



UNIVERSIDAD DE VALLADOLID



**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN**

**PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERO EN ELECTRÓNICA**

COMPLEJOS DE ERBIO(III) E ITERBIO(III) CON
LIGANDOS FLUORADOS PARA APLICACIONES
FOTÓNICAS EN TELECOMUNICACIONES:
EDFAs y YEDFAs

AUTOR: Pablo Martín Ramos
DIRECTORES: Dr. Pedro Chamorro Posada
Dr. Jesús Martín Gil
Junio 2010

TITULO: COMPLEJOS DE ERBIO(III) E ITERBIO(III)
CON LIGANDOS FLUORADOS PARA
APLICACIONES FOTÓNICAS EN
TELECOMUNICACIONES: EDFAs y YEDFAs

AUTOR: Pablo Martín Ramos

TUTORES: Dr. Pedro Chamorro Posada
Dr. Jesús Martín Gil

DEPARTAMENTO: Departamento de Electricidad y Electrónica

Miembros del Tribunal

PRESIDENTE: Prof. Dr. Emiliano Rubio García

SECRETARIO: Prof. Dr. Julio Sánchez Curto

VOCAL: Prof. Dr. Pedro Chamorro Posada

FECHA DE LECTURA: 11/06/2010

CALIFICACIÓN:

RESUMEN DEL PROYECTO

El presente PFC constituye una contribución novedosa en el campo de los EDFAs y los YEDFAs al aportar la síntesis y caracterización de nuevos complejos de erbio(III) e iterbio(III) con ligandos dicetonato fluorados como dopantes. La utilización de tales ligandos fluorados permite que la intensidad de la fotoluminiscencia de los complejos de erbio resulte tres veces superior a la de sus homólogos no fluorados y que para concentraciones 0,015 N de los nuevos complejos de erbio(III) en sílice se consigan emisiones a 1540 nm con FWHM de hasta 80 nm. Cuando en vez de EDFAs se trata de YEDFAs, las claves son la utilización de concentraciones de iterbio altas y que el núcleo esté dopado con fósforo. El hallazgo de la isoestructuralidad para los complejos de erbio e iterbio justifica su utilización conjunta como dopantes en vidrios fosfato para facilitar la transferencia eficiente de energía de los iones Yb^{3+} a los Er^{3+} en procesos de bombeo. Aparte de estos resultados, el trabajo recoge una puesta al día sobre conocimientos generales sobre EDFAs y YEDFAs, la problemática que afecta a los materiales para su fabricación (hidroxilación y *clustering*) y las expectativas para ensayar vidrios fluorados tipo ZBLAN y materiales plásticos perfluorados como anfitriones.

ABSTRACT

This research is a novel contribution to the EDFAs and YEDFAs area of study, presenting the synthesis and characterization of novel Er^{3+} and Yb^{3+} complexes with fluorinated diketonates as dopants. The use of these fluorinated ligands allows the erbium complexes' photoluminescence intensity to be three times higher than that of their non-fluorinated counterparts and, for 0.015 N concentrations of the novel Er^{3+} complexes in silica, emission at 1540 nm with 80 nm FWHM is achieved. With regard to YEDFAs, the key is to use high Yb^{3+} concentrations and doping the core with phosphorous. The finding that erbium and ytterbium complexes are isostructural justifies their joint utilization as dopants in phosphate glass in order to facilitate an efficient energy transfer from the Yb^{3+} ions to the Er^{3+} ions during the pumping process. In addition to these results, this document also comprises a review of the state-of-the-art of EDFAs and YEDFAs technology, the problems that affect the materials for their manufacture (hydroxylation and clustering) and the prospects to assay ZBLAN fluorinated glass and perfluorinated plastic materials as hosts.

PALABRAS CLAVE: EDFAs, YEDFAs, β -dicetonatos fluorados de Er^{3+} e Yb^{3+} , ZBLAN

De nuevo, a Teo

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. Pedro Chamorro Posada, de la ETSIT de la Universidad de Valladolid, por aceptar la tutoría del presente Proyecto Final de Carrera y dirigir su realización. Su apoyo ha sido fundamental para realización de este trabajo.

Al Prof. Dr. Jesús Martín Gil, de la ETSIIAA de la Universidad de Valladolid, que inició mi formación científica y a quien debo sus constantes orientaciones y consejos.

Al Prof. Dr. Long C. Lee, de la San Diego State University (San Diego, CA, USA), por la extraordinaria acogida dispensada durante los 9 meses de estancia en el Departamento de Electrical Engineering de esa Universidad y su asesoramiento en los métodos de fabricación de fibra óptica.

Al Prof. Dr. Samuel K. Kashegane, por su generosidad al permitirme utilizar todo el equipamiento de la sala limpia del MEMS Research Group y por su confianza al ponerme en los últimos meses al cargo de la misma.

A la Prof. Dra. Ana Maria Tinoco de Matos Beja Alte da Veiga y a la Prof. Dra. Manuela Ramos Silva, del Centro de Estudos de Materiais por Difraccção de Raios-X (CEMDRX) de la Universidad de Coimbra, por su ayuda en la caracterización estructural de los materiales de nueva síntesis.

Al Prof. Dr. Mario Salvalaggio, del Research Center for Non-Conventional Energies, Instituto Eni Donegani, por su colaboración en la caracterización fotoluminiscente de los nuevos materiales.

COMPLEJOS DE ERBIO(III) E ITERBIO(III) CON LIGANDOS FLUORADOS PARA APLICACIONES FOTÓNICAS EN TELECOMUNICACIONES: EDFAs y YEDFAs

ÍNDICE

Parte teórica:

ESTADO ACTUAL DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE AMPLIFICADORES DE FIBRA ÓPTICA DOPADA CON ERBIO E ITERBIO (EDFAs Y YEDFAs)

1.	AMPLIFICADORES DE FIBRA ÓPTICA	
1.1.	Introducción histórica	3
1.2.	Tipos de amplificadores	6
2.	AMPLIFICADORES DE FIBRA DOPADA CON ERBIO (EDFAs) O CO-DOPADA CON ERBIO E ITERBIO (YEDFAs)	
2.1.	Esquemas básicos y mecanismos de bombeo	8
2.2.	Características de los amplificadores EDFA	11
2.3.	Configuraciones	18
2.4.	Evaluación de un EDFA	20
2.5.	Evolución de los sistemas de transmisión óptica con EDFAs: Solitones y sistemas DWDM. El mercado de los EDFAs	25
3.	FABRICACIÓN DE FIBRA ÓPTICA	
3.1.	Tipos de fibra	30
3.2.	Procesos de fabricación	
	3.2.1. <i>Fabricación de la preforma</i>	34
	3.2.2. <i>Estirado de la preforma y devanado en carrete</i>	41
	3.2.3. <i>Pruebas y mediciones</i>	42
4.	NUEVOS MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE EDFAs y YEDFAs	
4.1.	Problemas que afectan a los materiales para fabricación de EDFAs	43
4.2.	Soluciones posibles	45

Parte experimental:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE ERBIO E ITERBIO COMO DOPANTES DE SUSTRATOS VÍTREOS

5.	METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE ERBIO E ITERBIO COMO DOPANTES	
5.1.	Métodos de síntesis.	46
5.2.	Metodología para la elucidación estructural por difracción de rayos X.	47
5.3.	Metodología para la caracterización de propiedades espectroscópicas.	48
5.4.	Metodología para la caracterización de propiedades térmicas.	49
5.5.	Metodología para la caracterización de propiedades fotoluminiscentes.	50
5.6.	Ensayos de introducción de iones erbio (e iterbio) en las capas superficiales de los sustratos vítreos	51

6. RESULTADOS	
6.1. Estructuras de los nuevos complejos.	
6.1.1. Estructura de un nuevo complejo de erbio con ligandos no fluorados: $Er(acac)_3bath$ ó $tris(acetilacetato)(batofenantrolina)$ erbio(III).	53
6.1.2. Complejos octacoordinados de erbio e iterbio con ligandos dicetonato fluorados:	
6.1.2.1. Complejo $Er(dfhd)_3NO_2-phen$ ó $tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)$ erbio(III)	54
6.1.2.2. Complejo $Yb(dfhd)_3NO_2-phen$ ó $tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)$ iterbio(III):	54
6.1.3. Estructura de nuevos complejos de erbio e iterbio con ligandos hidroxilo $[Ln(NO_3)_4] [Na_5(OH)_4]^+ \cdot 14H_2O$ (Ln=Er, Yb)	56
6.1.4. Triflato de erbio(III) enehidratado: $Er(CF_3SO_3)_3 \cdot (H_2O)_9$	57
6.2. Propiedades espectroscópicas de los nuevos complejos.	
6.2.1. Espectros de emisión Raman de los nuevos complejos.	57
6.2.2. Espectros de absorción ATD-FTIR.	58
6.3. Propiedades térmicas de los nuevos complejos	60
6.4. Propiedades fotoluminiscentes de los nuevos complejos y de los vidrios impregnados.	
6.4.1. Complejo $Er(acac)_3bath$ ó $tris(acetilacetato)(batofenantrolina)$ erbio(III).	62
6.4.2. Complejo de erbio, rico en grupos hidroxilo: $[Er(NO_3)_4] [Na_5(OH)_4]^+ \cdot 14H_2O$.	63
6.4.3. Emisiones en el NIR, tras excitación a 350 nm, del complejo octacoordinado fluorado, $Eb(dfhd)_3NO_2-phen$ ó $tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)$ erbio(III), en comparación con las de otros complejos.	64
6.4.4. Efecto de la intensidad PL con las excitaciones a 350 nm y 522 nm.	65
6.4.5. Variación de la intensidad PL con la concentración de complejo de erbio en la matriz de sílice vítrea	67
6.5. Alternativas a la sílice vítrea como huésped de los nuevos materiales dopantes: consideraciones sobre la posibilidad de utilizar vidrios fluorados tipo ZBLAN y materiales plásticos perfluorados.	69
6.6. Previsiones para los nuevos materiales en su aplicación a EDFAs y YEDFAs.	73
7. CONCLUSIONES	74
8. BIBLIOGRAFÍA	76

Parte teórica:

ESTADO ACTUAL DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE AMPLIFICADORES DE FIBRA ÓPTICA DOPADA CON ERBIO E ITERBIO

1. AMPLIFICADORES DE FIBRA ÓPTICA

1.1. Introducción histórica

El fenómeno físico responsable de la amplificación es la emisión estimulada, que fue introducida por Albert Einstein en 1917. A diferencia de lo que ocurre con la emisión espontánea, que se reparte por igual en todas las direcciones del espacio, la emisión estimulada solamente tiene lugar en la misma dirección y sentido del haz de luz estimulador. Además, los fotones emitidos por emisión estimulada tienen las mismas características que los fotones estimuladores, lo que los hace indistinguibles de éstos. Por ello, un haz de luz puede amplificarse, al pasar por un medio material en el que se provoquen más emisiones estimuladas que absorciones. Para ello, es preciso excitar a los átomos que componen el medio material, mediante lo que se llama energía de bombeo, parte de la cual se transfiere al haz de luz que se amplifica. Si uno de tales medios se encierra en una cavidad formada por dos superficies reflectantes enfrentadas, se puede producir un haz de luz láser, originado por el fenómeno de amplificación de la fluorescencia emitida por los átomos excitados, cuando ésta pasa múltiples veces por el medio amplificador [1].

La realización práctica de estas ideas no llegó inmediatamente, pues la tecnología todavía no estaba preparada y además hubo que medir las energías y vidas medias de los niveles de muchos átomos y moléculas para encontrar aquellos que cumplieran las condiciones necesarias para obtener amplificación. Hacia 1940 la información obtenida sobre estos parámetros era suficiente. En cuanto a las dificultades tecnológicas, éstas crecían al disminuir la longitud de onda de la radiación láser, debido al aumento de la proporción de emisión espontánea frente a la de emisión estimulada. Por otra parte, durante la segunda guerra mundial se dedicó una atención muy especial a las microondas, por motivos militares. Todo esto llevó a la longitud de onda de operación del primer amplificador de ondas electromagnéticas al dominio de las microondas. Así apareció, en 1954, el máser (acrónimo inglés de amplificación de microondas mediante emisión estimulada de radiación) que había sido desarrollado por Charles Townes y sus colaboradores. En 1958, Charles Townes y Arthur Schawlow consideraron que podía conseguirse la extensión de este dispositivo a zonas del espectro visible e infrarrojo, a pesar de las dificultades añadidas que aparecía en esta zona del espectro. Esto motivó el comienzo de las investigaciones, por parte de varios laboratorios, en lo que primero se llamó máser óptico y después láser (amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación).

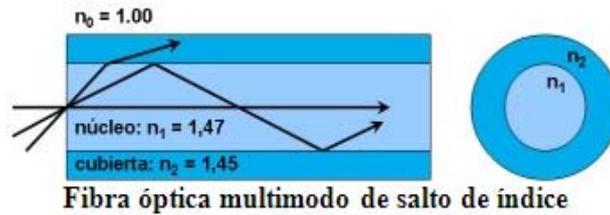
El primer láser apareció en el verano de 1960 y fue desarrollado por Theodore Maiman, utilizando una barra de rubí bombeada mediante una lámpara pulsante. En 1961 apareció el primer láser de gas, el láser de helio-neón, que emitía menos potencia pero lo hacía en régimen continuo. Durante el resto de los años sesenta los investigadores probaron los más variados métodos para obtener acción láser y consiguieron desarrollar la mayor parte de los tipos de láseres que conocemos, aunque éstos necesitaron de un perfeccionamiento posterior. Por ejemplo, en 1962 se consiguió poner en funcionamiento el primer láser de semiconductor (aunque éste trabajaba a bajas temperaturas), en 1964 se obtuvieron los primeros resultados de amplificación en una fibra óptica dopada con neodimio y en 1965 en una fibra dopada con erbio (aunque el bombeo se hacía con una lámpara que rodeaba a la fibra y era

muy poco eficiente). En definitiva, la tecnología del láser permitió disponer de fuentes de alta intensidad, con divergencias del haz inferiores al milirradián y muy monocromáticas. Si a esto añadimos el desarrollo que experimentaron los detectores de estado sólido, es fácil de comprender que en los años sesenta se emprendiese el desarrollo de los sistemas de comunicaciones ópticas, basados en láseres trabajando en el espectro visible y propagándose en la atmósfera. ¿Pero qué había sido de las fibras ópticas que podían proporcionar otra alternativa?

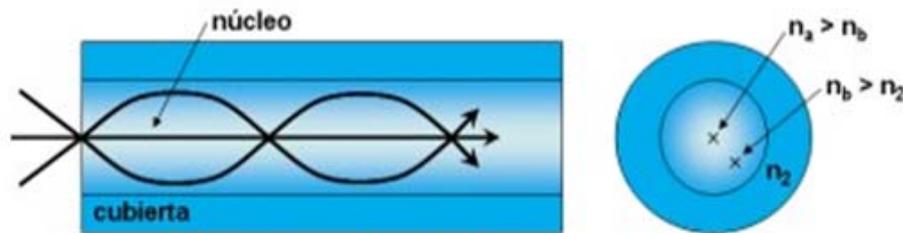
En 1950, en Estados Unidos, se consiguió la transmisión de una imagen a través de un haz de fibras ópticas. No obstante su uso práctico no llegó hasta 1953, cuando se consiguió fabricar fibras ópticas con recubrimiento. Esto originó una importante mejora en las propiedades de transmisión de las fibras ópticas y permitió que en los haces de fibras éstas pudiesen estar en contacto, con la consiguiente reducción del grosor del haz. Durante los años que siguieron hubo un considerable desarrollo de los endoscopios de fibra óptica para aplicaciones médicas y, hasta 1970, ésta fue su principal aplicación. El primer estudio detallado sobre la posibilidad de uso de fibras ópticas en comunicaciones fue hecho en Inglaterra, en 1966, por Charles Kao (premio Nobel de Física en 2009) y sus colaboradores, que sentaron las bases de las comunicaciones por fibra óptica. No obstante, en aquellos tiempos las mejores fibras ópticas originaban atenuaciones del orden de 1000 dB/km, mientras que en un día claro la atenuación atmosférica era del orden de 1 dB/km. Por ello se consideró que las comunicaciones por fibra óptica no serían prácticas a no ser que se consiguiesen atenuaciones de 20 dB/km. Ello permitiría la transmisión de señales a distancias de 2 km (espaciado habitual de los repetidores en comunicaciones eléctricas) con una reducción de potencia de 40dB, que se consideraba podría ser aceptable. Por el momento quedaba la propagación en atmósfera como el único medio real para transmitir información por vía óptica.

El gran cambio llegó en 1970, cuando Corning Glass anunció la obtención de una fibra óptica con una atenuación de 20 dB/km para la longitud de onda de 633 nm, correspondiente al láser de helio-neón. Además, en el mismo año se consiguió hacer funcionar un láser de semiconductor, en régimen continuo y a temperatura ambiente. A partir de aquel momento se inició una carrera, en los laboratorios más importantes, para tratar de minimizar la atenuación. Esto se llevó a cabo por dos caminos: uno, perfeccionando los vidrios y los métodos de fabricación de fibras ópticas; y otro, desarrollando láseres de semiconductor que pudiesen emitir en zonas del espectro infrarrojo, donde la atenuación de los vidrios era menor. En 1973 se consiguió una atenuación de 2 dB/km en 850 nm (primera ventana de comunicaciones ópticas), en 1976 la atenuación bajó a 0.5 dB/km en 1300 nm (segunda ventana) y en 1979 se llegó a 0.2 dB/km en 1550 nm (tercera ventana), que se redujo en 1982 a 0.15 dB/km. Esto significaba que la luz podía propagarse en el interior de una fibra óptica hasta distancias del orden de los cien kilómetros, sin necesidad de repetidores, frente a la corta distancia necesaria en comunicaciones eléctricas.

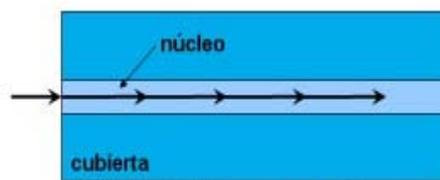
Debido a estos progresos, en la década de los ochenta se llevó a cabo, de forma masiva, la instalación de fibra óptica para comunicaciones. Primero se usaron fibras multimodo de *step index* o de salto de índice, luego se desarrollaron fibras multimodo *graded index* o de gradiente de índice (adecuada para distancias cortas, como por ejemplo redes LAN o sistemas de videovigilancia) y finalmente, fibras monomodo (diseñadas para sistemas de comunicaciones ópticas de larga distancia y fáciles de manejar y conectar, propiedades que las hacen deseables en el mercado, tanto las LAN como WAN).



Fibra óptica multimodo de salto de índice



Fibra óptica multimodo de índice gradual



Fibra óptica monomodo

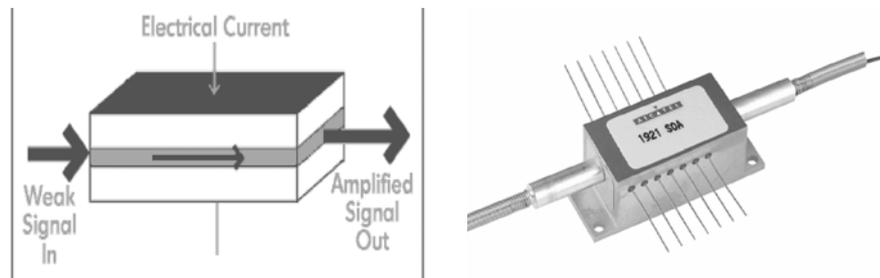
Este progreso permitió incrementar la capacidad de transmisión de información de las fibras ópticas, hasta alcanzar valores muy por encima de la capacidad de las comunicaciones eléctricas. Esto condujo hacia una tendencia a tratar de avanzar en la implantación de dispositivos ópticos para llevar a cabo funciones que estaban siendo realizadas por dispositivos eléctricos. Esta tendencia alcanzó a uno de los dispositivos básicos en comunicaciones: los repetidores. Cuando la señal transmitida por una fibra óptica se atenuaba hasta alcanzar los niveles mínimos de potencia permitidos, se convertía ésta en señal eléctrica mediante un receptor, posteriormente se amplificaba y regeneraba, mediante dispositivos electrónicos, y finalmente se reconvertía en señal óptica y se volvía a introducir en la red de fibra óptica.

Este método presentaba importantes inconvenientes para las redes del futuro próximo: en primer lugar, era excesivamente complejo y en segundo lugar, no presentaba transparencia al método de codificación, lo que significaba que el instrumental electrónico que había que instalar en los repetidores debía ser cambiado si la forma decodificar las señales cambiaba. Esto suponía un cuello de botella para el desarrollo de las comunicaciones ópticas y explica que, en un momento determinado (últimos años de la década de los ochenta), se comenzase a plantear seriamente la posibilidad de utilizar amplificadores ópticos, que amplifican la señal directamente y con independencia del tipo de codificación, para sustituir a los repetidores clásicos. Este es pues el punto de partida, situado en su contexto histórico, de lo que posteriormente ha dado lugar a una tecnología con más aplicaciones que las inicialmente previstas.

