) a partir do parâmetro q_{cr} . Importante notar que alguns destes parâmetros K são definidos utilizando T_c ao invés de T_x . De acordo com [NASCIMENTO](#) [2005] há uma relação do tipo $\log q_{cr} = C + DK$, onde C e D são constantes e K o correspondente parâmetro GS . A correlação R^2 entre q_{cr} e K é melhor para os parâmetros de Hrubý (K_H , $R^2 = 0,94$) e Weinberg (K_W , $R^2 = 0,95$), que também são os menores valores das [Tabs. 5.1-2](#). Isto quer dizer fisicamente que é mais fácil produzir um vidro sem cristalizar que apresenta pequenos valores de q_{cr} . Pode-se dizer o mesmo ao afirmar que dificilmente o vidro cristaliza ao ser resfriado [[NASCIMENTO](#), 2005]. Esta é uma característica importante a ser almejada para sistemas vítreos candidatos a fibras e guias de onda.

Pode-se tomar a amostra AH1.6 como exemplo, ao utilizar o parâmetro K_W , onde $\log_{10} q_{cr} = 3,74 - 21,4K_W$ (e considerando T_x , ver [NASCIMENTO](#) [2005]) pode-se estimar que $q_{cr}^W \approx 0,051$ K/s, ou seja, o material vitrifica facilmente. Valor extremamente baixo também é encontrado utilizando K_H , onde $\log_{10} q_{cr} = 3,03 - 3,13K_H$ ($q_{cr}^H \approx 0,23$ K/s). Importante ressaltar que tais estimativas envolveram valores de DSC obtidos com taxas

de 10°C/min. No entanto pode-se argumentar que a variação das temperaturas características é relativamente pequena entre as taxas de 10°C/min e 20°C/min, mantendo válida a estimativa, ao menos na ordem de grandeza. Estudos de estabilidade térmica como estes têm sido freqüentemente utilizados na literatura [HARADA *et al.*, 2004], embora utilizando apenas parâmetros como K_A , que apresenta relativa baixa correlação em relação a outros parâmetros [NASCIMENTO, 2004].

5.1.2. ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA

Todos os espectros de transmissão foram obtidos à temperatura ambiente na região que compreende o ultravioleta, visível e infravermelho próximo utilizando-se um espectrofotômetro da marca VARIAN, modelo CARY 500 SCAN. As medidas foram obtidas para amostras com dimensões de (1,0 × 0,7 × 0,1)cm e polidas adequadamente em ambas as faces. A seguir são apresentados os espectros de transmitância das amostras vítreas estudadas nessa dissertação, com os valores sem correção com respeito à troca de lâmpadas (em 800nm) e detectores do espectrofotômetro (em 2250nm), e ainda não normalizados com relação à espessura.

As composições A1.1, A1.6, AH1.1, AH1.2 e AH1.3, assim como as composições B1.1 e B1.2, BH1.1, BH1.2 e BH1.3 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.

Em todos os espectros das Figs 5.5 - 6 pode-se observar, mesmo não estando normalizados, que a transmitância é alta na região das janelas ópticas (800 a 1700nm) considerando as outras composições, e que largura da meia altura da banda de alta transmissão (300 a 2750nm) aumenta com a concentração de La_2O_3 . Tais características: alta transmitância e banda larga de alta transmissão são importantes na escolha de um material que se pretenda construir uma fibra óptica.

Pode-se observar ainda que uma nítida absorção é encontrada em todas amostras por volta de 2660nm, além de uma banda difusa a partir de 2780nm. Esta banda difusa deve-se especificamente à vibração da hidroxila (OH^-), que é observada em outros sistemas fosfatos (2780 - 3330nm) [OUCHETTO *et al.*, 1991; ARRIAGADA *et al.*, 1987], em que se associaram estas bandas à concentração de hidroxilas excedentes superiores a 0,15mol/litro.

Apesar da constatação da presença de radicais OH^- em todas as composições e de saber que este fato é relativamente preocupante, pode-se ainda levantar a questão de até que ponto este fato afetará o ganho numa fibra óptica, construída com estas composições, na janela de 1530 nm. Tal influencia encontra-se discutida no próximo item.