1.2. Tipos de amplificadores

Resulta evidente que solamente podían ser útiles aquellos amplificadores ópticos que fuesen fácilmente conectables a las redes de comunicaciones por fibra óptica. Esto limitó las posibilidades realistas a dos: los **amplificadores ópticos de semiconductor**, por su pequeño tamaño y los **amplificadores de fibra óptica**, por su facilidad de integración en la red. A ambos tipos de amplificadores se ha dedicado un considerable esfuerzo de investigación y desarrollo y ambos se han llegado a implantar en redes.

Amplificadores ópticos de semiconductor (*Semiconductor optical amplifiers, SOAs u OSAs*). Están basados en estructuras de semiconductor como las de los diodos láser, pero habiéndose eliminado el resonador. Presentan problemas de dependencia de la polarización, de cruce de canales (*crosstalk*) y de dificultad de encapsulado. Su gran ventaja es que pueden funcionar en segunda ventana.



SOA comercial

No obstante, los amplificadores de fibra que desarrollaremos presentan ventajas importantes respecto a los amplificadores convencionales:

- las pérdidas de inserción y sensibilidad a la polarización son muy inferiores a los SOA.
- la potencia de bombeo necesaria es mucho menor, debido a que ésta se distribuye en una zona de unas pocas micras, en el interior de la fibra, lo que permite conseguir más fácilmente la intensidad de bombeo necesaria para la amplificación.
- la fibra óptica puede enrollarse fácilmente, ocupando poco volumen, lo que permite utilizar amplificadores muy largos, para conseguir la máxima ganancia compatible con la potencia de bombeo utilizada.

Amplificadores de fibra óptica

Amplificadores basados en efectos no-lineales de fibras ópticas. Tienen su fundamento en la difusión no lineal de potencia de una longitud de onda de bombeo a la longitud de onda de la señal. Existen dos tipos, según el efecto en el que están basados: Brillouin o Raman.

- **Amplificadores de difusión Brillouin estimulada.** Requieren algunas decenas de km de fibra, potencias de bombeo de unos pocos mW y amplifican en un espectro de una anchura de banda de tan solo 0.001 nm. Son ideales para propósitos de banda estrecha.

- **Amplificadores de difusión Raman estimulada.** Se basan en una interacción no lineal entre la señal óptica y la señal de bombeo de alta potencia (con lo que la fibra convencional ya instalada puede ser usada como medio con ganancia para la amplificación). Precisan unos pocos km de fibra, potencia de bombeo de algunos vatios y la anchura de banda del espectro de amplificación es superior a 20 nm.

En estos amplificadores, la longitud de onda de amplificación queda fijada por la longitud de onda de bombeo y cambia con ella y con las propiedades del material del que está hecha la fibra. El pequeñísimo ancho de banda de los amplificadores basados en efecto Brillouin y la considerable potencia de bombeo necesaria en los amplificadores basados en efecto Raman resultan ser inconvenientes importantes.

Amplificadores ópticos basados en fibras activas. En ellos, la acción láser se obtiene por emisión estimulada, correspondiente a la transición entre dos niveles de un ión dado de los elementos lantánidos. Las longitudes de onda de bombeo y de amplificación quedan fijadas por la estructura de niveles de dichos iones: el de Er^{3+} presenta ganancia en la región de tercera ventana y el de Pr^{3+} presenta ganancia en segunda ventana.

La gran ventaja de los amplificadores ópticos basados en fibras activas es que son dispositivos todo-fibra, con lo que se eliminan los problemas de los SOAs u OSAs: no hay que alinear fibras, no dependen de la polarización y no existe cruce de canales. La longitud de fibra amplificadora necesaria es de unas decenas de metros y la potencia de bombeo típica es de varias decenas o centenas de mW, dependiendo del ión dopante.

Los mejores resultados se han conseguido con el de erbio en fibra de sílice (**EDFA** o *Erbium Doped Fiber Amplifier*) para la tercera ventana, el de praseodimio en fibra de ZBLAN para la segunda ventana y el de mezcla de tulio y erbio en fibra de ZBLAN para la primera ventana.

Comparación entre amplificadores:

	OSA	EDFA
Potencia de saturación por canal en sistemas de N canales	1/N	1/N
Crosstalk entre canales	Sí (FWM, XGM)	No ($f > 10$ kHz)
Crosstalk cuando se usa en saturación	Sí	No ($f > 100$ kHz)
Ganancia (pequeña señal)	≈ 30 dB	≈ 30 a 40 dB
Ancho de banda óptico	40 nm	40 nm a 80 nm
Potencia de saturación	20 dBm	20 dBm
Dependencia de la polarización	Sí	No
Bombeo	Intensidad (100 mA)	Luz (20 a 100 mW)

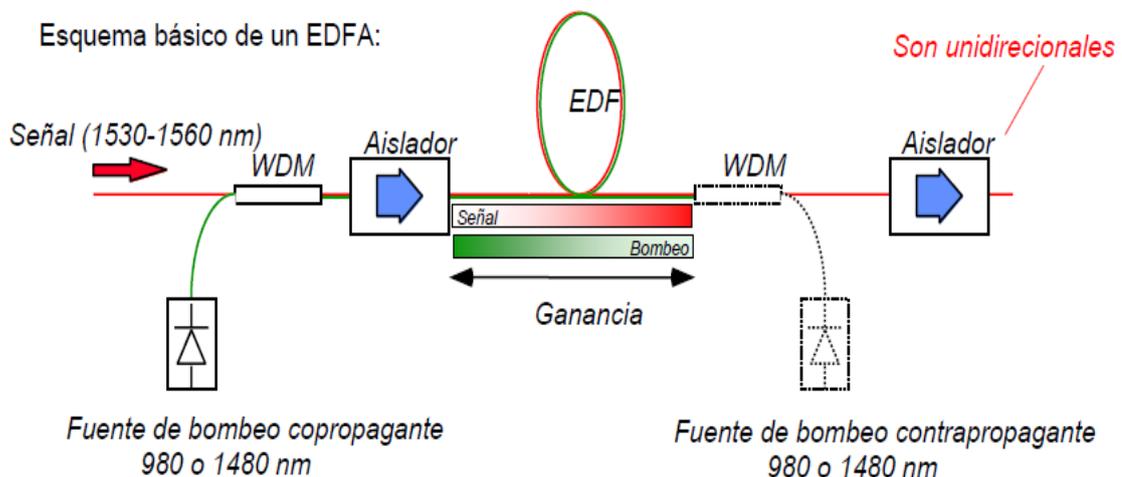
2. AMPLIFICADORES DE FIBRA DOPADA CON ERBIO (EDFAs) O CO-DOPADA CON ERBIO E ITERBIO (YEDFAs)

2.1. Esquemas básicos y mecanismos de bombeo

El amplificador de fibra dopada más común es el EDFA (o *Erbium Doped Fiber Amplifier*) que se basa en el dopaje con erbio de una fibra óptica.

Estos amplificadores son los que mejores prestaciones presentan, en comparación con otros amplificadores de fibra óptica dopada con lantánidos. Por una parte, es posible conseguir hasta 50 dB de ganancia (en régimen de baja señal de entrada), con potencias de bombeo moderadas (de varias decenas de mW). Por otra parte, la zona espectral en la que amplifican se encuentra típicamente en torno al intervalo que va desde 1530 a 1560 nm, correspondiente a la tercera ventana, que tiene especial interés en comunicaciones ópticas por la baja atenuación que presentan las fibras de sílice a estas longitudes de onda. Su implantación es enteramente ventajosa y no lo ha sido de modo generalizado a cuenta de que toda la fibra instalada ha sido preparada para optimizar la dispersión en segunda ventana.

Un EDFA parece más complicado que un SOA, pero realmente es más sencillo, ya que todos los dispositivos están hechos con fibras ópticas. Se precisan fuentes láser para bombear la fibra dopada con erbio y aisladores para evitar que posibles reflexiones en dirección contrapropagante puedan ser amplificadas: son dispositivos que funcionan en una única dirección. Actualmente estos amplificadores son los utilizados masivamente en redes de comunicaciones ópticas, una vez constatada su fiabilidad y características mejoradas con respecto a los SOA.



En un EDFA, la transición láser tiene lugar desde niveles de la banda ${}^4I_{13/2}$ hasta niveles de la banda ${}^4I_{15/2}$. Examinando las bandas superiores y las transiciones radiativas permitidas desde la banda fundamental ${}^4I_{15/2}$ hasta estas bandas, se encuentran posibles transiciones de bombeo en torno a 514, 650, 800 y 980 nm. Aparece una última transición de bombeo en torno a 1480 nm, que tiene lugar entre niveles de las mismas bandas que intervienen en la amplificación (la ${}^4I_{15/2}$ y la ${}^4I_{13/2}$) [1].

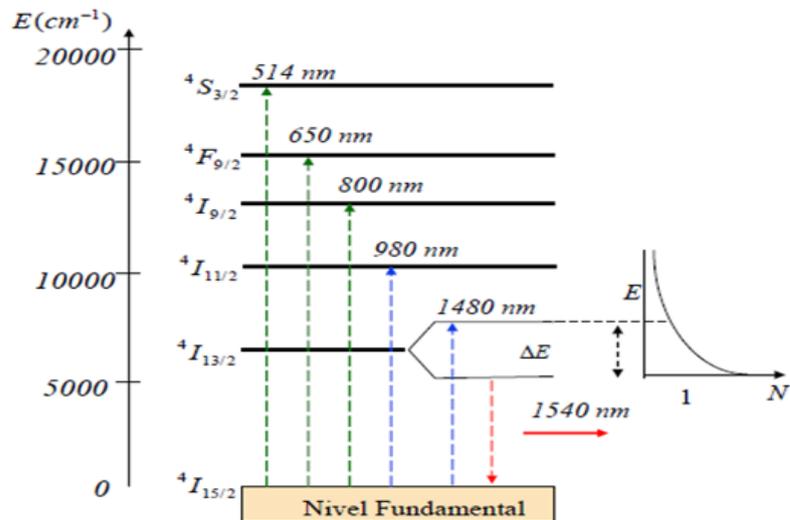


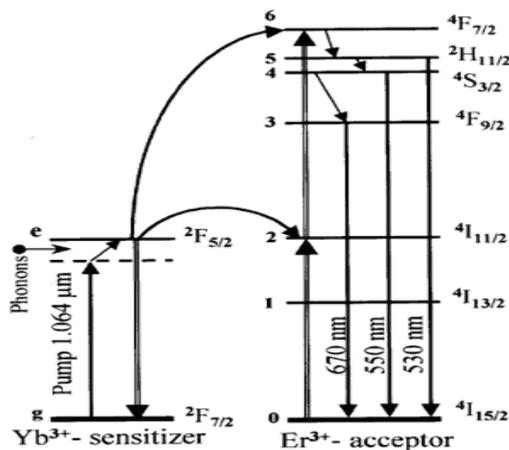
Diagrama de energías

A la hora de seleccionar las longitudes de onda de bombeo más apropiadas, hay que eliminar las de 514 y 650 nm porque no existen fuentes pequeñas y suficientemente potentes.

En cuanto a la posibilidad de bombear a 800 nm, hay que tener en cuenta que esta longitud de onda provoca transiciones intensas desde el estado excitado de la transición láser, que debilitan fuertemente el mecanismo de bombeo.

Por estos motivos, es la luz de longitudes de onda de **980 ó 1480 nm** la que se suele usar para el bombeo en amplificadores de erbio (EDFAs). Para ello, se han desarrollado láseres de semiconductor, operando a estas longitudes de onda, que proporcionan más de 100 mW de potencia. Para conseguir estabilidad en la potencia y longitud de onda emitidas, es preciso un control estricto de la corriente de alimentación y de la temperatura de los láseres emisores. Esto último se lleva a cabo mediante refrigeradores que operan por efecto Peltier. Para ayudar en la estabilización de la longitud de onda, suelen usarse también redes de Bragg de fibra óptica. Los láseres que emiten a 980 nm suelen ser fabricados a base de compuestos de $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ y los que emiten a 1480 nm a base de compuestos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$.

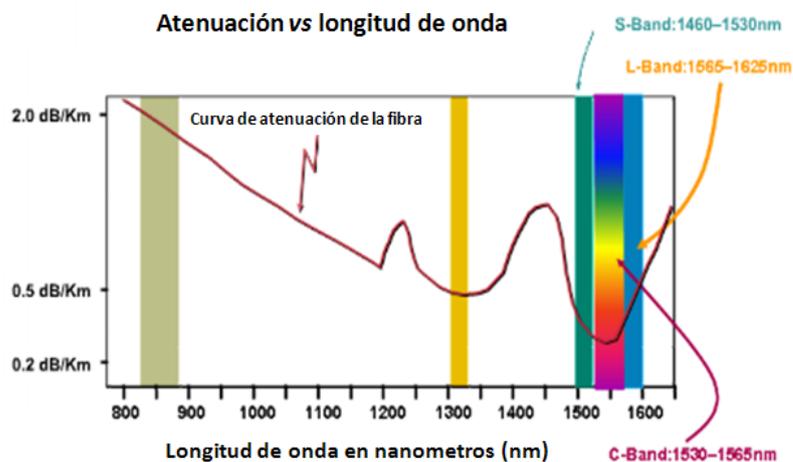
En los últimos años se está utilizando otro mecanismo de bombeo consistente en **codopar la fibra con iterbio y bombear con luz desde 900 a 1090 nm** utilizando láseres de Nd y láseres de Yb. En concreto, y como se representa en la figura siguiente, el bombeo a **1064 nm provoca la excitación de los iones iterbio con gran eficiencia, que se transfiere posteriormente a los iones erbio** (fundamento de los YEDFAs o *ytterbium-erbium doped fiber amplifiers*).



Mecanismo de bombeo en la fibra 1064 nm monomodo (Flexcore 1060[®]) de Corning Inc.

De reciente interés es la capacidad de bombear fibras de Er/Yb en una geometría de doble cubierta (*double-clad*) con fuentes de alta potencia a **920** ó **975 nm**.

Más aún, la evolución de las longitudes de onda de transmisión a 1300 y 1550 nm para aprovechar las ventajas de las ventanas ópticas para baja dispersión y atenuación, ha motivado en los últimos años la investigación sobre dispositivos de larga longitud de onda.

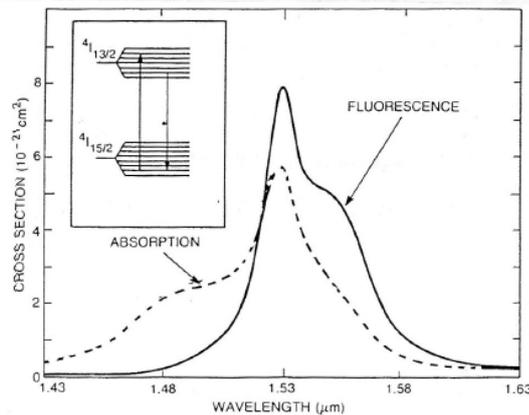


Características de atenuación de la fibra

2.2. Características de los amplificadores EDFA:

Esquema de emisión-absorción:

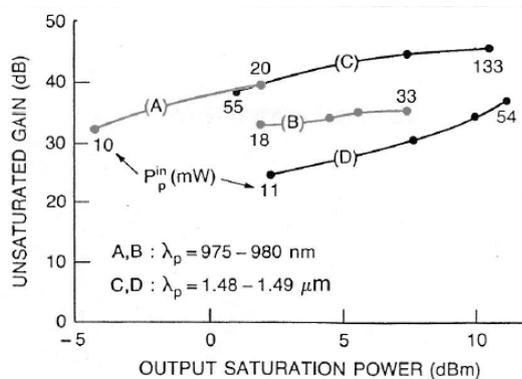
En la figura se puede apreciar el esquema de emisión espontánea (fluorescencia) que presenta la transición óptica elegida, que vemos se extiende entre 1.52 y 1.57 μm , en plena tercera ventana: en estas longitudes de onda se va a poder producir amplificación [2,3]. También se muestra el esquema de absorción que se produce entre esos mismos niveles que, como no podía ser de otra manera, tiene el máximo en la misma longitud de onda.



De esta gráfica es posible observar: (i) que en las longitudes de onda de emisión hay también absorción (esquema de 3 niveles), (ii) que se puede bombear en 1480 nm (más absorción que emisión) y (iii) que la curva de ganancia no es homogénea, esto es, existen longitudes de onda que se amplificarán más que otras dentro de la curva de amplificación del EDFA.

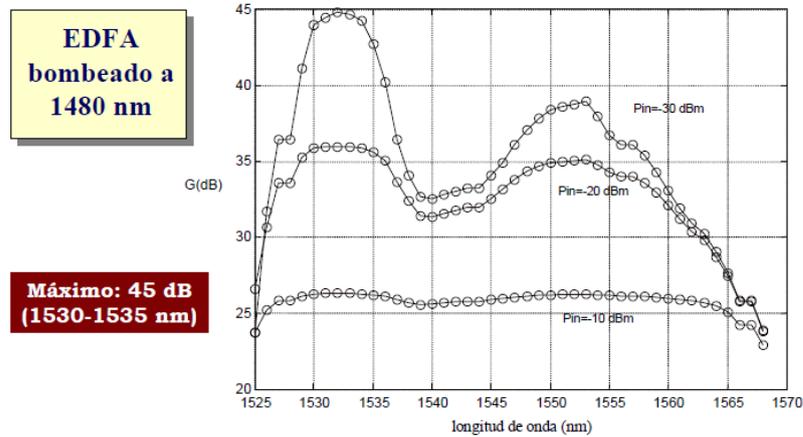
Bombeo:

Como se ha venido diciendo, existen dos esquemas de bombeo diferentes, uno a 980 nm y otro a 1480 nm. El de 1480 nm fue preferido en un primer momento ya que los láseres de 980 nm no estaban bien desarrollados [2]. Las diferencias entre ellos se aprecian en la figura:



El bombeo a 980 nm es más eficiente (se obtiene más ganancia con menos vatios). Los amplificadores bombeados a 980 nm **presentan mejoras características frente al ruido** (esto no se aprecia de las figuras, y la razón la veremos más adelante).

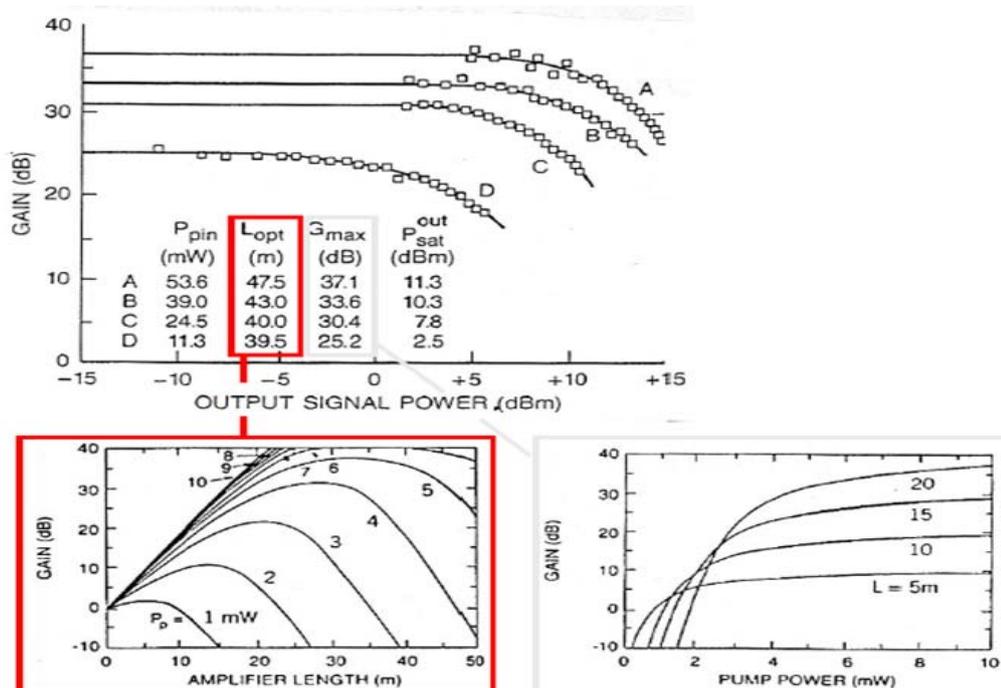
El bombeo a **1480 nm** permite obtener mayores ganancias y, sobre todo, mayores potencias de salida (a costa de bombear con mayores potencias). Se precisa –como veremos- la presencia de otros dopantes.