Portanto, pode-se concluir que o óxido de lantânio apresenta forte influência tanto em propriedades ópticas quanto térmicas. Em especial observa-se um aumento da transmitância e uma possível diminuição da densidade de hidroxilas com o acréscimo de La_2O_3 .

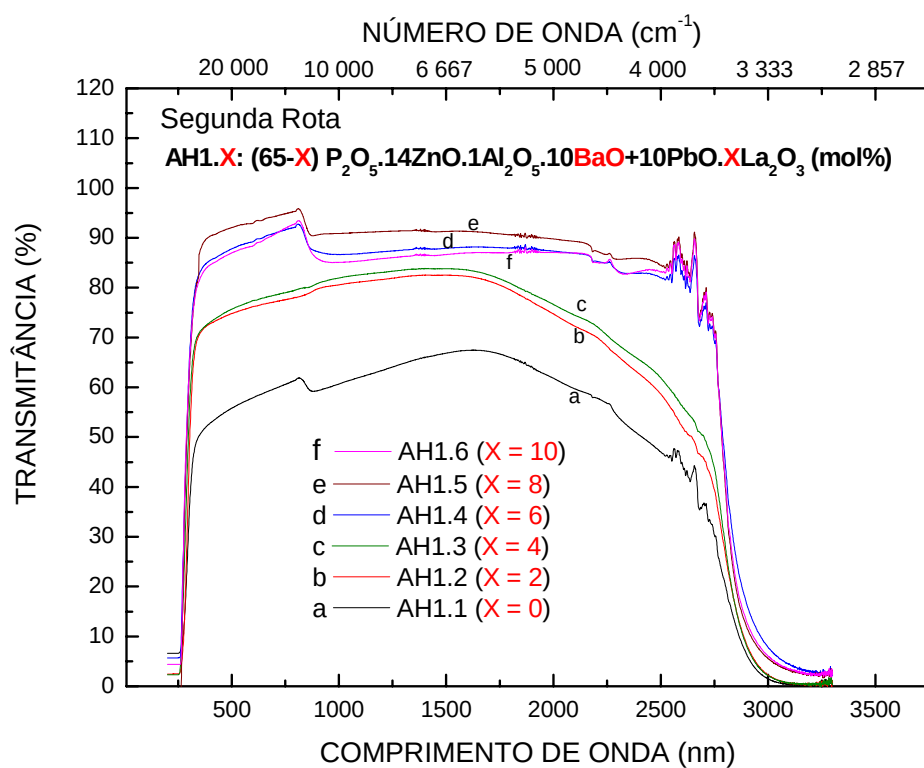
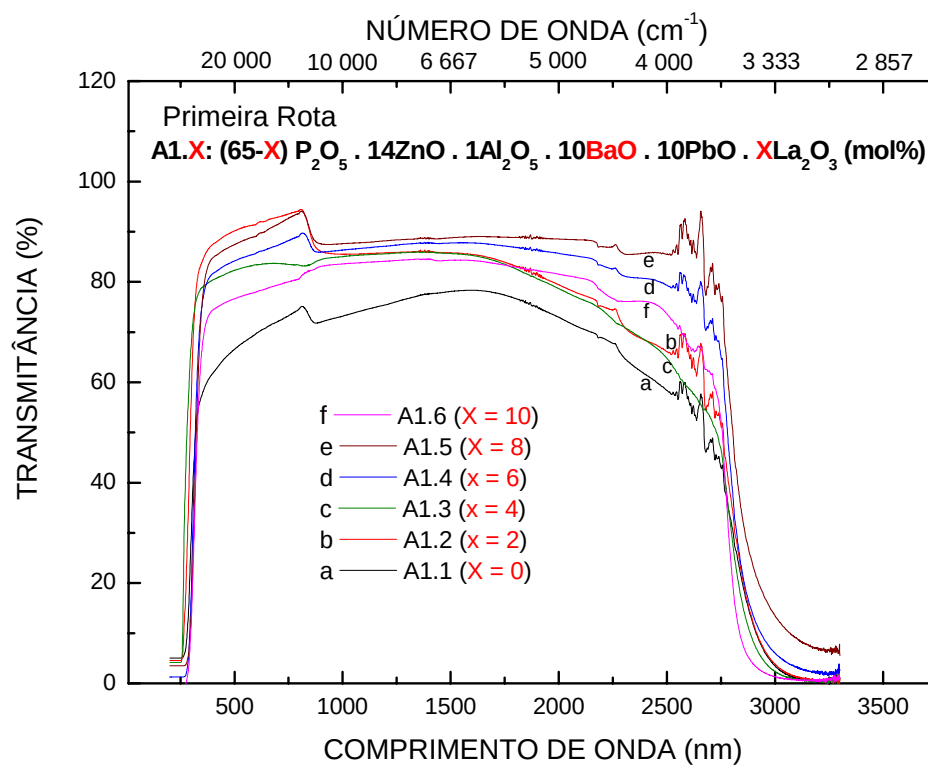