EDFA bombeado a 1480 nm

Ganancia:

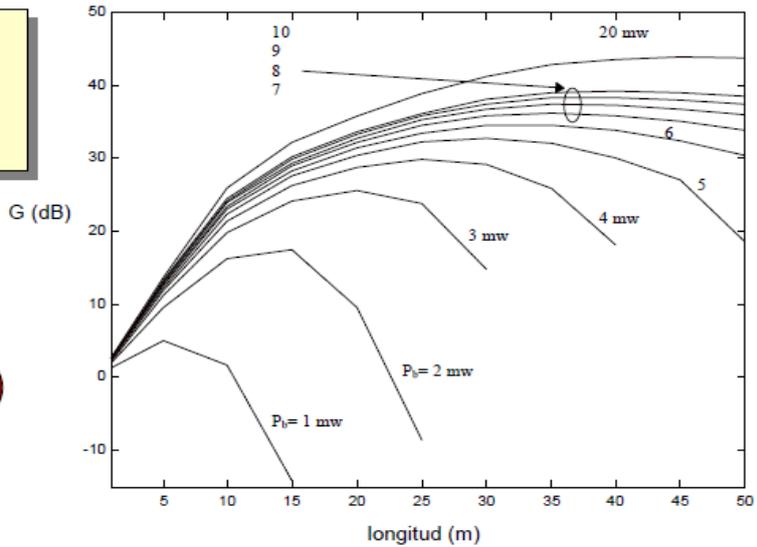
El esquema de ganancia de un amplificador es como el mostrado en la figura: mientras la señal de entrada es pequeña, el amplificador da la máxima ganancia. Llega un momento en que la potencia de entrada es tan grande que energéticamente el amplificador ya no puede dar toda la ganancia, y ésta cae: se dice que el amplificador trabaja en un estado saturado (la potencia de saturación se define como el valor de salida para el cual la ganancia ha caído 3 dB).



Ganancia vs longitud de la fibra dopada

G = 25 dB

P_{bombeo} = 4 mW
L = 25 m

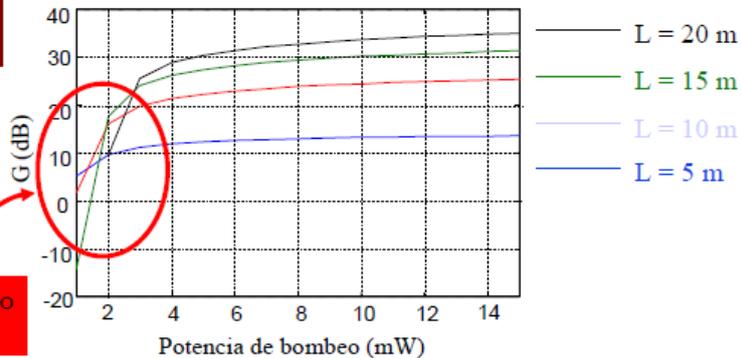


Ganancia frente a la longitud de fibra dopada en los EDFA

P_{entrada} = -40 dBm
(@1555 nm)

Señal de bombeo
(@1480 nm)

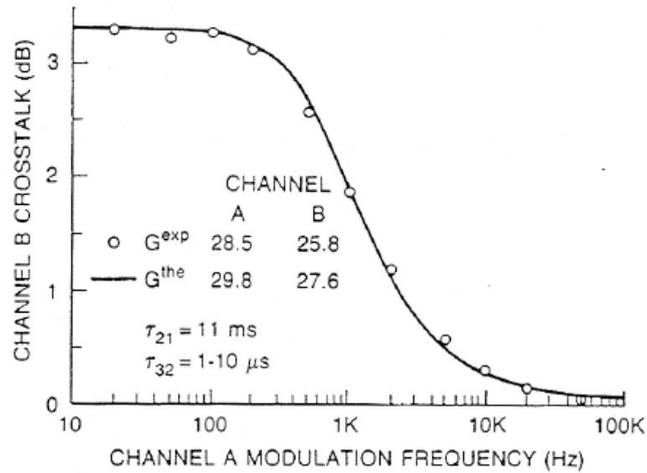
Eficiencia de bombeo del amplificador



Ganancia frente a potencia de bombeo en los EDFA

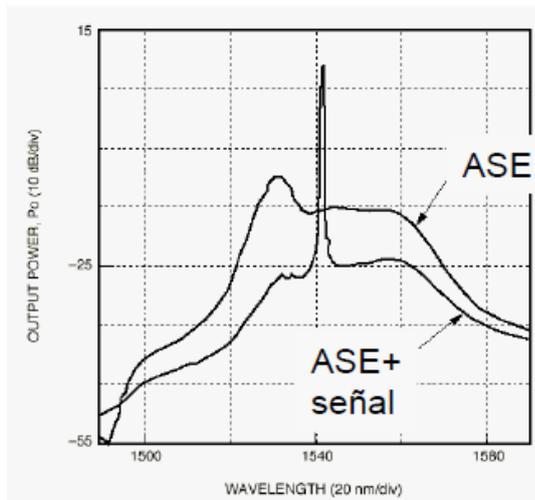
Respuesta en frecuencia:

Una de las grandes ventajas de un amplificador óptico es que es capaz de amplificar la señal independientemente de su tasa de transmisión, es decir, de su ancho de banda. Esto permite realizar enlaces en los que para cambiar la tasa de transmisión sólo sería necesario cambiar los elementos terminales de la línea y no todos los regeneradores: enlaces transparentes [2,3]. Esto es especialmente atractivo para enlaces de comunicaciones ópticas submarinas. Los EDFA se hacen independientes de la frecuencia cuando las señales presentan frecuencias de modulación mayores de 100 kHz: esto significa, no sólo que para una única señal el amplificador amplificará igual independientemente de la tasa de transmisión, sino que los sistemas WDM (véase más adelante) pueden funcionar sin que se produzca mezcla de canales en el EDFA. En los SOA sí se puede producir mezcla a través de fenómenos no lineales (FWM)



Ruido:

Todo amplificador introduce ruido en la señal que amplifica. El ruido aparece en los amplificadores debido a la aparición de emisión espontánea, que se puede amplificar a su vez en la fibra de erbio y que denominaremos ASE (*Amplified Spontaneous Emission*).



La ASE va a producirse en todo el rango de longitudes de onda de la fluorescencia y, al llegar al detector junto con la señal, se van a producir interacciones o batidos entre las diferentes longitudes de onda presentes en el detector que darán lugar a una fluctuación de la intensidad recibida.

La densidad espectral del ruido dado por la ASE es prácticamente constante y se puede escribir como:

$$S_{sp}(\nu) = 2(G-1)n_{sp}h\nu$$

Con:
$$n_{sp} = \frac{N_{excitado}}{N_{excitado} - N_{fundamental}}$$

De forma que la potencia óptica de ruido debida al ASE se puede escribir como:

$$P_{sp} = S_{sp} \Delta \nu_{opt} \rightarrow \text{Ancho de banda } \underline{\text{óptico}} \text{ del amplificador}$$

En relación con el receptor, se podría pensar que el único término que debería ser añadido al ruido sería el ruido cuántico debido a la potencia de emisión espontánea que produce el ASE. La realidad es que se trata de un fenómeno más complejo y tiene que ver con los batidos o interferencias que se producen al hacer interferir dos ondas electromagnéticas coherentes: si llega señal a una determinada longitud de onda (campo eléctrico E_1) y se mezcla en el detector con otra señal de longitud de onda igual (detección homodina) o ligeramente diferente (detección heterodina) (campo eléctrico E_2), la potencia recibida no es simplemente $P_1 + P_2$ sino la resultante de $(E_1 + E_2)^2$, que lleva un término en $2\sqrt{P_1 P_2} \cos \theta$ donde θ es el desfase entre los campos (en principio, arbitrario) y que da lugar a un batido entre las señales. Por lo tanto, los términos de ruido ya no son sólo los de ruido cuántico y ruido térmico sino también términos en (i) batido entre la señal y el ASE (ii) batido entre ASE y el propio ASE y (iii) batido entre el ASE y el propio ruido cuántico.

Si no hay amplificadores, la varianza de la intensidad recibida en el detector sólo cuenta con los términos debidos a ruido *shot* y ruido térmico:

$$\sigma^2 = \langle \Delta I^2 \rangle = \sigma_s^2 + \sigma_T^2$$

Al utilizar amplificadores obtenemos, además de un aumento en la potencia, y por tanto en el ruido *shot*, la aparición de nuevas frecuencias ópticas, que van a juntarse en el detector produciéndose un batido que repercutirá en nuevas oscilaciones de la intensidad generada.

Aparecen nuevos términos: $\sigma^2 = \langle \Delta I^2 \rangle = \sigma_s^2 + \sigma_T^2 + \sigma_{sig-sp}^2 + \sigma_{sp-sp}^2 + \sigma_{-sp}^2$

~~Despreciable frente a los otros términos~~

Donde:

$$\sigma_T^2 = \frac{4k_B T}{R_L} F_n \Delta f$$

$$\sigma_s^2 = 2e(R(GP_s + P_{sp}) + I_d) \Delta f \approx 2eRGP_s \Delta f$$

$$\sigma_{sp-sp}^2 = R^2 S_{sp}^2 \Delta \nu_{opt} \Delta f$$

$$\sigma_{sig-sp}^2 = 2R^2 GP_s S_{sp} \Delta f$$

$$S_{sp}(\nu) = 2(G-1)n_{sp} h \nu, \quad n_{sp} ?$$

Los términos de batido entre señal y ASE (sig-sp) y entre ASE y ASE (sp-sp) son los dominantes a la salida del amplificador (van con G^2), incluso por encima de los ruidos *shot* y térmico. El término sp-sp puede reducirse usando filtros ópticos que limiten su ancho de banda.

El ruido ASE generado a la salida de un amplificador EDFA se puede calcular como:

$$P_{ASE} = 2(G-1)n_{sp} h \nu \cdot \Delta \nu_{op}$$

donde, n_{sp} es el factor de emisión espontánea, G es la ganancia del amplificador y $\Delta \nu_{op}$ (también llamada B_0) el ancho de banda óptico del amplificador.

Figura de ruido:

Para cuantificar la pérdida de SNR que se produce en un amplificador se utiliza la figura de ruido, que se define como:

$$NF = \frac{SNR_{in}}{SNR_{out}}$$

Relación señal a ruido como si pusiéramos un detector a la entrada y a la salida del amplificador

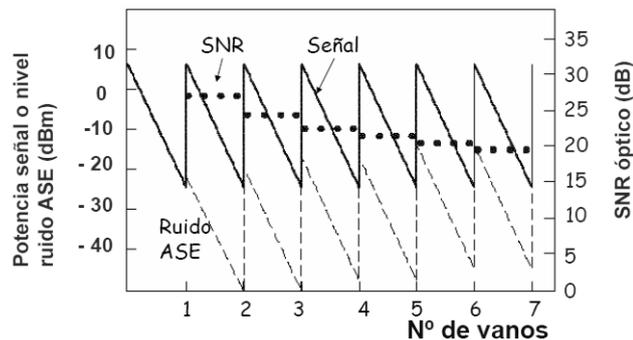
Trabajando con las expresiones utilizadas anteriormente, se puede demostrar que la figura de ruido, esto es, la pérdida en SNR en el amplificador es:

$$NF \approx 2n_{sp}$$

con

$$n_{sp} = \frac{N_{excitado}}{N_{excitado} - N_{fundamental}}$$

En el mejor de los casos la figura de ruido es de 3 dB, y en EDFAs es bastante mayor ya que se comporta como un láser de 3 niveles. Si se utilizan láseres de bombeo de 980 nm la figura de ruido es bastante menor, ya que el esquema de bombeo es más efectivo, esto es, n_{sp} tiende a la unidad. También mejora la figura de ruido en láseres trabajando a muy altas potencias de bombeo por el mismo motivo. Valores típicos: 4-8 dB. Por lo tanto podemos conocer cuánto vale n_{sp} : $NF/2$.



Polarización en los EDFA:

La ganancia de un EDFA se consideraba independiente de la polarización hasta que en 1993, M.G. Taylor indicó que en un enlace de 3100 km con 69 EDFA, había observado que el funcionamiento dependía del estado de polarización de la señal.

Las fibras perfectas no existen. Las fibras monomodo son birrefringentes. La birrefringencia residual se introduce durante el proceso de fabricación y los modos de polarización pueden variar a lo largo de la fibra.

Para tramos cortos de fibra se supone que la birrefringencia residual es uniforme. En este caso, los modos propios (*eigenmodes*) de polarización pueden ser lineales, circulares o elípticos; que corresponden a una fibra con birrefringencia lineal, circular o elíptica. De cualquier modo, debemos tener claro que una fibra torcida es un elemento polarizador que se comporta como un retardador heterogéneo [4].

La gran ventaja:

La auténtica gran ventaja de los amplificadores ópticos es que su ganancia presenta un ancho de banda óptico suficientemente grande como para introducir y amplificar al mismo tiempo un número relativamente elevado de longitudes de onda: WDM.

Es precisamente la existencia de los EDFA lo que ha catapultado este nuevo método de multiplexación (sin ellos no sería viable hacer sistemas WDM), aunque no está exento de múltiples complicaciones. Entre ellas podemos citar:

- acumulación de la dispersión cromática (necesidad de compensarla).
- aparición de fenómenos no lineales y específicamente en sistemas WDM
- inhomogeneidad de la ganancia (cada longitud de onda se amplifica de diferente manera)
- no se pueden poner filtros ópticos tan fácilmente, lo que aumenta el ruido y degrada las propiedades del amplificador.

A principios de los 90 comenzó a utilizarse lo que se conoce como transmisión **WDM bidireccional de banda ancha**, realizando una de las comunicaciones en la región de 1550 nm (tercera ventana) y el otro sentido de transmisión a 1310 nm (segunda ventana). Posteriormente, a mediados de los 90 se desarrolló el **WDM de banda estrecha**, caracterizado por una separación reducida entre canales y por el establecimiento de comunicaciones bidireccionales 2x2 y 4x4 a 2,5 Gbit/s y 1550 nm sobre enlaces punto a punto de gran longitud. La situación actual aparece expuesta, más adelante, en el apartado 2.5.

Sumario de características típicas de los EDFAs comerciales:

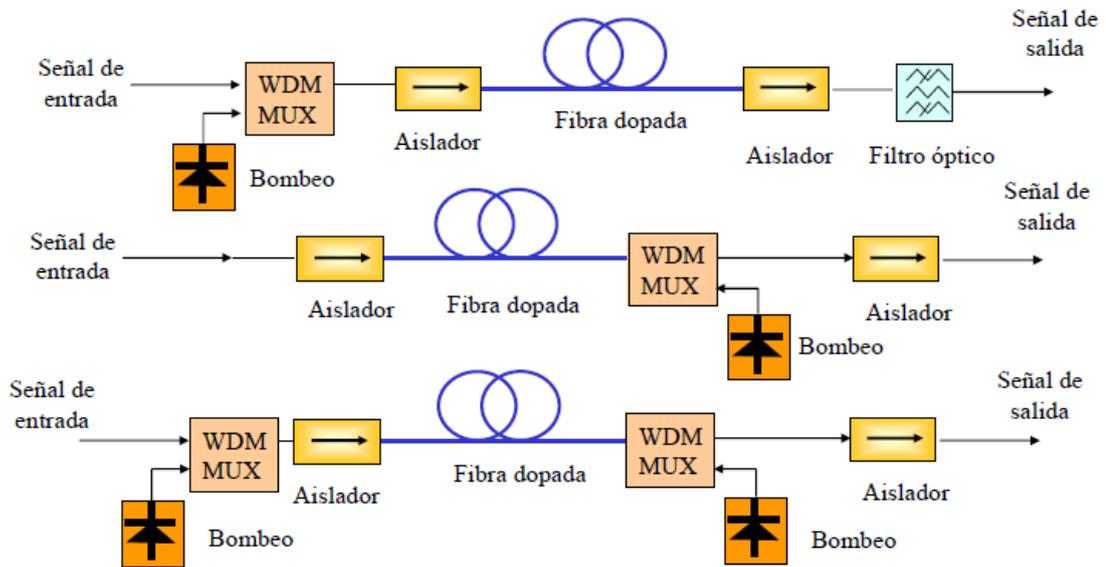
- Frecuencia de operación: bandas C y L (aproximadamente de 1530 a 1605 nm). Para el funcionamiento en banda S (por debajo de 1480 nm) son necesarios otros dopantes.
- Baja figura de ruido (típicamente entre 3 y 6 dB)
- Ganancia entre 15-45 dB
- Baja sensibilidad al estado de polarización de la luz de entrada
- Máxima potencia de salida: 14 - 25 dBm
- Ganancia interna: 25 - 50 dB
- Variación de la ganancia: +/- 0,5 dB
- Longitud de fibra dopada: 10 - 60 m para EDFAs de banda C y 50 - 300 m para los de banda L
- Número de láseres de bombeo: 1 - 6
- Longitud de onda de bombeo: 980 nm o 1480 nm
- Ruido predominante: ASE

Band	Wavelength (nm)
	820 - 900
	1260 - 1360
"New Band"	1360 - 1460
S-Band	1460 - 1530
C-Band	1530 - 1565
L-Band	1565 - 1625
U-Band	1625 - 1675

Bandas de transmisión óptica

2.3. Configuraciones

Configuraciones generales:



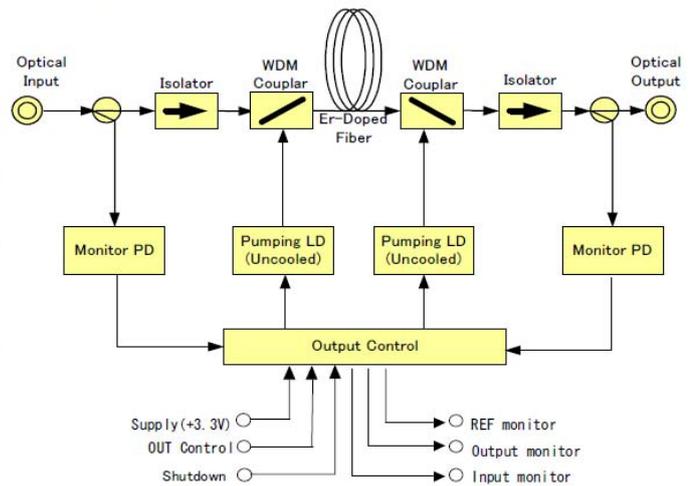
Configuración detallada de un EDFA tamaño compacto (Sumitomo Electric Industries)



Specification

Item	Specifications
•Wavelength	1530 to 1560nm
•Input Power	-30 to -5dBm
•Output Power	10dBm (@Pin -15dBm)
•Pump Wavelength	1.48μm
•Noise Figure	< 10dB (@Pin -15dBm)
•Size	72(L) x 50(W) x 9(H)mm

Configuration



Especificaciones:



Size : 170(W)x170(D)x60(H)mm

Specification

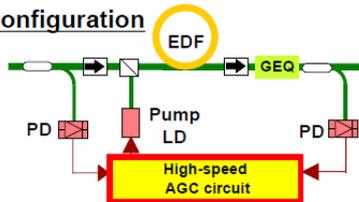
Item	Specification	
	SX1001 (Single Channel)	SX1002 (Low NF)
Wavelength	1540 to 1560nm	
Output Power	≥+13dBm (@-5dBm)	≥+13dBm (@-5dBm)
NF	≤8dB	≤5dB

Item	Specification
In/Out Connector	FC, SC
Fiber	SMF, DSF
Operating Power	AC100V
Operating Temperature	10 to 40 C
Operating Humidity	20 to 80%
Drive Current	<50W

Especificaciones de un EDFA banda C (control analógico), de Sumitomo Electric Industries

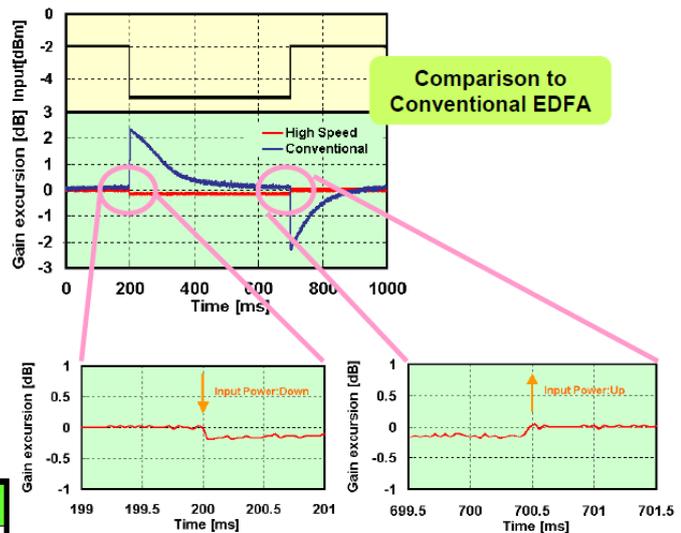


Configuration



Specification

Item	1480nm Pump	980nm Pump
Input Signal	-1dBm	
Output Signal	+12.5dBm	+13.5dBm
Gain	13.5dB	14.5dB
Flatness	<1dB	



High Speed Gain Control

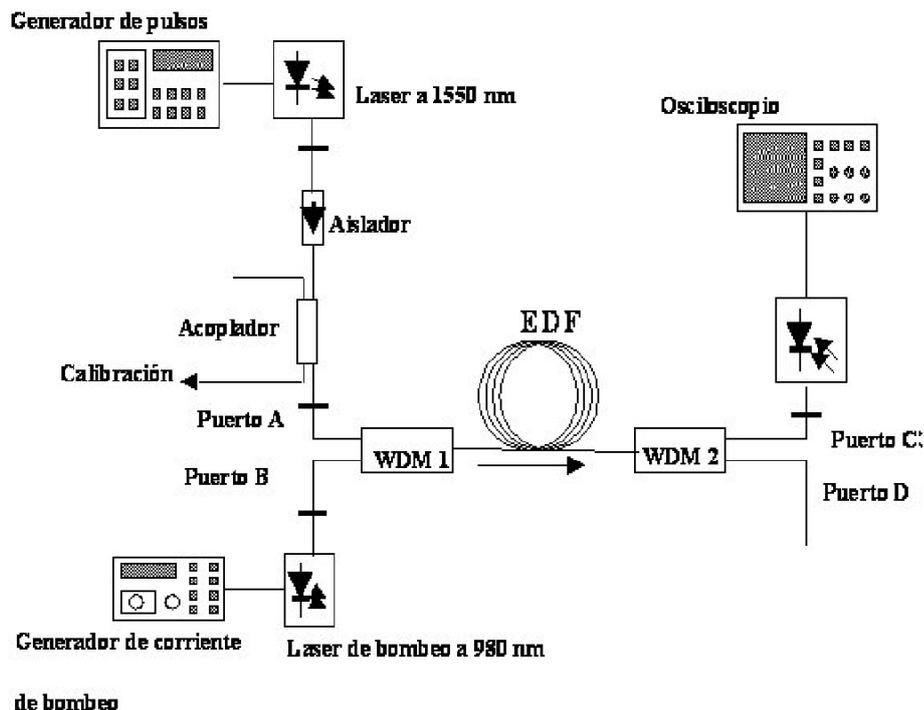
Especificaciones de un DFA AGC de alta velocidad, de Sumitomo Electric Industries

2.4. Evaluación de un EDFA

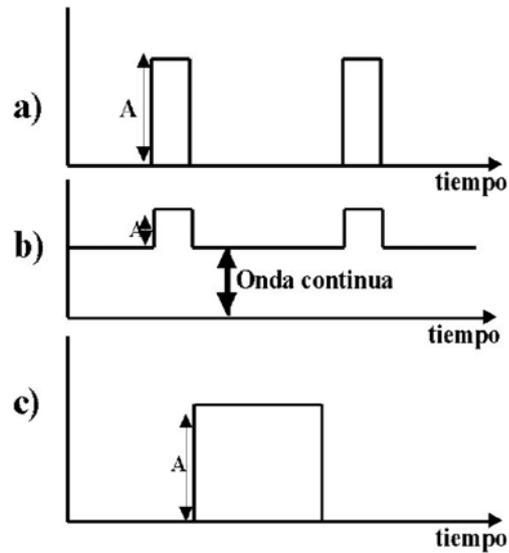
La evaluación de un EDFA requiere medidas de la ganancia para un rango de señales de entrada y potencia de bombeo diferentes. En la literatura encontramos que la caracterización de un EDFA es a veces complicada, existiendo varios métodos de caracterización. Una de las dificultades de la caracterización de un amplificador es, como se ha dicho en epígrafes anteriores, la presencia de la emisión espontánea amplificada (ASE). La ASE se suma con la señal amplificada en la salida del amplificador y puede deteriorar la precisión de las medidas de la amplificación.

Varios métodos para solucionar este problema han sido propuestos en la literatura. Uno de los métodos discrimina la señal de ruido mediante una detección sensible a la fase. También existe una técnica conocida como extinción en el dominio del tiempo, la cual es un método atractivo para medir ganancia espectral puesto que permite que la ASE sea medida directamente. Existe, asimismo, una versión modificada relacionada con la extinción en el dominio del tiempo, la cual utiliza un láser sintonizable modulado con conmutadores acústico-ópticos.

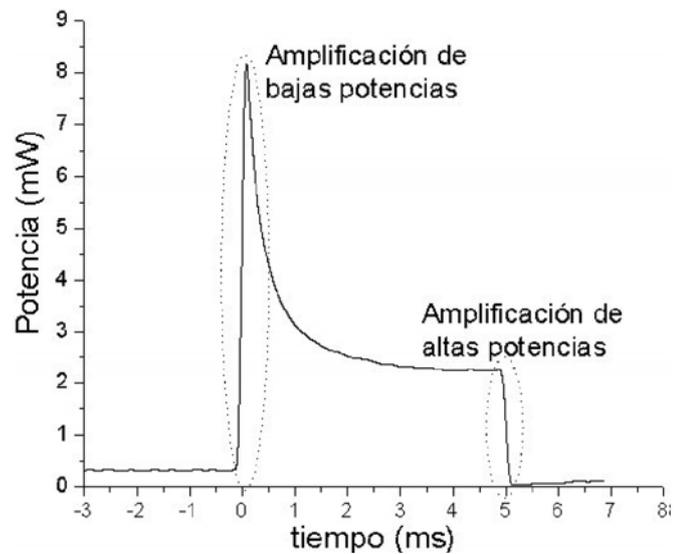
Un método muy sencillo de caracterizar un EDFA utilizando **pulsos en función del tiempo** como señal de entrada, y empleando equipamiento común de un laboratorio convencional de fibra óptica (véase sistema experimental esquematizado en la figura siguiente) es el descrito en 2004 por Camas-Anzueto *et al* [5].



Se utilizan tres formas de señal de entrada: pulsos cortos de potencia respectivamente alta y fácil para medir, (1a), pulsos cortos colocados sobre una señal de onda continua de alta potencia (1b) y pulsos largos con frecuencia de repetición muy baja (1c).

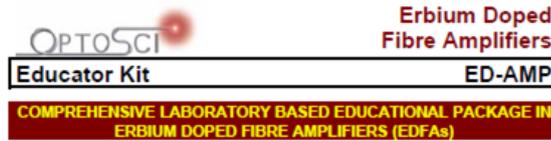


Los pulsos cortos de 150 ns dan información acerca de la amplificación para potencias bajas, los pulsos cortos de baja potencia de 150 ns colocados sobre una señal de onda continua son útiles para medir la amplificación de señales de onda continua de altas potencias, y con los pulsos largos de 5 ms podemos medir la amplificación tanto de bajas potencias, como la amplificación de señal de altas potencias.

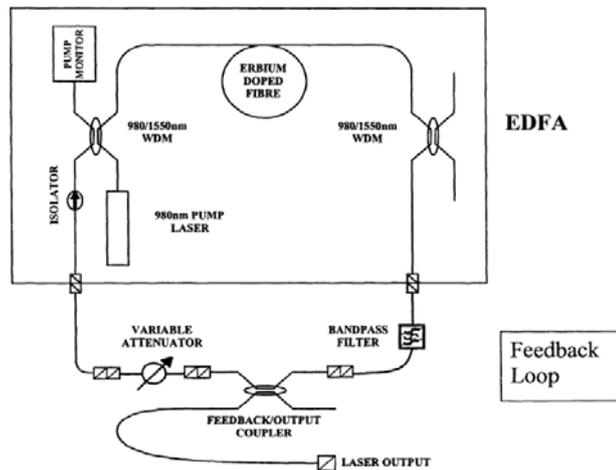


Comportamiento de los pulsos largos al pasar a través de un EDFA. Potencia de entrada de 150 μ W, potencia de bombeo de 10 mW y una frecuencia de repetición de 10 Hz.

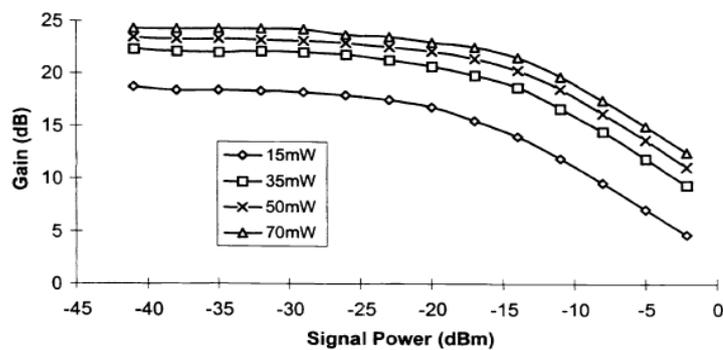
Desde hace unos años, se viene comercializando por OptoSci un equipo instrumental para la **caracterización de los EDFA en el laboratorio** [6].



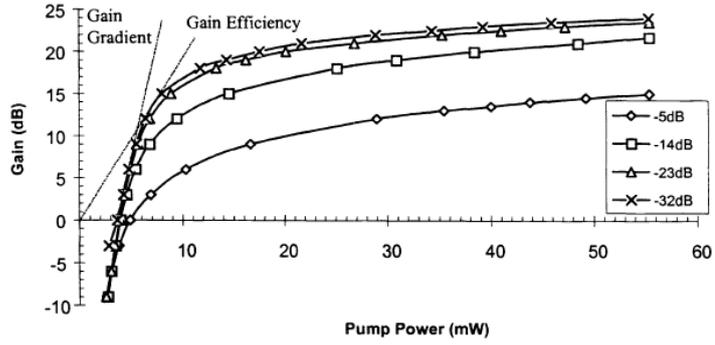
El esquema del sistema experimental es el siguiente:



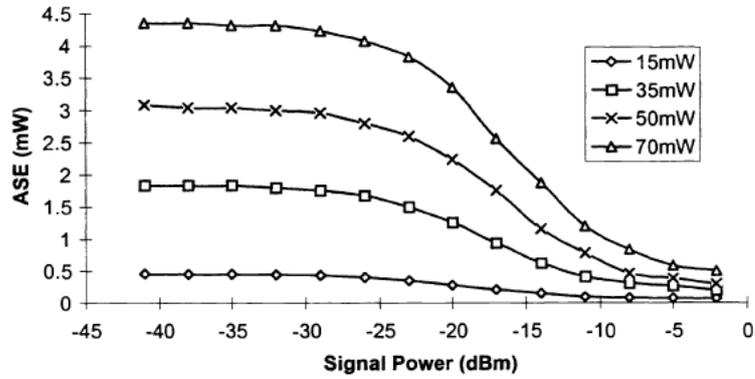
Los resultados obtenibles son:



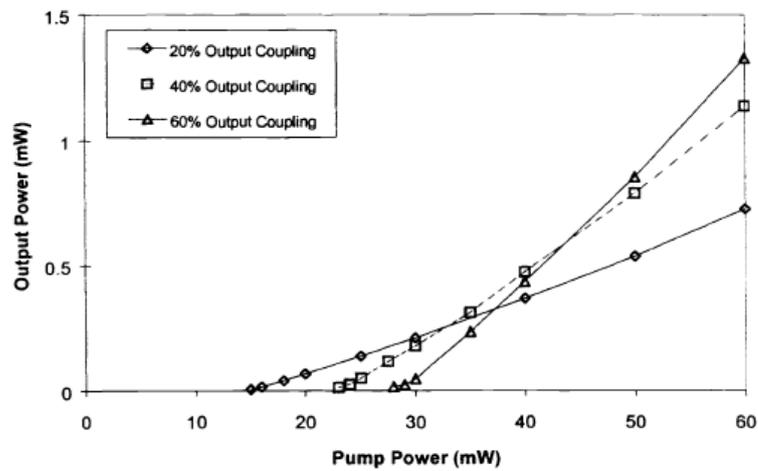
Ganancia frente a señal para varias potencias de bombas



Ganancia frente a potencia de bomba para varios niveles de señal de entrada (Gradiente de ganancia = 5.5 6dB/mW, Eficiencia de ganancia 2dB/mW)

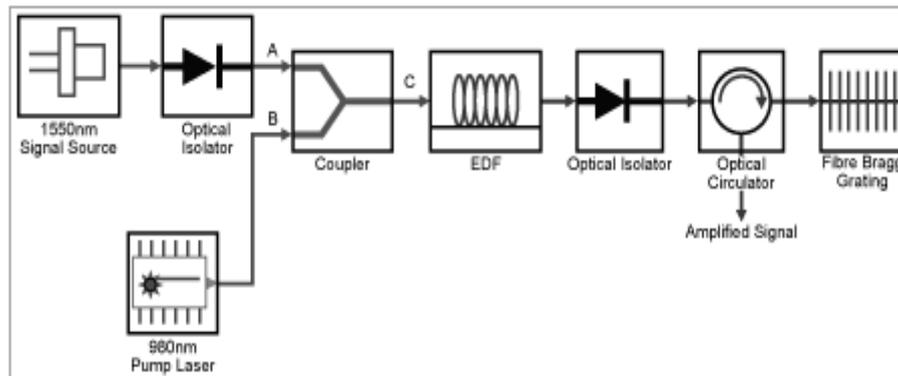
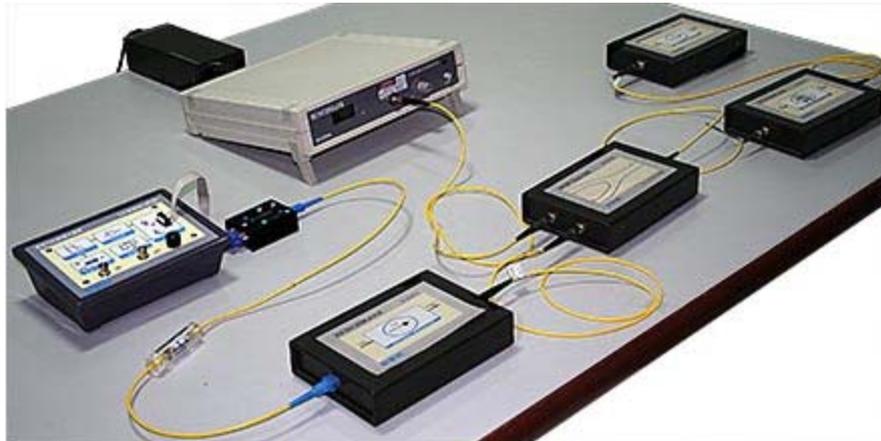


Potencia ASE frente a potencia señal para varios valores de potencia de bomba



Potencia de salida frente a potencia de bombeo para diversos porcentajes de acoplamiento de salida a una pérdida intra-cavidad de -12 dB

Otro sistema sencillo para la realización de prácticas sobre EDFAs es el “Benchmark ETS – EDFA Training System”, diseñado para mostrar los bloques de un EDFA típico así como las características de tales bloques. Todos los bloques disponen de conexiones de entrada y salida adecuadas para ser configuradas en diferentes modos de operación, tales como operaciones co- y contra-direccionales. Este dispositivo modular facilita el estudio de las características de los bloques individuales donde sea posible.



Benchmark ETS – EDFA Training System

2.5. Evolución de los sistemas de transmisión óptica con EDFA: solitones y sistemas DWDM. El mercado de los EDFAs

Como se ha comentado en la introducción histórica, los amplificadores de fibra óptica (y en particular los de fibra dopada con lantánidos) se desarrollaron para tratar de sustituir los repetidores eléctricos por repetidores ópticos en las redes de comunicaciones por fibra óptica. En un repetidor se introduce la señal que se ha debilitado, debido a la atenuación experimentada en su propagación por la red de fibra, para volver a recuperar la potencia que tenía al comienzo del recorrido. Por tanto, el amplificador opera en régimen de baja señal, en el cual se consigue la ganancia suficiente (típicamente entre 30 y 40 dB) para que la señal amplificada pueda seguir propagándose a lo largo de alrededor de medio centenar de kilómetros, antes de necesitar otro repetidor. Estos repetidores, que son transparentes al tipo de codificación, se usan tanto en redes digitales (en telefonía, transmisión de datos, transmisión de vídeo digital, etc.) como en redes analógicas (fundamentalmente para transmisión de señales de audio y vídeo analógicos). Su uso, de gran utilidad en comunicaciones a larga distancia, es vital en el caso de cables submarinos, debido a su simplicidad y buenas prestaciones.

Para ilustrar los resultados que se obtienen, cuando se utilizan amplificadores de fibra dopada con tierras raras, se dan a continuación dos ejemplos. El primero se refiere a un experimento de laboratorio. Utilizando varios carretes con fibra óptica enrollada, unidos por amplificadores de erbio, se ha llegado a conseguir la propagación de una señal de 2.5 Gb/s a lo largo de 21000 km. El segundo ejemplo se refiere a pruebas en una instalación de red de fibra, llevadas a cabo por las empresas AT&T y KDD, que consiguieron propagar una señal de 5 Gb/s, a lo largo de 9000 km, utilizando 274 amplificadores de erbio, situados a una distancia media de 33 km. Estos ejemplos evidencian que los citados amplificadores permiten cubrir perfectamente las distancias necesarias en nuestro planeta.

En las redes de fibra, no solamente se necesitan amplificadores ópticos para ser usados como repetidores, sino también para otras finalidades. Por ejemplo, cuando se llega a una ramificación en la red, la potencia en cada rama puede quedar considerablemente reducida. Este problema puede solventarse poniendo un repetidor en cada rama, o bien poniendo un amplificador óptico antes de la ramificación, que eleve la potencia de la señal al nivel necesario para que la potencia después de la ramificación sea suficiente. Es evidente que se ahorran dispositivos utilizando esta última solución. Por otra parte, en los cables submarinos se hace preciso minimizar el número de repetidores (por razones evidentes) lo que puede llevarse a cabo utilizando amplificadores de potencia antes del extremo de entrada de la señal al cable. En concreto, los amplificadores de erbio son capaces de conseguir señales amplificadas de varios vatios de potencia, con la potencia de bombeo adecuada. A estos niveles de potencia hay que tener en cuenta que los efectos no lineales que se producen en las fibras pueden perturbar a las señales que se propagan, por lo que es preciso estudiar cuidadosamente el valor máximo de potencia que cada tipo de fibra permite.

Otra ventaja importante de los amplificadores que estamos discutiendo se basa en que la colocación de un amplificador óptico justo antes de un detector de señal, produce un efecto de mejora de la sensibilidad del detector, lo que permite alargar la distancia que va desde éste hasta el último repetidor. En estas condiciones el amplificador óptico actúa como preamplificador del detector. Los preamplificadores ópticos (colocados antes del detector) tienen la ventaja de producir mucho menos ruido que los preamplificadores electrónicos (colocados después del detector) para las altas frecuencias que se utilizan en comunicaciones ópticas.

Como ilustración cuantitativa de la utilidad de las dos últimas aplicaciones discutidas, se puede decir que combinando un amplificador de potencia con un preamplificador (ambos ópticos) se puede alargar la distancia sin repetidores hasta unos 300 km. Si en el esquema anterior intercalamos una fibra dopada con tierra rara a la que se le envía la potencia de bombeo desde el extremo inicial del recorrido (bombeo remoto) la distancia que puede recorrer la señal sin necesitar dispositivos electrónicos (como la fuente de alimentación de la fuente de bombeo del amplificador) pasa a ser del orden de 500 km. Este tipo de montaje es muy útil en cables submarinos. Como es bien sabido, el fenómeno de dispersión cromática que presentan las fibras ópticas hace que los pulsos representativos de los diferentes bits del mensaje se ensanchen en el recorrido, lo que limita la capacidad de transmisión de información. A lo largo de los años se ha hecho un progreso importante en la reducción de la dispersión, llegando a valores inferiores al ps/km·nm que son muy difíciles de mejorar.

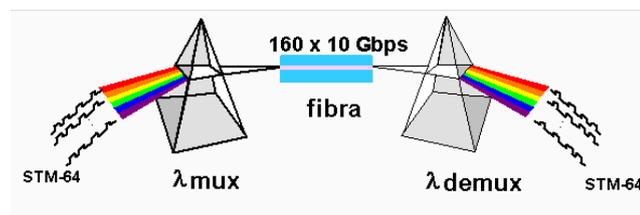
En este momento, la única alternativa para aumentar la capacidad de transmisión de información, aparte del recurso a la **multiplexación en longitud de onda (WDM)**, es la **transmisión mediante solitones**.

Solitones

La alternativa de los solitones consiste en compensar el desplazamiento que sufren las componentes espectrales del pulso, originado por la dispersión, con un desplazamiento de valor opuesto, que puede obtenerse gracias al efecto Kerr no lineal. De esta manera se consiguen pulsos (llamados solitones) cuya anchura se mantiene a lo largo del recorrido (siempre que la potencia sea superior a un umbral) lo que aumenta considerablemente la capacidad de transmisión de información. Para compensar las pérdidas por atenuación, que llegarían a disminuir la potencia por debajo del umbral, es necesario colocar amplificadores ópticos a lo largo del recorrido. Se ha llevado a cabo mucho trabajo sobre la teoría y tecnología de solitones, pero no se han obtenido todavía resultados espectaculares, en comparación con los obtenidos mediante pulsos dispersivos. Para ilustrar esto, se puede decir que se ha conseguido en laboratorio la propagación de señales de 10 Gb/s a lo largo de 1.000.000 km y en red real la propagación de señales de 40 Gb/s a distancias de 4.000 km.