Figura 5.5. Transmitância no visível e infravermelho próximo das amostras **A1** e **AH1**.

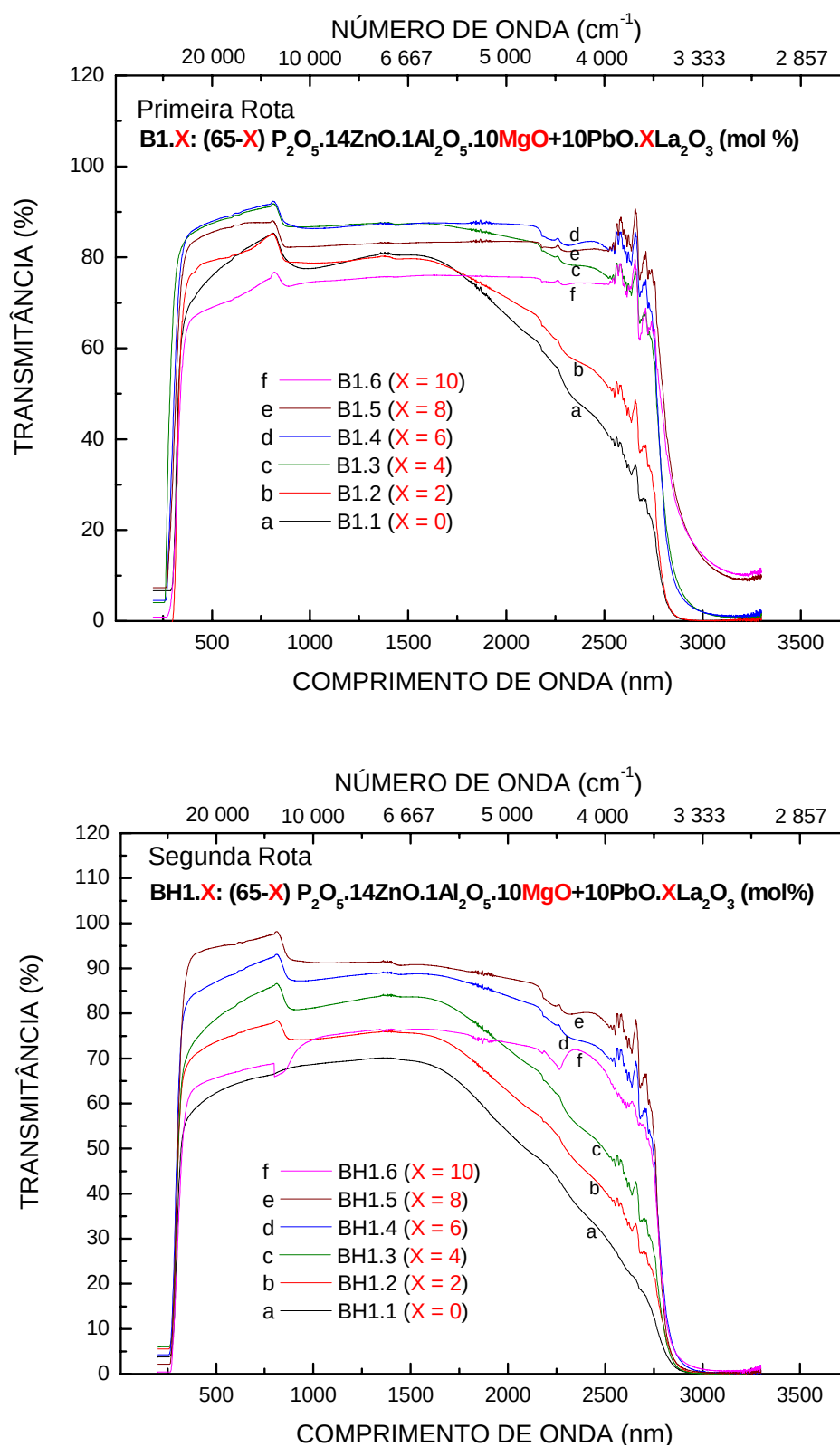


Figura 5.6. Transmitância no visível e infravermelho próximo das amostras **B1** e **BH1**.

5.1.3. ABSORÇÃO ÓPTICA

Os espectros de absorção óptica foram obtidos à temperatura ambiente na região que compreende o ultravioleta, visível e infravermelho, utilizando-se o mesmo espectrofotômetro marca VARIAN, modelo CARY 500 SCAN citado anteriormente. As amostras utilizadas nestas medidas foram as mesmas das medidas de transmitância. A seguir são apresentados os espectros de absorção óptica das amostras vítreas estudadas nessa dissertação e normalizadas para a de menor espessura.

Observa-se, das [Figs. 5.7-8](#), que a absorção óptica na região das janelas ópticas (800 nm a 1600nm) permanece relativamente baixa, conforme esperado a partir dos dados de transmitância. A banda de absorção devido às hidroxilas (OH^-), na faixa de 2780 nm a 3330 nm, diminui com o aumento da concentração de La_2O_3 , quando adicionado à MgO (ou seja, nas séries B1 e BH1). Pode-se dizer algo similar sobre a série AH1 (que contém BaO), ou seja, a área sob a curva, naquele intervalo, diminui à medida que se aumenta a composição de La_2O_3 . O mesmo não ocorre na série A1, onde a maior composição de La_2O_3 também apresenta maior absorção de OH^- . Esta banda de absorção, como já foi citada anteriormente, é observada em outros sistemas fosfatos [[OUCHETTO et al.](#), 1991; [ARRIAGADA et al.](#), 1987].

As curvas de absorção óptica não mostraram influência considerável das rotas em uma possível diminuição da presença hidroxila. Desta forma, pode-se concluir que a melhor escolha de um possível material a constituir numa fibra óptica, pode tanto ser escolhido a partir da primeira rota de amostras (série A1 ou B1), quanto da segunda rota (série A1H ou B1H). Mas há ainda medidas de índice de refração a se considerar, apresentadas a seguir.