Multiplexación en longitud de onda (WDM)

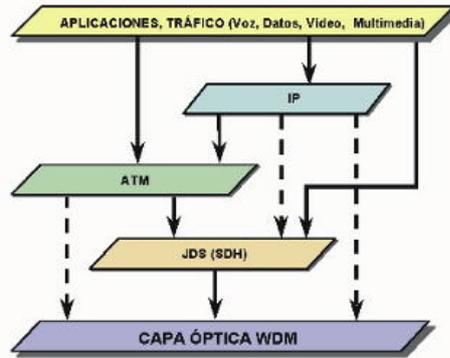
La alternativa de multiplexación en longitud de onda consiste en propagar por una misma fibra señales de distintas longitudes de onda, lo que multiplica la capacidad de transmisión por el número de longitudes de onda empleadas.



Concepto de WDM

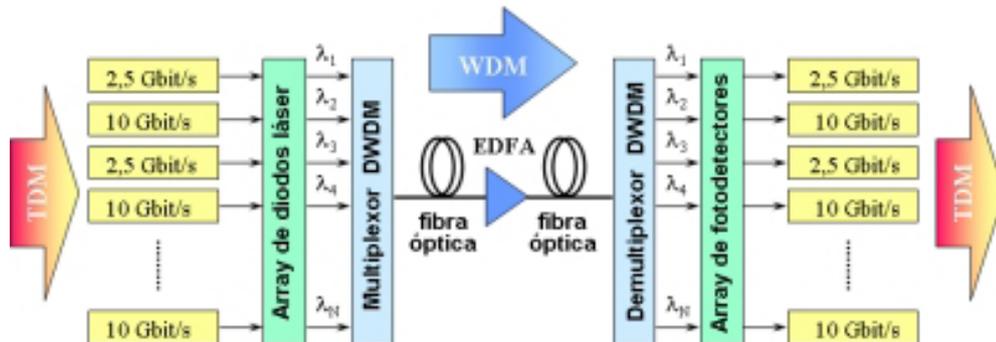
En WDM se distinguen típicamente cuatro familias de sistemas, tres pertenecientes al sistema DWDM (*Dense Wavelength Division Multiplexing*), (DWDM de ultra larga distancia, DWDM de larga distancia, y DWDM metropolitano) y una al sistema CWDM (*Coarse Wavelength Division Multiplexing*). La diferencia principal es que en los primeros se utilizan EDFAs mientras que el sistema CWDM no los requiere.

Sistemas DWDM. La introducción de nuevos servicios de valor añadido tales como vídeo bajo demanda o aplicaciones multimedia requiere una gran cantidad de ancho de banda. La solución óptima consiste en utilizar DWDM, que permite aumentar de una forma económica la capacidad de transporte de las redes existentes. Por medio de multiplexores, DWDM combina multitud de canales ópticos sobre una misma fibra, de tal modo que pueden ser amplificados y transmitidos simultáneamente. Cada uno de estos canales, a distinta longitud de onda, puede transmitir señales de diferentes velocidades y formatos: SDH/SONET, IP, ATM, etc.



Modelo de transporte (banda ancha)

Es decir, DWDM puede multiplexar varias señales TDM (*Time División Multiplexing*, un sistema de fibra óptica que utiliza luz coherente láser) sobre la misma fibra.



Evolución de sistemas de transmisión óptica y despliegue comercial apoyado en los mismos [7].

Las redes DWDM futuras se espera que transporten 80 canales OC-48/STM-16 de 2,5 Gbit/s (un total de 200 Gbit/s), ó 40 canales OC-192/STM-64 de 10 Gbit/s (un total de 400 Gbit/s), la capacidad equivalente a unos 90.000 volúmenes de enciclopedia por segundo. A diferencia del sistema WDM convencional, en este caso todas las portadoras ópticas viajan por la fibra con separaciones inferiores a 1 nm.

La revolución de los sistemas DWDM no hubiese sido posible sin las características clave de tres tipos de tecnología:

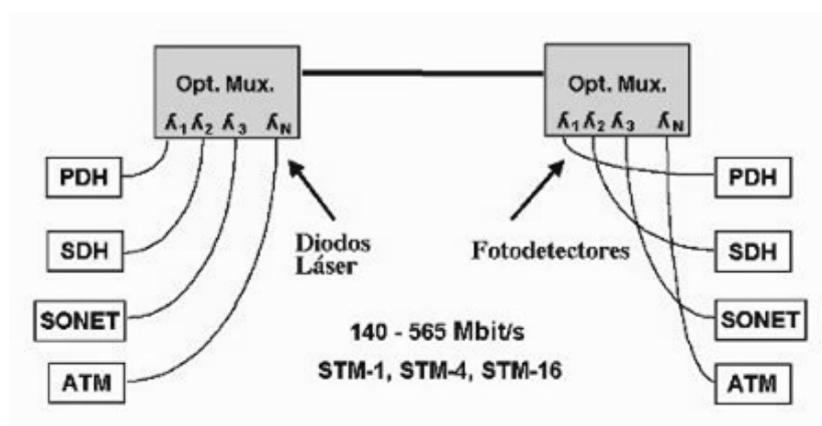
- La capacidad que poseen los diodos láseres de emitir luz a una longitud de onda estable y precisa con un ancho de línea espectral muy estrecho.
- El ancho de banda de la fibra óptica (varios THz), el cual no ha sido aprovechado completamente durante mucho tiempo.
- La transparencia de los amplificadores ópticos de fibra (EDFA) a las señales de modulación y su habilidad para amplificar de forma uniforme varios canales simultáneamente.

En los sistemas DWDM, los amplificadores ópticos juegan un papel importante porque permiten la amplificación simultánea de todas las señales multiplexadas. Naturalmente hay que utilizar longitudes de onda que se encuentren dentro del espectro de ganancia de los amplificadores. En el caso de los amplificadores dopados con erbio (que son los más usados dentro de la familia de amplificadores dopados con tierras raras) la falta de planaridad de la curva de ganancia espectral hace que las señales de las diferentes longitudes de onda puedan alcanzar potencias muy diferentes, lo que no es deseable. Para evitar esto se han desarrollado varios métodos de aplanamiento: utilizando altas concentraciones de aluminio en el núcleo de las fibras dopadas, usando filtros espectrales, redes de Bragg o filtros activos (por ejemplo filtros acústico-ópticos) para controlar de forma dinámica la potencia de salida de las distintas longitudes de onda. Con estos métodos se han conseguido buenos resultados con multiplexación de hasta cien longitudes de onda y parece que, por el momento, la alternativa de WDM ofrece mejores perspectivas que la de propagación de solitones.

Los rápidos avances producidos en DWDM en los últimos años, junto con la creciente demanda de servicios de alta velocidad y gran ancho de banda, están provocando cambios sustanciales en las arquitecturas de las redes ópticas. Así, la tecnología DWDM se está expandiendo progresivamente desde el núcleo de las redes ópticas de alta velocidad hacia las redes metropolitanas y de acceso. Y todo ello provocado por el éxito alcanzado por las soluciones DWDM de largo alcance que han permitido un aumento espectacular en la capacidad de las redes ópticas de transporte.

La primera generación de redes WDM surgió para aliviar el problema del agotamiento de capacidad de las redes SDH/SONET, y consistía simplemente en combinar múltiples longitudes de onda en una misma fibra. El número de canales era pequeño (del orden de 16) y la protección se realizaba en las capas 2 ó 3.

La segunda generación de redes metropolitanas DWDM dobla el número de canales e introduce protección de anillo y OADMs estáticos, permitiendo que los proveedores de servicio proporcionen servicios basados en longitud de onda. Adicionalmente, las arquitecturas de red que emplean DWDM de segunda generación soportan interfaces multiservicio protegidos, tales como Gigabit Ethernet, ESCON y SDH/SONET. Si bien estas mejoras son enormes en comparación con las redes SDH/SONET convencionales, la segunda generación de redes posee limitaciones en cuanto a capacidad, coste, escalabilidad y gestión de red. La conmutación entre múltiples anillos metropolitanos se realiza de forma centralizada y las longitudes de onda se demultiplexan antes de ser conmutadas/enrutadas de forma individual.



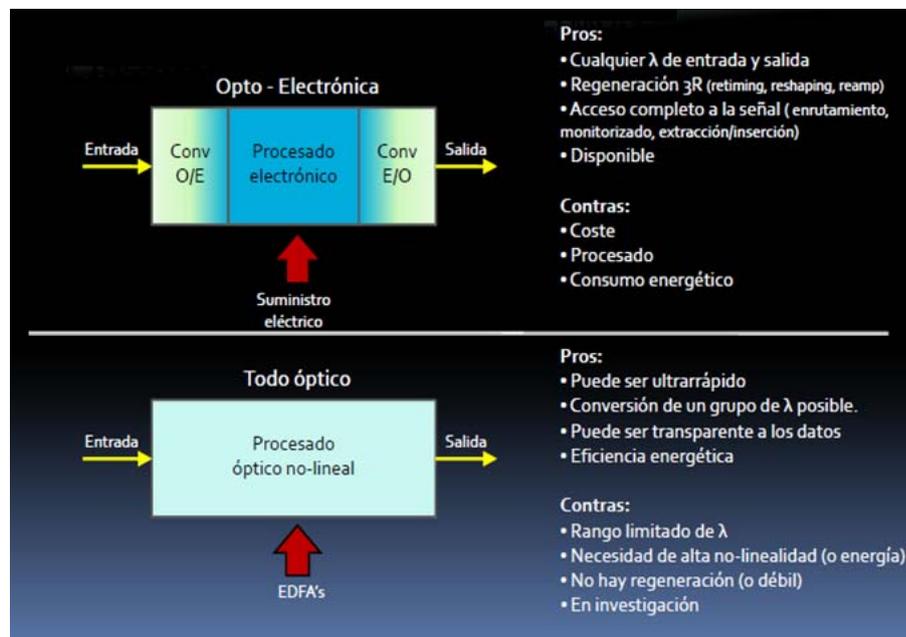
WDM. Multiplexación en longitud de onda

Finalmente, las redes ópticas de tercera generación se caracterizan por ofrecer gestión dinámica de las longitudes de onda directamente en el dominio óptico, con ventajas significativas respecto a la segunda generación de redes. Asimismo, el número de canales es mayor y existe una monitorización de prestaciones sofisticada que se realiza sobre cada canal óptico. Por medio de láseres sintonizables y filtros, junto con tarjetas de interfaz de múltiples velocidades, es posible realizar la gestión dinámica de longitudes de onda en el dominio óptico de una forma rápida y eficiente.

Papel de los EDFA en los sistemas “Todo óptico” vs “Opto-Electrónica”

Desde el punto de vista medioambiental, el procesado eléctrico es no sostenible: se espera que ante el incremento futuro de los nodos FTTx y la necesidad de equipos de enrutamiento, la conversión O/E/O va a necesitar mucha energía, con emisiones de CO₂ asociadas mayores que todo el tráfico aéreo actual. La alternativa sostenible son los sistemas “todo óptico”, que conllevan procesado óptico no lineal y EDFAs.

Las ventajas e inconvenientes de ambos sistemas se recogen en el cuadro siguiente:



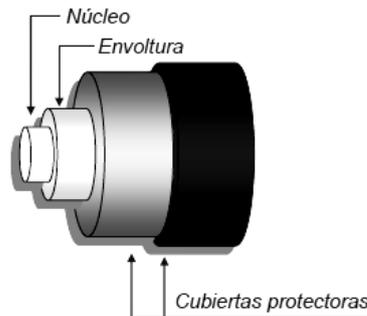
La investigación en los próximos 10 años debe ir en la dirección de encontrar soluciones como EDFA o ROADM, que incrementen la flexibilidad y eficiencia energética de las redes fotónicas.

El mercado de los EDFA

El dominio de la tecnología de fabricación de la fibra óptica es importante en razón del alto valor añadido del producto. Mientras un kilo de cuarzo cuesta alrededor de 0,07 euros, la fibra óptica dopada con erbio vale un millón de veces más y llega a costar 70 mil euros el kilo. Esta fibra también es mucho más cara que la convencional. Un kilómetro de cable óptico común sale por alrededor de 20 euros, mientras que el mismo metraje de fibra amplificadora vale alrededor de 8 mil euros. Se trata, pues, de un mercado millonario. En 2001 se estimaba que el sector de aparatos de amplificación óptica giraba en torno a los 3 mil millones de euros. Hoy día esta cifra puede haberse convertido en 4 mil millones de euros.

3. FABRICACIÓN DE FIBRA ÓPTICA

La fibra óptica es un hilo muy fino de material transparente, vidrio o materiales plásticos, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos a transmitir. El haz de luz queda completamente confinado y se propaga por el núcleo de la fibra con un ángulo de reflexión por encima del ángulo límite de reflexión total, en función de la ley de Snell. La fuente de luz puede ser láser o un LED.



El núcleo central, que es por donde transita la luz, tiene un diámetro de entre 3,5 micrones ó 0,0035 mm (en el caso de la fibra de erbio) y 9 micrones ó 0,009 mm (en la fibra común). La capa externa de la fibra, que envuelve al núcleo y sirve para suministrar aislamiento óptico, posee un espesor medio de 125 micrones, ó 0,125 mm.

Existen varios materiales que pueden ser utilizados en la fabricación de la fibra, pero solo algunos de ellos reúnen las características especiales que se requieren:

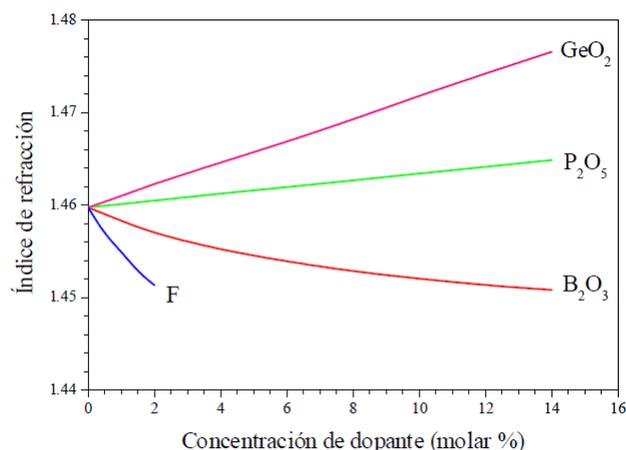
- susceptibilidad a la producción en forma de fibras delgadas, flexibles y largas.
- transparencia a una longitud de onda particular para poder guiar la luz de manera eficiente.
- compatibilidad física de los materiales que tengan pequeñas diferencias de índice refractivo para el núcleo y la envoltura o *cladding*.
- abundancia y bajo coste.

3.1. Tipos de fibra

Fibra de vidrio La mayoría de los vidrios transparentes ópticos con que se fabrican las fibras son sílice (SiO_2) o sus mezclas con otros óxidos. La fibra de vidrio compuesta de sílice pura (núcleo de vidrio y cubierta de vidrio) es conocida como fibra de vidrio de sílice, fibra de sílice vítrea o fibra tipo **SCS** (*silica clad silica*). Otras fibras de vidrio son fabricadas por la fusión de mezcla de óxidos, sulfuros o seleniuros metálicos.

Algunas de las propiedades buscadas para las fibras de vidrio son su resistencia a la deformación por altas temperaturas, buena durabilidad química, y alta transparencia tanto en la región visible como infrarroja que son de interés en los sistemas ópticos.

Para producir dos materiales diferentes y con pequeñas diferencias de índices de refracción (IOR) entre núcleo y cubierta de una fibra, basta agregar a la sílice algún dopante. Estos dopantes lo podemos clasificar en dos grupos básicos: dopantes que, como GeO_2 , ó P_2O_5 incrementan el IOR, y dopantes que, como F ó B_2O_3 , hacen decrecer el IOR.



Influencia del dopante en el índice de refracción

Fibras de vidrio haluro. El segundo tipo de vidrio más utilizado es el haluro. Se ha encontrado que el vidrio fluorado exhibe pérdidas de transmisión extremadamente bajas para longitudes de onda que van en el rango de 0.2 a 0.8 μm . Los vidrios de fluoruro pertenecen a la familia general de los vidrios haluro que forman el grupo VII de la tabla periódica (F, Cl, Br, I). Entre los materiales de este tipo que han sido objeto de más investigación se encuentran los vidrios de fluoruros de metales pesados y principalmente, el tetrafluoruro de circonio, ZrF_4 . Otro material que ha recibido mucho interés desde su descubrimiento por Poulain y Lucas, en la Universidad de Rennes, es el vidrio mezcla de óxidos de zirconio, bario, lantano, sodio y aluminio, conocido como 'ZBLAN' y que resulta cientos de veces más transparente que el vidrio de sílice [8]. ZBLAN es un material altamente deseable para formar el núcleo de la fibra de vidrio y lograr un índice refractivo bajo. Cuando el ZrF_4 es reemplazado por el HaF_4 se obtiene el *cladding* de ZHBLAN, susceptible de producir una atenuación de 0.001 dB/km.

Desafortunadamente, las fibras de vidrio de fluoruro son muy difíciles de producir en las condiciones normales de gravedad. Los fundidos tienden a cristalizar antes de que se forme el vidrio. La razón es que la gravedad produce la convección o mezcla en el fundido, en un proceso conocido como *dilución de corte* en el que el fundido se vuelve más fluido. En los fundidos más fluidos, como los *alterados* por la gravedad, los átomos se mueven lo suficientemente rápido para alcanzar arreglos geométricos en breves periodos de tiempo. En fundidos más espesos y viscosos, los átomos se mueven más lentamente y es más difícil que den lugar a patrones regulares. En condiciones de microgravedad, los fundidos han de ser más viscosos que en la Tierra.

Fibra de vidrios calcogenuro. Es un tipo de vidrio que, por sus propiedades no lineales, es de gran aplicación en fabricación de *switches* ópticos y láseres de fibra. Las fibras de vidrio calcogenuro contienen azufre, selenio o telurio como base y fósforo, arsénico, antimonio y germanio, como elementos adicionales. Asimismo, es posible incorporar componentes haluro para conducir a la formación de vidrios calcohaluro.

Desde que se descubrió que los vidrios calcogenuro transmiten en el **IR** mayores longitudes de ondas que los vidrios de sílice y que los vidrios fluoruro, se ha ampliado el potencial de sus aplicaciones.

Las propiedades físicas generales de los tipos de fibra de vidrio considerados hasta ahora se recogen en la tabla siguiente:

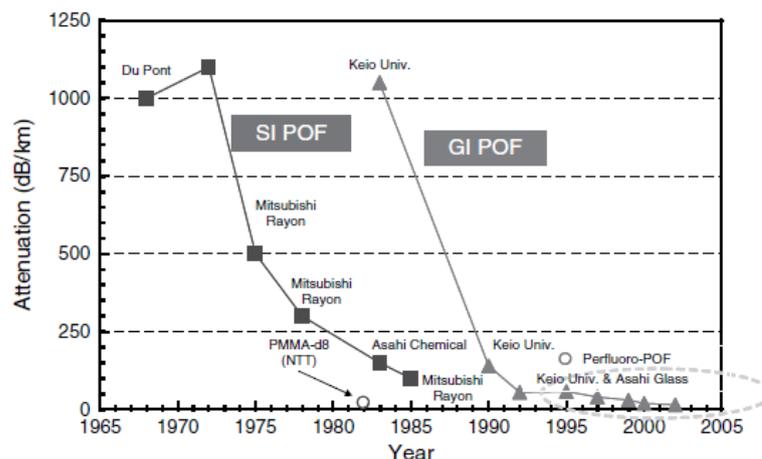
Propiedad	Vidrio		
	Sílice	HMFG ZBLAN	Calcogenuro AsGeSeTe
Transición vítrea o punto de fusión, °C	1175	265	245
Conductividad térmica, W/m °C	1.38	0.628	0.2
Coefficiente de expansión térmica, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	0.55	17.2	15
Módulo de Young, GPa	70.0	58.3	21.5
Densidad, g/cm ³	2.20	4.33	4.88
Índice de refracción (λ, μm)	1.455 (0.70)	1.499 (0.589)	2.9 (10.6)
dn/dT, 10 ⁻⁵ °C ⁻¹ (λ, μm)	+1.2 (1.06)	-1.5 (1.06)	+10 (10.6)
Intervalo de transmisión de la fibra, μm	0.24-2.0	0.25-4.0	4-11
Pérdidas a 2.94 μm, dB/m	≈800	0.08	5
Pérdidas a 10.6 μm, dB/m	NA	NA	2

Fibras ópticas de plástico (POF, plastic optical fiber). Constan de núcleo de plástico y cubierta plástica. Constituyen una alternativa de bajo coste a la fibra óptica de vidrio en espacios de distancias cortas (hasta 100 m): en aplicaciones médicas, en el interior de dispositivos, automóviles, redes en el hogar, etc. Se caracterizan por unas pérdidas de 0,15-0,2 dB/m a 650 nm (se suele emplear como transmisor un **LED rojo**) y por un ancho de banda reducido como consecuencia de su gran apertura numérica (diámetros del núcleo del orden de 1 mm), pero ofrecen como ventajas un manejo e instalación sencillos y una mayor robustez. Como ejemplo, las pérdidas que se producen son muy bajas con radios de curvatura de hasta 25 mm, lo que facilita su instalación en paredes y lugares estrechos.

Las dos principales tipos de FOP son de salto de índice ó *step index* (SI POF) y de gradiente de índice o *graded index* (GI POF) Las fibras de SI POF presentan cambios del índice de refracción crecientes del *core* hacia el *cladding*, mientras las GI POF exhiben índice de refracción que decrecen del *core* hacia el *cladding*.

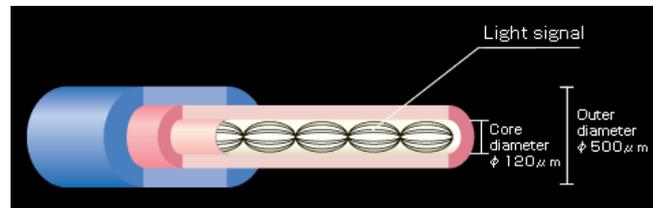
Como componentes de las FOP se suelen utilizar poliestireno o polimetilmetacrilato (PMMA) de muy alta pureza, como núcleos; y metacrilato de metilo o polímeros perfluorados como *cladding*.

Un problema de las POF viene siendo la atenuación, aunque desde 1965 hasta ahora se han hecho grandes progresos. Véase figura siguiente:

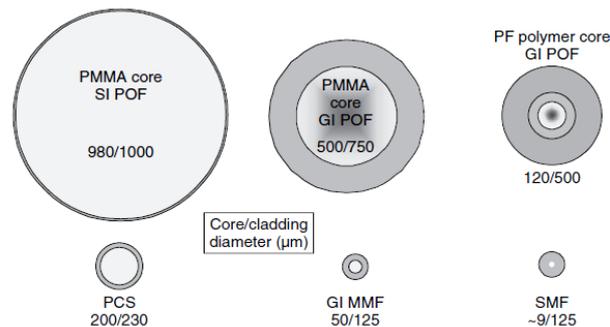


Progresos en la reducción de la atenuación en las POF a lo largo de los últimos 40 años

Es sabido que los polímeros alifáticos poseen pérdidas de absorción altas debida a la tensión C-H. Sin embargo, por sustitución en los mismos de átomos de H por átomos de F, ha sido posible conseguir una GI POF perfluorada (PF) de muy baja atenuación a **1300 nm**. La primera GI POF PF fue fabricada en 1994 [9]. En el 2000, una GI POF PF fue comercializada por Asahi Glass Co, Ltd con el nombre de Lucina®.



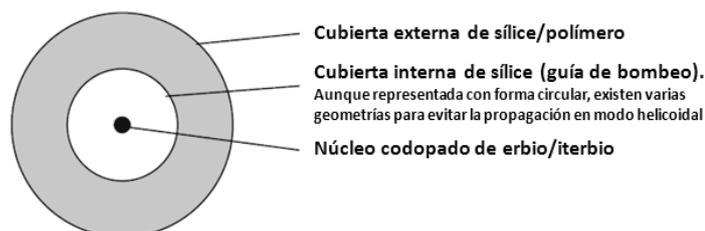
Lucina® fue diseñada como una POF GI. Es muy transparente a la luz entre 650 y 1300 nm, ofrece el mismo espectro ancho de transmisión que la fibra de sílice y velocidades de transmisión de Gb/s. El diámetro del núcleo, relativamente grande y las características mecánicas de las fibras poliméricas hacen que Lucina® sea resistente a la ruptura y pueda ser curvada.



Vista transversal de varios tipos de fibra óptica: SI POF y PMMA; GI POF y PMMA; GI POF perfluorada (PF); con recubrimiento plástico (PCS); fibra óptica de vidrio multimodo de gradiente de índice (GI MMF) y fibra óptica monomodo (SMF) [10].

Fibras ópticas de vidrio y plástico (PCS, plastic clad silica). Constan de núcleo de vidrio con cubierta de plástico.

Fibras de vidrio activas. Son las que resultan de la incorporación de elementos lantánidos (Er, Yb, Nd...) dentro de un vidrio normal y dan como resultado un material con nuevas propiedades ópticas y magnéticas que permiten desarrollar funciones de amplificación, atenuación y retardación de fase sobre la luz. Un tipo particularmente interesante es la **fibra óptica de doble cubierta Er/Yb (DCOF, double-clad optical fiber)** con aplicación en redes pasivas (PON), con la geometría siguiente:



3.2. Procesos de fabricación

Para convertir la materia prima en fibra óptica, se siguen tres pasos: fabricación de la preforma de vidrio puro; estirado de la preforma; y realización de ensayos.

El primer paso en la fabricación de la fibra óptica es convertir especies químicas como tetracloruro de silicio o tetracloruro de germanio (en estado altamente puro) en vidrio sólido. El objetivo es obtener una varilla de vidrio, conocida como preforma cuyo núcleo está constituido por sílice con cantidades variables de germanio que es agregado para aumentar el índice refractivo del núcleo.

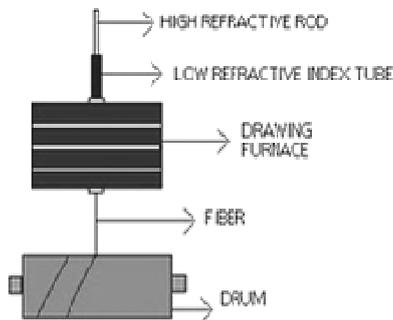
3.2.1. Fabricación de la preforma

Tenemos los siguientes métodos conocidos:

3.2.1.1. Métodos por fusión de vidrio o método directos

3.2.1.1a. Método de la varilla en tubo (rod in tube)

Este fue uno de los primeros métodos usados y sigue siendo uno de los más sencillos: se introduce una varilla de vidrio de alto índice como núcleo en un tubo que hace de recubrimiento (*cladding*) y está formado por vidrio con un bajo índice de refracción. Las dimensiones de la varilla y del tubo son tales que prácticamente no queda espacio entre una y otro.

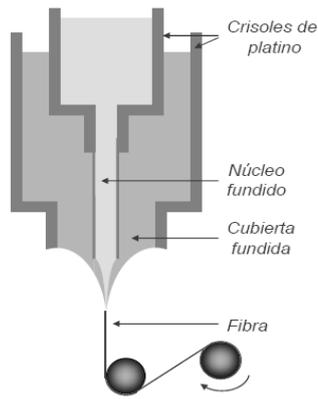


Una varilla de vidrio o núcleo es colocada dentro del tubo de vidrio o *cladding*. En el extremo de este ensamblado se aumenta la temperatura y cuando ambos vidrios resultan ablandados, se aplica un estirado y por arrastre se obtiene la fibra deseada. La varilla y el tubo son normalmente de 1 m de longitud. La varilla del núcleo suele tener 30 mm de diámetro. El vidrio del núcleo y el vidrio del *cladding* deben tener temperaturas de ablandamiento similares. Ha de ponerse mucho cuidado en no introducir impurezas entre núcleo y *cladding*

La desventaja de este método consiste en que después del estirado de la fibra quedan pequeñísimos deterioros e impurezas en la superficie de separación entre ambos vidrios, lo que ocasiona elevadas atenuaciones del orden de los 500 a 1000 dB/Km. Actualmente, por este método solo se fabrican fibras ópticas multimodo de salto de índice (o perfil escalonado).

3.2.1.1b. Método de los dos crisoles (double crucible o compound melting)

Es un método diseñado para evitar el inconveniente de las impurezas inherente al método de la varilla en tubo. No se utiliza, pues, una preforma sólida. Los vidrios correspondientes al núcleo y al recubrimiento, fundidos en crisoles separados, son unidos en estado de fusión y estirados subsiguientemente, para producir la fibra.



El vidrio fundido del núcleo se coloca en el crisol interior. El vidrio fundido del *cladding* se coloca en el crisol exterior. Los dos vidrios se unen en la base exterior y la fibra se obtiene por arrastre. Pueden producirse fibras de gran longitud. Con este método es posible obtener fibras multimodo de salto de índice y fibras multimodo de índice gradual

Este método permite obtener fibras de perfil gradual por difusión o intercambio de iones entre los vidrios del núcleo y del recubrimiento. Este procedimiento recibe el nombre de **método Selfoc**.

Un problema que presenta este método es el de mantener la total limpieza de los crisoles para evitar incrementar la atenuación (que puede alcanzar los 20 dB/Km a 850 nm). Suele reservarse para la fabricación de fibras multimodo de gran diámetro (más de 200 μm).

3.2.1.2. Fabricación de la preforma por técnicas de deposición de vapor

La primera empresa que utilizó la deposición de vapor, con la que se logró disminuir significativamente la atenuación, fue la empresa Corning en 1970.

La deposición se puede efectuar por diferentes formas: sobre la superficie externa de una varilla de sustrato en rotación (**Método OVD**, *outside vapor deposition*), sobre la superficie frontal de una varilla de cuarzo (**Método VAD**, *vapor axial deposition*) o sobre la superficie interior de un tubo de vidrio de cuarzo en rotación (Método IVD, *inside vapor deposition*). Este último método puede recibir la energía para la deposición del vidrio ya sea desde exterior, por medio de un quemador de gas (**Método MCVD**, *modified chemical vapor deposition*) o desde dentro, con una llama de plasma (**Método PCVD**, *plasma activated chemical vapor deposition*, o **PMCVD**, *plasma modified chemical vapor deposition*).

En todos estos métodos la deposición se produce por la descomposición de compuestos volátiles de alta pureza en una llama de gas detonante. Las especies químicas de partida son:

Productos de partida: SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 en disolución y BCl_3 gas (evaporación en flujo de O_2)

Constituyente	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$
Dopantes	$\text{GeCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{Cl}_2$ $4\text{POCl}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2$ $4\text{BCl}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$

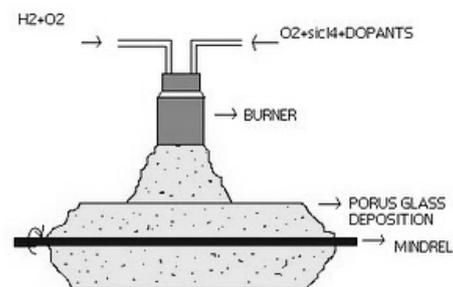
3.2.1.2a. Método de deposición de vapor exterior (OVD).

La fabricación de la preforma se efectúa en dos etapas: en primer lugar se hace rotar con un dispositivo adecuado una varilla de vidrio de cuarzo en torno a su eje longitudinal, al tiempo que se calienta en una estrecha zona, desde el exterior, con la llama de un quemador de gas *detonante* o gas propano. Las sustancias dopantes requeridas para el perfil deseado de índice de refracción se aportan en forma de derivados halogenados (SiCl_4 , GeCl_4 , BCl_3 , PCl_3), que, con el O_2 suministrado al quemador, se convierten en los correspondientes óxidos. Estos a su vez se depositan sobre la varilla en rotación en forma de finas partículas. Al imprimirle un movimiento de vaivén en sentido longitudinal, se obtiene por capas una preforma porosa de vidrio.

Cada una de estas capas puede ser dopada de forma diferente, agregando en determinada proporción distintas sustancias dopantes al SiO_2 de partida, lográndose una reducción gradual de perfiles desde la primera capa (el dopado con GeO_2 con el cual se forma el núcleo) hasta llegar al recubrimiento con una deposición de SiO_2 puro [11]. Para un perfil escalonado, se mantiene constante el dopado de cada capa. Una vez obtenida la deposición de suficientes capas para el núcleo y el recubrimiento de la fibra, se retira la preforma cilíndrica de la varilla de sustrato.

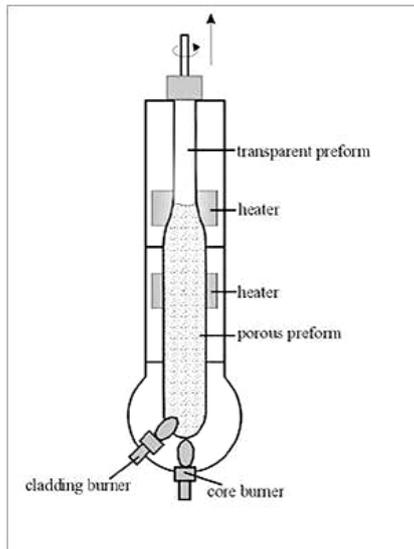
En la etapa final la preforma se calienta hasta su punto de fusión, con temperaturas entre 1400 y 1600 °C. Tras enfriado, la preforma se contrae convirtiéndose en una varilla de vidrio firme y libre de burbujas, transparente, cuyo hueco interior se ha cerrado. Durante el sintetizado de la preforma se lava esta con cloro gaseoso para quitar del vidrio todo vestigio de agua cuya presencia provocaría una elevada atenuación.

Los vapores químicos se oxidan en una llama y condensan sobre una varilla de sílice en rotación lateral. Cuando la deposición se completa, la varilla es alejada y el tubo resultante se colapsa térmicamente.



3.2.1.2b. Método VAD ó deposición de vapor axial (VAD)

La deposición de las partículas provenientes de un quemador de gas oxhídrico tiene lugar sobre una cara frontal de una varilla de vidrio de cuarzo en rotación. La preforma porosa resultante se estira en sentido ascendente de tal forma que se mantiene constante la distancia entre el quemador y la preforma, que va creciendo en sentido axial. Para fabricar el perfil de índices de refracción del núcleo y del recubrimiento se pueden utilizar varios quemadores simultáneamente. Es posible producir diferentes perfiles de índices de refracción según la construcción de los quemadores, su separación y la temperatura durante la deposición. La contracción de la preforma se produce a continuación de la deposición y con la ayuda de un calefactor anular para facilitar que resulte transparente. Para secar la preforma, es decir eliminar la humedad residual, se hace circular cloro gaseoso en torno a la misma.



La deposición se produce en el extremo de un vidrio de sílice en rotación conforme los vapores químicos reaccionan para formar óxidos dopantes. Con esta técnica pueden conseguirse fibras muy grandes. Pueden fabricarse fibras multimodo de salto de índice y fibras multimodo de índice gradual.

Descripción del procedimiento VAD, automatizado, seguido en la fabricación de la fibra óptica de Sun Quartz para EDFAs, desarrollada en Brasil:

La primera etapa consiste en la fabricación de una preforma porosa de sílice nanoestructurada, de alrededor de 60 mm de diámetro por hasta 30 cm de longitud. Cada preforma, el elemento precursor de la fibra óptica, puede dar origen a 4 km de fibra. La misma se produce mediante el empleo de un soplete especial instalado dentro de una cámara de deposición, y ya reúne todas las características de la futura fibra.

El siguiente paso consiste en hacer la adición de los elementos que suministrarán las características de amplificación. El dopaje del sílice se realiza mediante la inmersión de la preforma en una solución que contiene iones de erbio, que produce a su vez el efecto especial de amplificación. El dopaje de la preforma asegura que los iones de erbio penetren en su estructura a nivel atómico [12].

Una vez concluida esta fase, la preforma pasa por un tratamiento termoquímico para el secado y la purificación. El objetivo es eliminar de su estructura elementos indeseables como tales como hidroxilos (OH) y metales de transición (hierro, cromo, níquel, etc.) que ocasionan pérdida en la potencia de la señal.

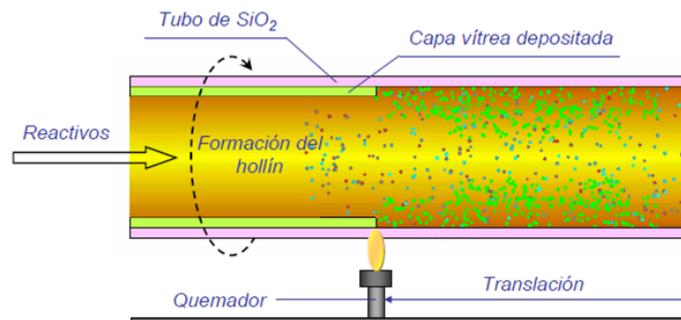
Posteriormente, el material pasa por un nuevo tratamiento térmico en un horno de consolidación de alta temperatura y atmósfera controlada, para volverlo totalmente transparente y libre de microampollas, imperfecciones que perjudicarían el perfecto funcionamiento de la fibra óptica.

Por último, el vidrio transparente se ensancha y es sometido a una deposición externa de nanopartículas de sílice para la formación de la cubierta, responsable de la protección mecánica del núcleo por donde transita la luz. A partir de ese punto, la fibra de sílice nanoestructurada sufre una serie de ensanchamientos y nuevas deposiciones hasta que el núcleo y la capa externa alcanzan los diámetros esperados.

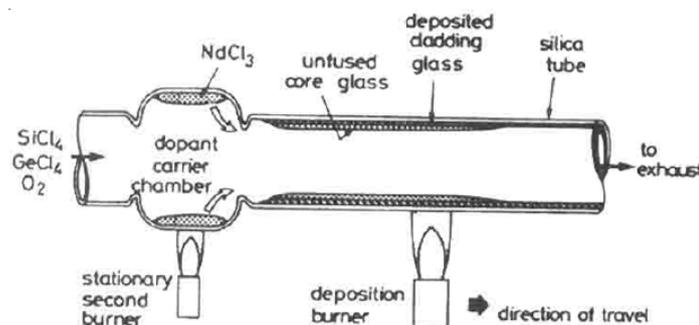
3.1.1.2c. Deposición de Vapor Químico modificado (MCVD)

Este método se realiza en dos etapas: en la primera, se hace rotar un tubo de vidrio puro alrededor de su eje longitudinal en un torno u otro dispositivo adecuado al tiempo que se calienta una estrecha zona del mismo desde el exterior por medio de un quemador de gas *defonante* que se desplaza a lo largo del tubo.

A través del interior del tubo se hace pasar O_2 y los elementos dopantes en forma de halogenuros gaseosos ($SiCl_4$, $GeCl_4$, PCl_3). A diferencia de los métodos OVD y VAD, la deposición de los elementos dopantes se produce en el interior del tubo por descomposición de los halogenuros, produciendo la deposición de numerosas y delgadas capas, en un proceso llamado vitrificación. La deposición puede controlarse para conseguir el perfil de índices de refracción requerido. El propio tubo constituye la sección externa del vidrio del recubrimiento y las capas que se depositan en su interior conforman la sección interna de la fibra, es decir, el núcleo. Cada capa de vidrio se forma con la siguiente secuencia: a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ y dentro de la zona de calentamiento se forman partículas finas que se depositan sobre la cara interior del tubo. Al desplazar el quemador en la dirección del flujo, las partículas se funden para formar una capa de vidrio delgada y transparente. Una vez completada la deposición de las capas necesarias se pasa a la segunda etapa del método MCVD que consiste en calentar el tubo por secciones longitudinales hasta aproximadamente $2000\text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera se produce el colapso del tubo para formar la varilla. Toda vez que los gases que reaccionan en el interior del tubo se mantienen libres de H_2 , este método no requiere procesos especiales de secado, ya que el gas utilizado para el calentamiento, que en general contiene una proporción de H_2 , solo actúa sobre el exterior del tubo.



Las especies de partida, al estado vapor, se hacen pasar por un tubo de vidrio en rotación. Se descomponen y los elementos dopantes se depositan en la parte interna del tubo. Un quemador móvil enfoca la zona de material depositado y funde la sílice dopada. La preforma se obtiene por depósitos sucesivos, empezando primero con la *cladding* y siguiendo por el núcleo. Variando la composición de los dopantes se alcanzan los índices refractivos deseados. Cuando la deposición se completa, el tubo es colapsado a $2000\text{ }^\circ\text{C}$ dentro de una preforma de sílice de alta pureza con un núcleo de composición diferente. La preforma es entonces colocada en un horno para el estirado.



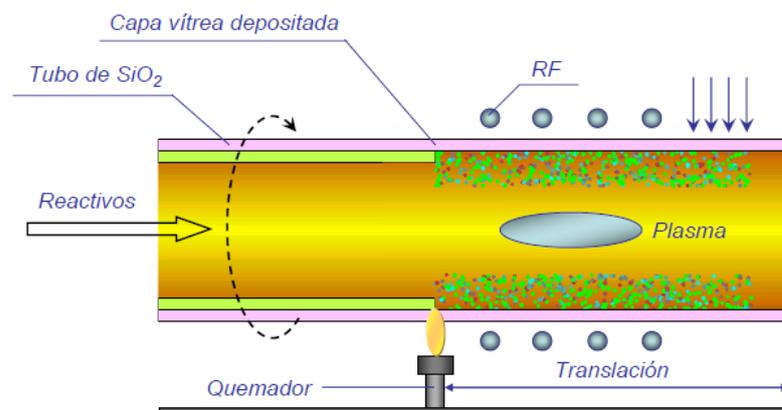
Dispositivo experimental para la fabricación por MCVD de fibras monomodo dopadas con elementos lantánidos (neodimio o erbio, principalmente) [13].