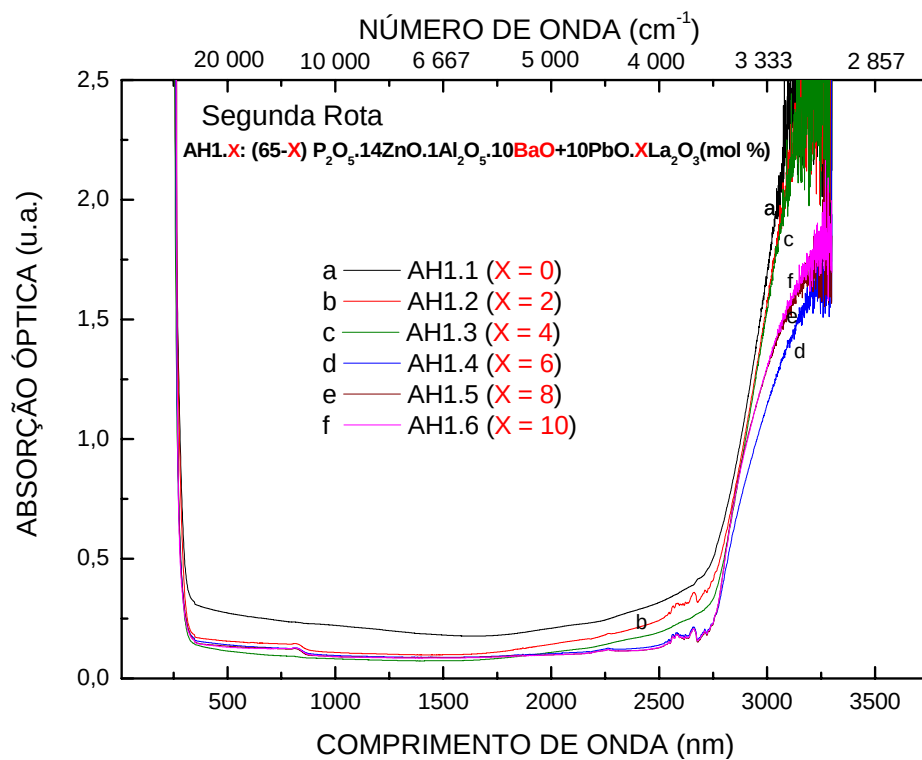
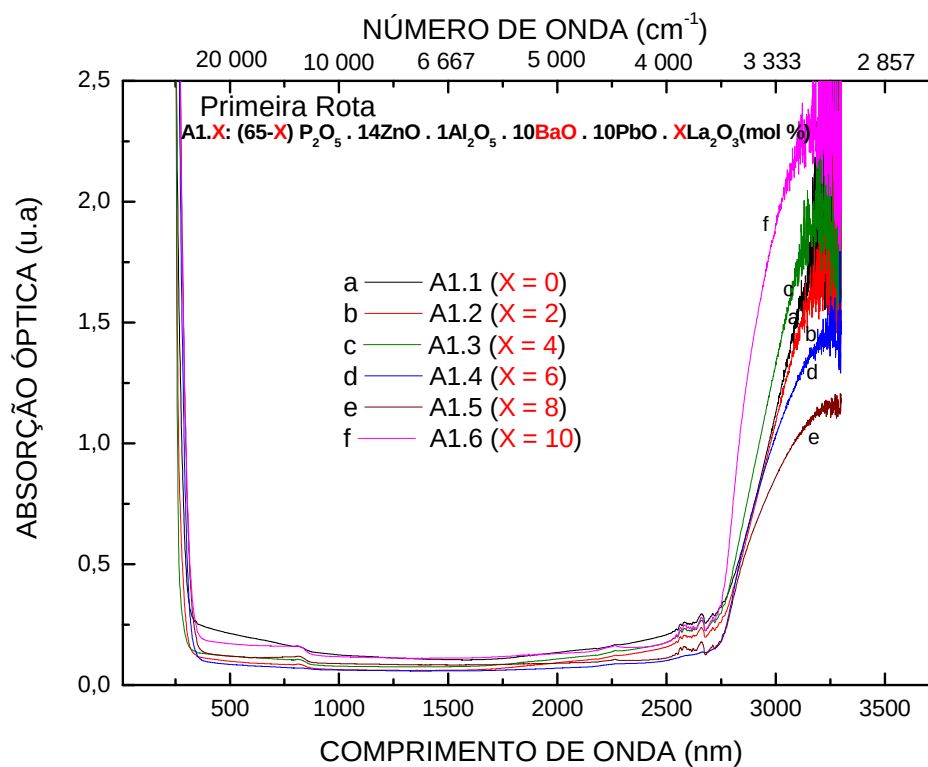


Figura 5.7. Absorção óptica das séries **A1** e **AH1**.