Equipamiento para MCVD en las instalaciones de Fibercore (Cambridge, UK)

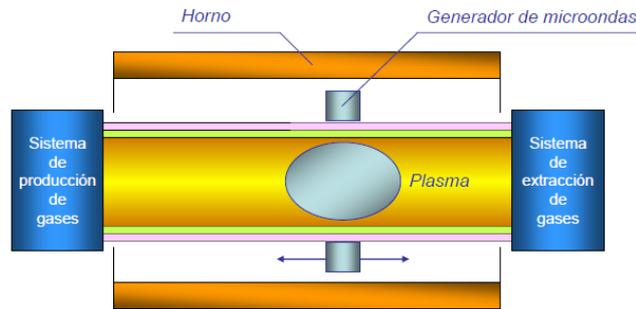
3.2.1.2d. Deposición de Vapor Químico Modificado reforzado con plasma (**PMCV**D)

En este método las preformas se producen por el mismo procedimiento que en el caso del método MCVD. La diferencia radica en la técnica empleada para la reacción. Por medio de la excitación de un gas con ayuda de radiofrecuencias o microondas, se obtiene un plasma. El gas es ionizado y la reunificación de cargas da lugar a liberación de calor que se utiliza para fundir materiales de elevado punto de fusión. Así, en el proceso PMCV, los compuestos halogenados son descompuestos con ayuda de un plasma de baja presión y luego, tras reacción con oxígeno, dan lugar a SiO_2 dopado. Las partículas formadas en este proceso precipitan directamente a temperaturas del orden de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, formando una capa de vidrio. Dado que a la llama de plasma se le imprime un rápido movimiento de vaivén a lo largo del tubo, es posible producir más de 1000 capas delgadas, lo cual permite incrementar la exactitud del perfil de índices de refracción [11].

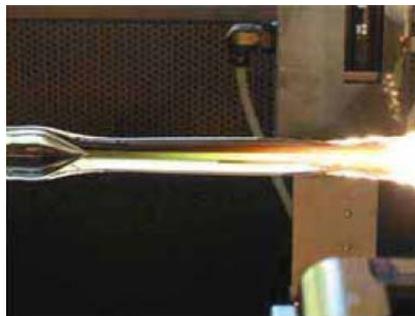


La deposición de vapor químico modificada con reforzamiento de plasma conduce a temperaturas con las que se consiguen vapores ionizados y velocidades de deposición muy altas. Esta técnica puede usarse para fabricar fibras muy largas (50 km).

En este método puede sustituirse el generador de radiofrecuencias (RF) por uno de microondas. Así se consigue una generación directa de la capa vítrea.



Deposición de vapor químico usando generador de microondas.



Colapso de una preforma dopada con erbio

Comparaciones entre los procesos VAD y MCVD:

A nivel mundial, la mayor parte de los fabricantes de fibra óptica utilizan la tecnología MCVD, desarrollada por los Laboratorios Bell, de Estados Unidos, hace más de 30 años. Sin embargo, son también muchos los fabricantes (principalmente, de Extremo Oriente y Brasil) que siguen la tecnología VAD, desarrollada en Japón. Esta segunda tecnología, a diferencia del proceso MCVD, no requiere la importación de tubos de silicio (monopolizada por Estados Unidos) y utiliza como materia prima un subproducto del silicio que es diez veces más barato que el empleado con la metodología MCVD.

Otra importante ventaja comparativa de la tecnología del sistema VAD es que la fibra óptica de nueva generación, capaz de transmitir la luz hasta distancias mucho más largas, sólo se puede elaborar mediante este proceso, que corrige un efecto indeseado que atenúa la señal luminosa, (fenómeno de dispersión Rayleigh), y que la tecnología MCVD no logra.

Comparativa de los distintos métodos de fabricación

Proceso	OVD	MCVD	PMCVD	PCVD	VAD
Tasa de deposición (g/m)	4.2	>1.3	6	2	4.5
Eficiencia (%)	50	50	50-90	80-100	70
Atenuación en multimodo a 1.3 μm	0.52	0.40	0.70	0.5	0.41
Atenuación en multimodo a 1.5 μm	0.30	0.29	0.50	<0.50	0.25
Atenuación en monomodo a 1.3 μm	0.27	0.30	0.55	0.38	0.31
Atenuación en monomodo a 1.5 μm	0.16	0.16	0.25	0.20	0.17

3.2.2. Estirado de la preforma y devanado en carrete

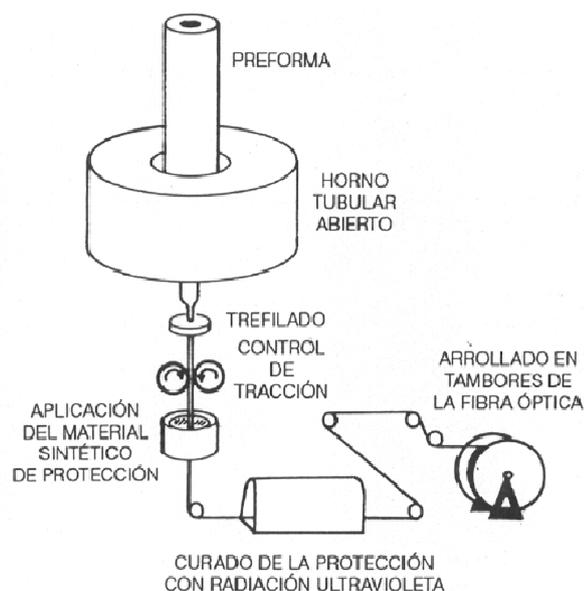
La preforma debe ser estirada para llevarse a las dimensiones normalizadas de las fibras ópticas. Por ejemplo, de una preforma de 1 m se pueden estirar varios km de fibra óptica del tipo 9/125. El esquema del proceso de estirado se muestra en la figura siguiente y consiste en las siguientes etapas: centrado en el horno de calentamiento, control de diámetro, colocación del recubrimiento primario, horno de secado, *capstan* y enrollado.

Se comienza colocando la **preforma** en la parte superior de la máquina de **estirado**, se centra dentro del horno y se eleva la temperatura de este para reducir la viscosidad hasta un valor donde por acción de la gravedad pueda fluir un hilo de fibra óptica.

El horno puede ser de **grafito o zirconio**. El horno de grafito requiere estar inmerso en un flujo de gas inerte (N_2 o He/Ar) para evitar la migración de contaminantes; es enfriado en un cuerpo de agua y controlada la temperatura mediante un pirómetro. El tiempo de vida medio es entre 1500 y 2000 h y funciona a 30 KVA. Para un mejor control se recurre al **horno de inducción de zirconio** (introducido en 1977 para evitar el uso de gas inerte) que trabaja entre 150 y 400 kHz. En todos los casos se procurará un flujo laminar ascendente a lo largo de la fibra óptica y la preforma en calentamiento para impedir turbulencias térmicas que se traducen en variaciones del diámetro de la fibra óptica.

El medidor de diámetro controla el posicionador x-y de la preforma y la velocidad de estirado del *capstan* a partir de un sistema de control por ordenador. Puesto que la resolución del instrumento debe ser superior a $1 \mu m$ y de rápida lectura, se recurre a medidores láser.

Posteriormente se coloca un **recubrimiento primario** de acrilato de $250 \mu m$ de diámetro nominal y 10% de tolerancia para proteger la superficie de la fibra del ataque de las especies reactivas OH. Los radicales oxidrilos producen la oxidación de la superficie de la fibra óptica, rompiendo los enlaces Si-O-Si y formando grupos silanol Si-OH. Este proceso produce microfracturas en la superficie con lo que incrementa la posibilidad de fractura de la fibra óptica. El material sintético (**acrilato** curado con UV o incluso silicona) se coloca por extrusión en un embudo en condiciones que permitan que la fibra óptica permanezca centrada. Una fibra óptica sin este recubrimiento se convierte en frágil y quebradiza en solo unas horas.



Estirado de la preforma

Posteriormente, por medio de un láser, se mide el diámetro del recubrimiento y la concentricidad de éste con la fibra óptica, observando el diagrama de interferencia en una pantalla. El material es **secado o curado** mediante rayos UV con longitud λ de 240 a 400 nm.

Por último, la fibra óptica se recoge en una bobina mediante un *capstan* de estirado que trabaja a una velocidad entre 15 y 300 m/min.

3.2.3. Pruebas y mediciones

Seguidamente al estirado, la fibra pasa a la etapa de pruebas y medidas en la cual se verifican todos los parámetros ópticos y geométricos. Existen tres tipos de pruebas: mecánicas, ópticas, y geométricas.

Primero: se realiza la prueba de "*screen test*" o "*proof test*" que consiste en ejercer una tracción sobre todo el largo de la fibra óptica de forma que se crean y propagan todas las microfracturas posibles en la superficie asegurando que se soportará una fuerza de tracción igual a la de prueba sin inconvenientes. La fibra óptica en estas condiciones tiene una carga de rotura superior a la del acero (5000 contra 3000 MN/mm²). Un modelo de comportamiento creado por Mitsunaya [14] permite calcular el tiempo de vida de la fibra óptica en base a los resultados de la prueba de *proof test*. Para fibras convencionales se encuentran que se tienen $7,5 \times 10^{-5}$ roturas espontáneas en 30 años de vida de un cable por cada 2 km de longitud.

Segundo: A fin de evitar defectos puntuales o anomalías a lo largo de la longitud de la fibra, ésta es ensayada mediante un reflectómetro óptico para una serie de parámetros ópticos que dependen de la longitud de onda: atenuación, ancho de banda, apertura numérica y dispersión cromática.

Tercero: las fibras multimodo y monomodo son ensayadas en sus parámetros geométricos, los cuales incluyen: diámetro del *cladding*, no circularidad del *cladding*, cubierta del diámetro exterior, no circularidad del diámetro exterior, error de concentricidad del *cladding* y del núcleo, y diámetro del núcleo. La comprobación medioambiental y mecánica también se realiza periódicamente para asegurar que la fibra mantenga su integridad óptica y mecánica. Estas pruebas incluyen la fuerza de tensión y operación en rangos de temperatura, dependencia de la atenuación con la temperatura, dependencia de la temperatura y humedad, y su influencia en el envejecimiento.

4. NUEVOS MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE EDFAs Y YEDFAs

4.1. Problemas que afectan a los materiales para fabricación de EDFAs

Todos los amplificadores que operan en las ventanas de telecomunicaciones comparten la necesidad de combatir dos problemas: la presencia de iones hidroxilo (OH-) y las interacciones *pairwise* entre los iones erbio, designadas usualmente como *agregación* o *clustering*.

Minimización de los OH-

Humbach *et al.* [15] proporcionaron en 1996 una revisión de las posiciones relativas e intensidades de varios modos vibracionales, sobretonos y bandas de combinación OH- en sílice fundida. Las asignaciones de bandas en otros materiales huésped han sido realizadas por analogía con las frecuencias vistas en sílice. El modo de mayor importancia es el primer sobretono del modo de tensión fundamental del enlace O-H, generalmente designado como $2\nu_3$. Este modo aparece entre 2.7 y 3.2 μm en vidrios óxido, dependiendo del catión específico al que el O-H esté unido. Dos veces esta energía (la mitad de la longitud de onda) corresponde a una absorción entre 1350 y 1600 nm, justo en el corazón de las bandas de telecomunicaciones para amplificación de bandas S-, C- y L-. Humbach *et al.* [15] han informado que el coeficiente de extinción de $2\nu_3$ es aproximadamente $0.0062 \times \nu_3$ en sílice fundida.

La situación resulta adicionalmente complicada por la captura de agua durante el proceso de fabricación de la fibra, resultando en una pérdida persistente (no eliminable con cloro) de magnitud variable. Por consiguiente, la identificación de procesos que controlan el agua durante la fabricación del vidrio y de la fibra constituye un foco de atención a la hora de desarrollar nuevos materiales.

Adicionalmente, el agua en las fibras ópticas puede tener un impacto que excede el implicado por pérdida pasiva, debido a la transferencia no radiativa de energía desde los iones erbio en sus estados excitados a los grupos hidroxilo cercanos. Esto excita los modos vibracionales *high-lying* de los iones hidroxilo, y en la relajación irradian la energía como calor en vez de como luz útil. Una revisión de los estudios que han considerado este efecto ha sido realizada por Houde-Walter *et al.* [16].

En relación a los materiales matriz, los EDFA fabricados con vidrio fluoruro constituyen un caso especial. Dado que los vidrios fluoruro se obtienen por fusión en atmósferas inertes y de bajo contenido en agua, sus contenidos en OH- son más bajos que los vidrios óxido incluso para materiales de partida con niveles de agua comparables. Más aún, los vidrios fluoruro para amplificadores y láseres son ricos en circonio, hafnio, indio, galio o aluminio, y los modos de tensión ν_3 asociados con OH- unidos a estos elementos se encuentran a longitudes de onda más largas que en los huéspedes óxido mencionados anteriormente. Por consiguiente, vidrios fluoruros de preparación cuidadosa exhiben absorciones débiles $2\nu_3$ al final de las longitudes de onda de la banda de telecomunicaciones y de este modo, los OH- en vidrios fluoruro tienden a constituir un problema menos significativo que en síntesis de vidrios óxido.

En relación a los materiales dopantes de la fibra óptica y, en concreto, a la utilización de complejos de erbio o iterbio en vez de sales sencillas de estos iones, parece más recomendable la utilización de los primeros en vez de las segundas por la gran tendencia de estas a saturar las posibilidades de coordinación del ión central con especies OH y H₂O (como demostraremos en la parte experimental del trabajo).

Nuestra propuesta para la minimización de OH en EDFAs se concreta en la utilización de fibra óptica a base de vidrios o plásticos fluoruro, como matriz, y complejos de erbio e iterbio como dopantes.

Minimización de la agregación iónica (clustering)

Agregación (o clustering) y formación de pares iónicos son términos generales y no particularmente adecuados para describir la transferencia de energía entre elementos de las tierras raras en posiciones adyacentes. En alguna medida, la transferencia de energía siempre puede producirse, dado que la luz puede viajar entre los elementos de las tierras raras antes de experimentar un cambio en el estado electrónico. Sin embargo, cuando dos iones de elementos lantánidos se encuentran suficientemente juntos, la interacción aparece gobernada por interacciones dipolo-dipolo fuertes y la probabilidad de transferencia de energía resulta muy alta. En términos sencillos: el proceso de transferencia de energía convierte fotones de bombeo en luz emitida a longitudes de onda inaprovechables; o relajación de estados excitados mediada por fonones, en calor.

Muchos estudios han evaluado los efectos de agregación sobre la ganancia y eficiencia de la conversión de energía en una amplia variedad de materiales para láseres y amplificadores incluyendo la mayor parte de los elementos de las tierras raras. Esto ha sido particularmente cierto para dispositivos basados en erbio, objeto de amplio I+D.

La proximidad entre los iones erbio da lugar a fenómenos de *upconversion* homogénea y agregación (*clustering*). La *upconversion* tiene lugar cuando muchos átomos de erbio apretados son sometidos a una potencia de bombeo alta y se concreta en pérdidas de energía que varían cuadráticamente con la potencia de bombeo. El *clustering* se produce cuando, por efecto de la contigüidad de dos o más átomos de erbio, se produce una dependencia no cuadrática de la velocidad de *upconversion* sobre la potencia de bombeo, con consecuencias de “penalización” de bombeo que pueden aparecer como desproporcionadamente grandes dado el relativamente pequeño número de iones participantes en el proceso.

Un modo de controlar la *upconversion* homogénea es disminuyendo la concentración de iones participantes. La *upconversion* debida a *clustering* puede aparecer por el modo en que se procesa el vidrio o la fibra ó por una determinada esteoquímica de los iones lantánidos en el huésped. La primera puede ser controlada por cambios en el proceso dirigidos a conseguir una distribución inicial más uniforme de los iones lantánido en el huésped. La segunda es una propiedad intrínseca del material huésped o matriz que supone un límite crítico a la cantidad de iones lantánido que pueden ser incorporados antes de que se produzca unas pérdidas excesivas debidas a *clustering*. Un modo de obviar este segundo inconveniente es a través de la utilización, como materiales dopantes, de compuestos de coordinación de lantánidos, en vez de sales sencillas: la presencia de ligandos *separa* eficazmente los iones lantánidos y *diluye* la concentración de los mismos respecto a las sales sencillas.

4.2. Soluciones posibles

Para evitar las interacciones indeseadas por apareamiento de iones lantánidos dentro del amplio cuerpo del sustrato, se hace necesario restringir su presencia sólo a las capas superficiales poco profundas (las más externas), haciendo del dopado localizado un fenómeno altamente deseable. En un intento de conseguir este objetivo, hemos explorado el efecto de introducir iones Er^{3+} e Yb^{3+} a partir de complejos en capas superficiales delgadas de sustratos vítreos.

Un modo de abordaje experimental puede ser el cebado (*soaking*) con soluciones de compuestos de coordinación de erbio (o iterbio) en vidrios de sílice porosos, seguido de templado (*annealing*) para descomponer los complejos y sinterizar (*sinter*) el material vítreo poroso. Con objeto de conseguir una distribución homogénea de iones erbio (o iterbio) en la matriz vítrea resulta ventajoso utilizar grandes moléculas de complejos de erbio (o iterbio) que se extiendan en micro o nano poros del vidrio localizados regularmente. Los complejos de Er^{3+} e Yb^{3+} a utilizar deben cumplir los siguientes criterios: (a) tener ligandos grandes (para bajar o incluso evitar el riesgo de la agregación iónica (*clustering*) con el número de ligandos donores oxígeno mantenido lo más bajo posible (para evitar la presencia de los grupos OH, que debieran acortar algunas de las vidas de los estados excitados del Er^{3+} (o Yb^{3+}) y (b) permitir que la síntesis se realicen en medios no acuosos (por la misma razón anterior). Más aún, los complejos deberían ser descompuestos por calentamiento sin dejar residuo indeseado alguno.

Otro modo de abordaje experimental es utilizar, en vez de fibra de sílice, vidrios silicatados tipo ZBLAN con ventajas e inconvenientes a ponderar. Los ZBLAN son un tipo de vidrio fluorozirconato que si bien exhiben menor fuerza tensora, menor estabilidad térmica y menor resistencia a la corrosión que los vidrios de sílice, poseen un índice refractivo y una susceptibilidad para transmitir en el IR mejor que la mayor parte de los vidrios tradicionales. Aunque poseen poca resistencia al agua (o a la humedad), durante la fusión se auto-secan (*self-dry*) y los grupos OH en la red vítrea reaccionan con fluoruros (del vidrio o del dopante) volatilizándose como fluoruro de hidrógeno. Desgraciadamente, la fibra de fluoruro, en presencia de la gravedad –tal como se indicó previamente- sufre un proceso conocido como dilución de corte: el fundido se vuelve más fluido y termina formando vidrios superficiales

Teóricamente, el Er^{3+} en fibra de sílice es idóneo para tercera ventana mientras las mezclas de Er^{3+} e Yb^{3+} en fibra de ZBLAN lo son para segunda y primera ventanas.

El tercer modo de abordaje experimental es la utilización de fibra óptica plástica perfluorada que, con la sustitución en polímeros alifáticos de átomos de hidrógeno por átomos de flúor, permite obviar las altas pérdidas de absorción debidas a la tensión carbono-nitrógeno, con la consecución de bajas atenuaciones a 1300 nm.

La aportación de nuevos materiales electroluminiscentes para su aplicación en EDFAs es, precisamente, el objetivo del presente Proyecto. Este objetivo se ha concretado en los siguientes objetivos parciales: (a) caracterizar la estructura y las propiedades térmicas, espectroscópicas y fotoluminiscentes de nuevos complejos de erbio e iterbio emisores en el rojo e IR cercano, como materiales dopantes; (b) examinar las posibilidades de introducción de iones Er^{3+} e Yb^{3+} dentro de las capas finas superficiales de vidrios de sílice porosos y en concreto, ensayar el método basado en el *cebado* con soluciones de complejos de Er^{3+} e Yb^{3+} y (c) explorar las posibilidades de vidrios silicatados ZBLAN y materiales plásticos perfluorados para albergar los nuevos materiales dopantes.