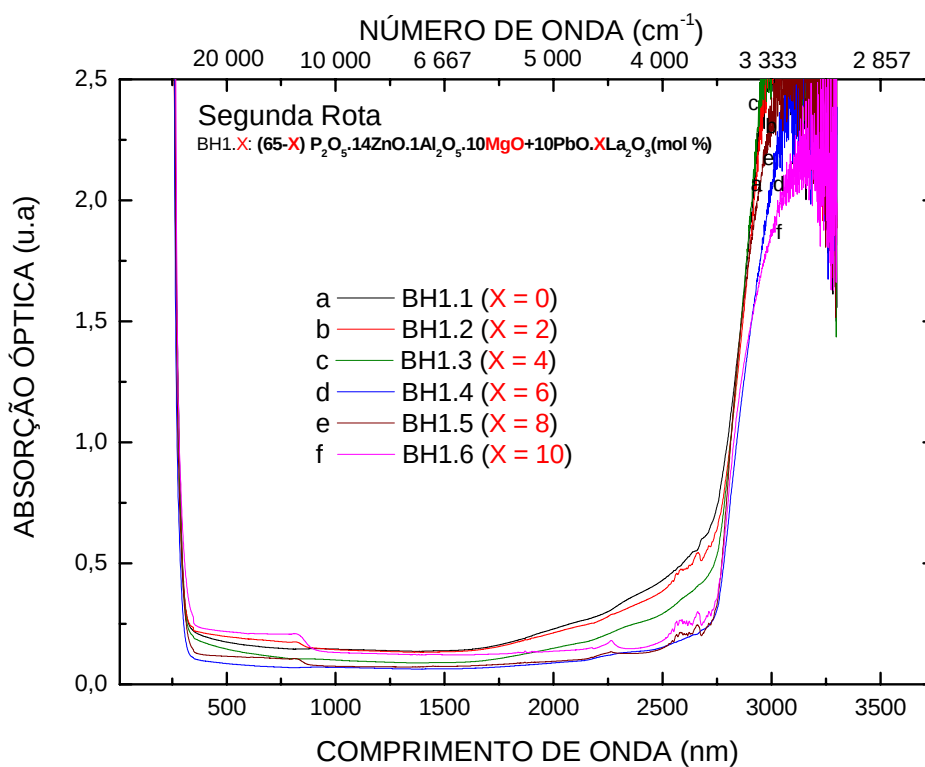
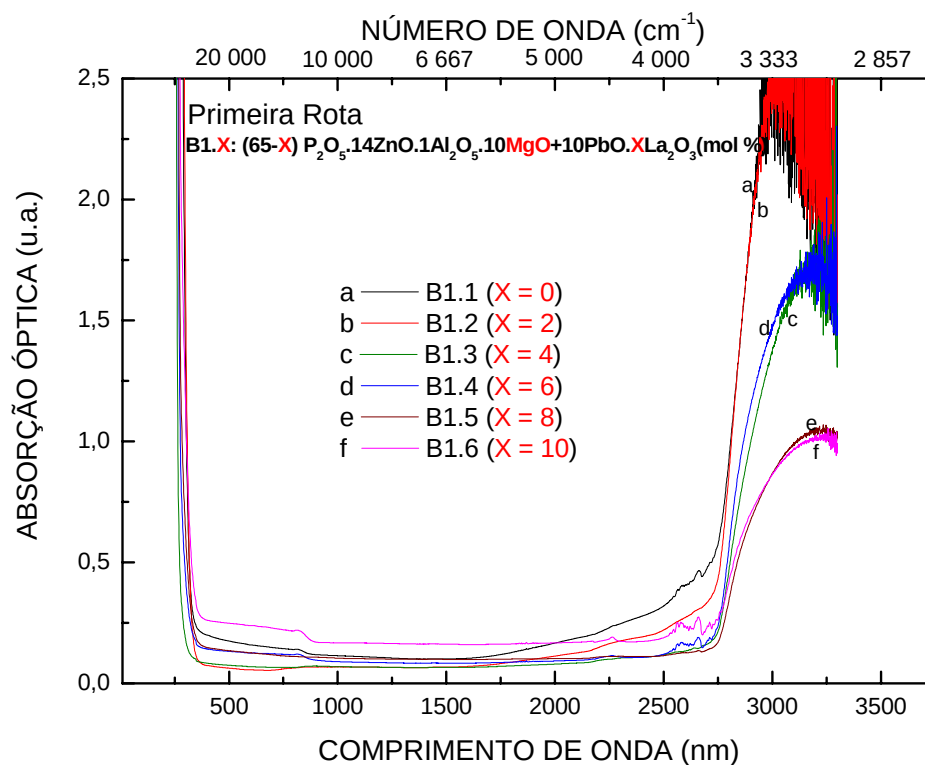


Figura 5.8. Absorção óptica das séries **B1** e **BH1**.