Parte experimental:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE ERBIO E YTERBIO COMO DOPANTES DE SUSTRATOS VÍTREOS

5. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE ERBIO E YTERBIO COMO DOPANTES

5.1. Método de síntesis

La preparación de los nuevos complejos luminiscentes utiliza como especies de partida una sal comercial de erbio (III) o iterbio(III) (deseablemente, nitrato), un ligando β -dicetonato (preferiblemente, fluorado) y un ligando N,N-donor (como batofenantrolina, 5-nitro-1,10-fenantrolina, bipyridina u otros análogos). Se averigua el peso molecular de cada una de estas especies químicas y se pesan cantidades de las mismas para ser mezcladas en proporciones molares 1:3:1, respectivamente. Los tres productos de partida se disuelven separadamente en metanol (disolvente preferente) y subsidiariamente, en acetonitrilo o cloroformo. Se procede a la mezcla de las tres soluciones, con agitación, y a la solución resultante se añade metóxido de sodio, gota a gota, hasta completar una cantidad que resulte equimolar con las anteriores. La adición de metóxido sódico suele acompañarse de la formación de un gel. El objetivo de la adición de metóxido sódico es secuestrar el ión nitrato de la primera esfera de coordinación del ión metálico y permitir el acceso de los grupos funcionales de los ligandos bidentados β -dicetonato y N,N-donor, en una reacción de sustitución que no suele ser rápida. Para activar la reacción resulta preciso mantener la mezcla en agitación durante todo un día ó alternativamente, calentar con microondas a temperatura moderada (30°C) una noche o aplicar ultrasonidos también durante varias horas. Una vez dada por concluida la reacción, se pasa la muestra a un frigorífico entre 0 y 4°C y se espera la cristalización. Los primeros gérmenes de nucleación empiezan a aparecer en las paredes del recipiente donde se encuentran las aguas madres en tan solo unas horas para terminar proporcionando un rendimiento aceptable en monocristales al cabo de uno o dos días. Si durante la estancia en el frigorífico se observa, en el seno de las aguas madres, la permanencia de un gel o la formación de un precipitado no cristalino de alguno de los reactivos o del nitrato de sodio, es preciso cambiar de disolvente y pasar de metanol a cloroformo o acetonitrilo.

$\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$ [*acac* = acetilacetato; *bath* = batofenantrolina o 4,7-difenil-1,10-fenantrolina] ha sido obtenido mezclando cantidades equimoleculares de $\text{Er}(\text{acac})_3$ y *bath* en un pequeño volumen de metanol (acetonitrilo o cloroformo). Después de lenta evaporación del disolvente a temperatura ambiente, se han obtenido cristales con la composición mencionada.

$\text{Er}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ e $\text{Yb}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ [*dfhd* = decafluoro-2,4-heptanodionato; *NO}_2\text{-phen}* = 5-nitro-1,10-fenantrolina] han sido sintetizados por reacción entre nitrato de erbio(III), *dfhd*, *NO}_2\text{-phen}* y metóxido sódico (o en su defecto, hidróxido sódico), en metanol (o acetonitrilo seco).

$[\text{Er}(\text{NO}_3)_4]^-[\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_4]^-[\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ han sido obtenidos como subproductos de la anterior reacción cuando se utilizó, inapropiadamente, un exceso de hidróxido sódico.

$\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (triflato de erbio) ha sido obtenido por cristalización en agua del compuesto anhidro, obtenido este comercialmente de Sigma Aldrich.

Todos los reactivos de partida y disolventes han sido de calidad analítica y adquiridos a Sigma Aldrich.

5.2. Metodología para la elucidación estructural por difracción de rayos X

Se comienza examinando una muestra de los cristales obtenidos para los nuevos compuestos y seleccionando aquellos que por su pequeño tamaño, perfección de aspecto y ausencia de maclas, pueden ser candidatos para ser montados en el difractómetro y proceder a descubrir su estructura. Esta última precisión es importante porque, aunque hayamos previsto la estructura *core* de un complejo antes de haber desarrollado su síntesis, es casi imposible predecir su empaquetamiento, pues son muchas las posibilidades de organización de los átomos en la cristalización del material. Una estructura es siempre, en mayor o menor medida, un descubrimiento. De hecho, en el curso de la elucidación estructural de los nuevos complejos se han obtenido compuestos no previstos producto de síntesis incompletas.

Para la determinación estructural de los nuevos compuestos hemos utilizado cristales de dimensiones del orden de la décima de milímetro (por ejemplo, 0,39x0,34x0,16 mm). Los registros han sido realizados a diferentes temperaturas (normalmente, a 293(2) K). Como equipamiento instrumental hemos utilizado un moderno difractómetro de 4 círculos Enraf-Nonius CAD4, equipado con un detector CCD 4K, propiedad del CEMDRX (*Centro de Estudos de Materiais por Difraccção de Raios-X*) de la Universidad de Coimbra. Para los registros, hemos hecho uso de la radiación MoK α ($\lambda=0.71073$ Å). Los parámetros de la celda unidad han sido determinados por refinamiento por mínimos cuadrados de los ángulos del difractómetro ($8.7^\circ < \theta < 13.72^\circ$) para 24 reflexiones automáticamente centradas.

Los datos se procesaron utilizando PLATON y se aplicó una corrección de absorción (*psi scan*), dando lugar a factores de transmisión en el rango 0.869 a 0.944. Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y de polarización. Se utilizaron reflexiones con $2\theta \leq 50^\circ$ para la resolución y refinamiento de la estructura.

Todos los cálculos de computación han sido realizados con un ordenador PC-568 en Linux. El número de reflexiones medidas, recogidas/únicas y observadas han sido, en todos los casos, de 3800, 3600 y 2800, respectivamente ($R_{int} \frac{1}{4} 2.52$). La estructura ha sido resuelta por métodos directos utilizando un SHELXS97; y después, refinada en F^2 (ajuste de parámetros para una mayor concordancia de los factores de estructura observados y calculados) por el método de matriz completa de mínimos cuadrados, utilizando el programa SHELXL97. Todos los átomos diferentes al hidrógeno (a excepción de los pertenecientes a grupos carboxílicos) han sido refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se colocan en posiciones idealizadas y se tratan con la opción modelo "riding" de SHELXL97: los átomos de hidrógeno son inducidos a moverse (*constrained to ride*) sobre los respectivos átomos de referencia con un desplazamiento isotrópico paramétrico múltiple del átomo de referencia, por defecto. La última iteración de mínimos cuadrados convergió con $R=0.034$ y $wR=0.006$.



Difractómetro Enraf-Nonius CAD4

5.3. Metodología para la caracterización de propiedades espectroscópicas

Espectros de emisión Raman

Los espectros de emisión Raman han sido adquiridos con un espectrofotómetro FT-Raman Bruker FRA106 equipado con un detector criogénico de Ge con un láser Nd:YAG de excitación (1064 nm), en configuración retrodispersada (*backscattering*) con una fuente láser de 250 mW. (La luz retrodispersada se filtra espectralmente y se convierte en señales eléctricas en los canales de medición por medio de fotodetectores, se amplifica y se procesa electrónicamente). El módulo FRA106 unido a un espectrofotómetro Jobin-Yvon proporciona las medidas espectroscópicas Raman.

La fuente de excitación, como se ha dicho, es un láser Nd-YAG (1064 nm). El compartimiento de muestra está equipado con una fuente de referencia y toda la óptica necesaria para recoger la radiación dispersada a 90° y a 180°. El interferómetro consta de un desdoblador de haz de CaF₂. Como detector se usa un diodo de Ge pre-enfriado en nitrógeno líquido. La región cubierta por el instrumento es 50-3500 cm⁻¹.



Equipo de espectroscopía de emisión Raman

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR

Es una técnica que mide la absorción de luz infrarroja a diferentes longitudes de onda por compuestos y materiales. Sirve para identificar componentes moleculares específicos. En el modo ATR (reflectancia total atenuada) el método se hace más sensible a superficies con una profundidad de sonda de varios μm .

Como instrumentación hemos utilizado un espectrofotómetro IR de transformada de Fourier BRUKER IFS 66 equipado con fuentes IR y de luz blanca, divisores de haz de KBr, cuarzo y substrato sólido, y detector DLaTGS. Las distintas combinaciones de estos elementos permiten realizar registros en el IR lejano, medio y cercano/visible, abarcando un rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ con una resolución de 1 cm⁻¹.



Espectrofotómetro ATR-FTIR

5.4. Metodología para la caracterización de propiedades térmicas

El **análisis termogravimétrico (TGA)** es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen, sin embargo, cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico. Los registros realizados para este estudio los hemos realizado con un Analizador modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e/SF/1100 que opera en el intervalo 25 - 1100°C con una sensibilidad de 0,1 µg.



Analizador modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e/SF/1100

La **Calorimetría de barrido diferencial (DSC)** es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como función de la temperatura. El principio básico subyacente es que, cuando la muestra sufre una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura, dependiendo de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre muestra y referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.



Equipo DSC TA Instruments modelo Q100 v9.0

Curvas DSC. Son curvas de flujo calorífico *versus* temperatura. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada y aplicando la ecuación $\Delta H = KA$ donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A , el área bajo la curva. Para las investigaciones del presente proyecto hemos utilizado un DSC Q100 v9.0 Build 275 que opera entre -180°C y 725 °C. Asimismo dispone de dos sistemas de enfriamiento para trabajar a temperatura subambiente: RCS y LNCS

5.5. Metodología para la caracterización de propiedades fotoluminiscentes

Espectros de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) es la emisión de luz subsiguiente a la absorción previa de una radiación. Los espectros de PL han sido registrados con un espectrofluorómetro Jobin Yvon Fluorolog 3 equipado con un detector InGaAs (enfriado con nitrógeno líquido y con intervalo de operación 0.8 - 1.6 micron) y una lámpara xenón de 450 W, tras excitación a 350 nm. Los espectros han sido adquiridos en el intervalo 850 – 1600 nm con un tiempo de integración de 1 s a etapas de 1 nm. Las muestras 1-4 y la muestra 6 han sido analizadas directamente al estado de polvo, mientras a muestra 5 ha sido previamente disuelta en D₂O y analizada en una cubeta QS de 1 cm. Debido a las relativamente bajas intensidades de emisión de las muestras, se ha utilizado un paso de banda de 14 nm tanto en la excitación como en la emisión.

Con objeto de evidenciar el efecto de sensibilización del ligando en los complejos estudiados, también se han recogido los espectros de emisión tras excitación directa de la transición hipersensible del Er³⁺ próxima a 522 nm



Espectrofluorómetro FluoroLog®-3

El espectrofluorómetro FluoroLog®-3 es un sistema modular de fluorescencia idóneo para las investigaciones realizadas pues es capaz de llevar a cabo, con una elevada sensibilidad y flexibilidad, análisis tanto en las regiones ultravioleta y visible del espectro de fluorescencia como en el IR lejano. Entre sus características destacadas se cuenta su extrema sensibilidad (el más sensible del mercado) y su capacidad de detectar fluoresceína a concentraciones 50-femtomolares. Aparte, el sistema es controlable a través de un PC.

5.6. Ensayos de introducción de iones erbio (e iterbio) en las capas superficiales de los sustratos vítreos:

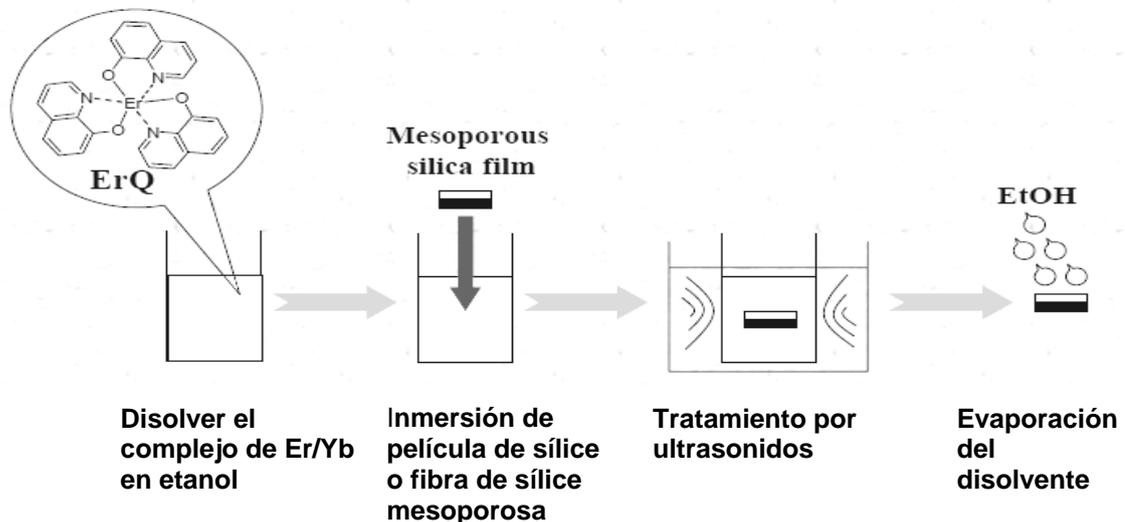
5.6.1. Ensayo del método basado en la impregnación de vidrios mesoporosos con soluciones de complejos de erbio (e iterbio)

Ha sido diseñado a partir de las descripciones publicadas por Sofer *et al.* [17] y Tresnakova *et al.* [18]:

Fabricación de sílice mesoporosa. Se comienza mezclando tetraetilortosilicato (TEOS) [ó tetrametilortosilicato (TMOS)] y ácido clorhídrico y agitando durante 1 hora. Después, se adiciona metanol y se agita 1 hora más. Se añade cloruro de n-cetiltrimetilamonio [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3$] Cl (CTMACl) y se sigue agitando durante 24 h. Se filtra y se realiza un sol-gel *spin-coating*, si se quiere obtener una película o se procede al hilado si se quiere obtener una fibra. Se procede al secado según la secuencia: 60, 130 y 200 °C. Finalmente, se lleva a 400°C 12 h en aire.

Consecución alternativa de otros vidrios mesoporosos. Puede realizarse comercialmente a través de la adquisición de obleas de vidrio poroso SIMAX (Kavalier glass, República Checa), de 3 mm de espesor, obleas ZBLAN, etc.

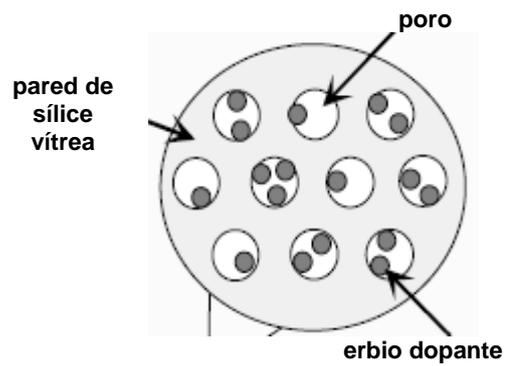
Incorporación de los complejos de Er o Yb. Se realiza por impregnación a partir de una solución del complejo de Er o Yb en metanol o etanol (entre $1,5 \times 10^{-3}$ y $1,5 \times 10^{-2}$ M), tomando 10 mL de esa solución y sumergiendo en ella la película, oblea o fibra de vidrio mesoporoso. Después, se aplica un tratamiento con ultrasonidos. Se procede a extraer del recipiente la fibra o película impregnada y se elimina el exceso de alcohol haciendo pasar una corriente de nitrógeno.



Seguidamente, las muestras se tratan gradualmente por recocido. En este momento, se ha de disponer de la información de los registros de análisis térmico. El recocido siempre ha de comenzar a temperatura inferior a las de descomposición de cada complejo. Toda vez que las descomposiciones de los complejos no son procesos sencillos y cursan a través de la formación de varios productos intermedarios, el recocido ha de comenzar a temperatura ligeramente por debajo de la correspondiente a la formación del primer producto intermedario.

Si se quiere alcanzar el sinterizado, el recocido debería continuar hasta por encima de 1000 °C pero a estas temperaturas, evidentemente, los complejos de erbio o iterbio han descompuesto a sus correspondientes óxidos y oxifluoruros.

Una observación clave para conseguir un buen recocido es llevarlo a cabo lentamente. Si el recocido de las muestras impregnadas se realiza de modo rápido, los volátiles de la descomposición resultan atrapados en las muestras en forma de burbujas que ya no desaparecen por ningún procedimiento. Por consiguiente, es preciso insistir en la conveniencia de recocer etapa por etapa.



6. RESULTADOS

Como resultados obtenidos podemos destacar: 1, la síntesis y elucidación estructural por difracción de rayos X de seis nuevos complejos de erbio e yterbio con ligandos mixtos dicetonatos fluorados y polipiridilo en su esfera de coordinación; 2, la caracterización espectroscópica (por ATR-FTIR) y térmica (por DSC) de los nuevos compuestos; 3, la caracterización fotoluminiscente de los nuevos materiales dopantes sobre las capas superficiales de películas y fibras ópticas de diferente naturaleza.

6.1. Estructuras de los nuevos complejos

6.1.1. Estructura de un nuevo complejo de erbio con ligandos no fluorados: *Er(acac)₃bath* ó *tris(acetilacetonato)(batofenantrolina)erbio(III)* (complejo 1 o muestra 1)

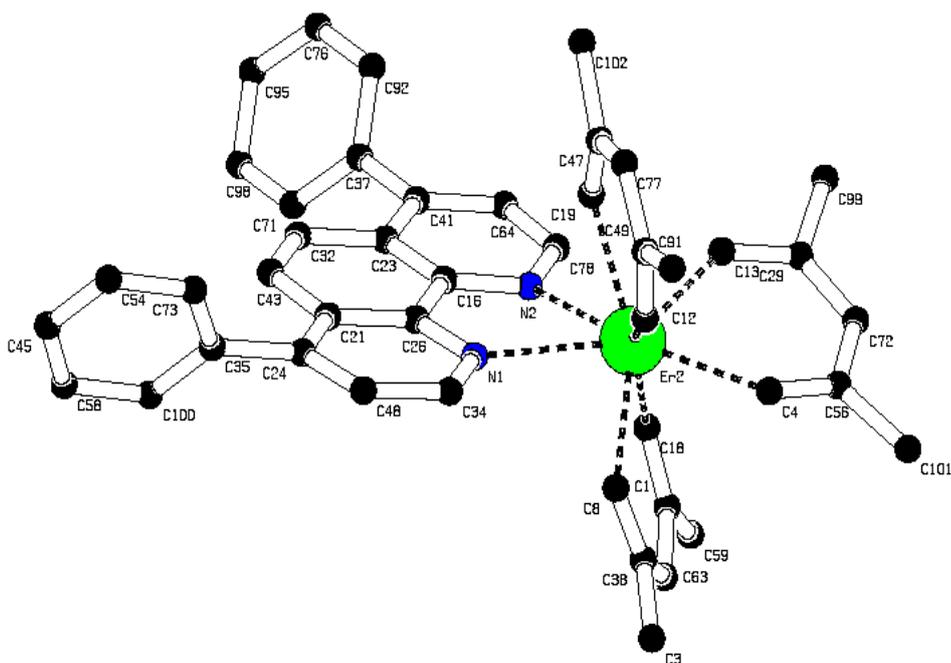
Grupo espacial: *P-1*

Parámetros de red:

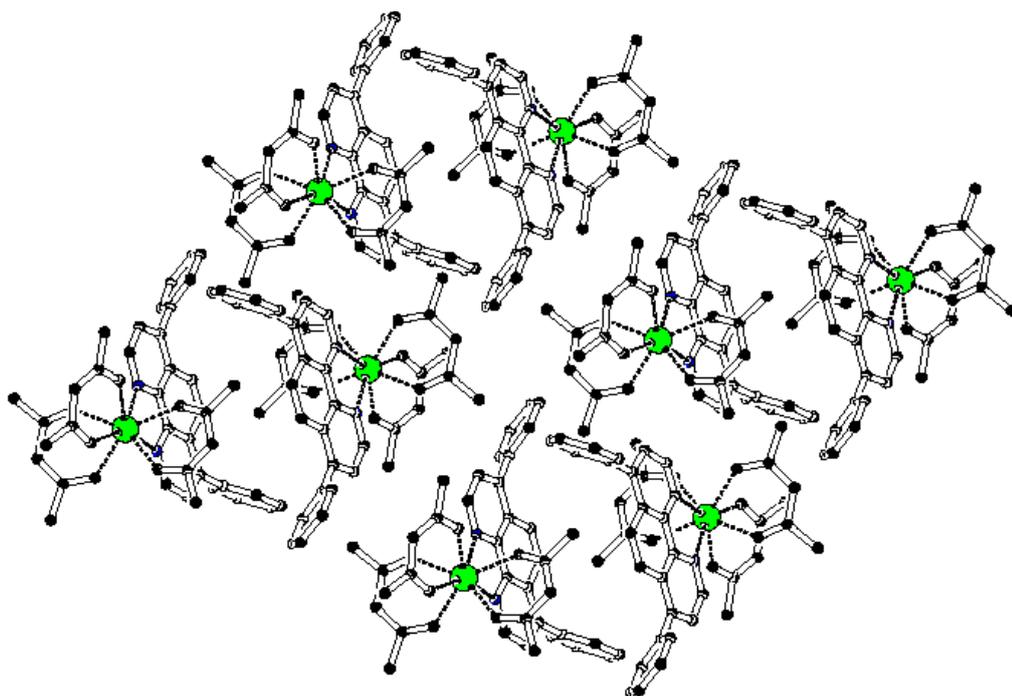
$a = 11.8685(2) \text{ \AA}$, $b = 12.1053(3) \text{ \AA}$, $c = 14.2355(3) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 96.6630(10)^\circ$, $\beta = 105.0080(10)^\circ$, $\gamma = 110.1770(10)^\circ$,
 $V = 1806.05(7) \text{ \AA}^3$

Estructura y empaquetamiento:

En este compuesto octocoordinado de Er(III), seis átomos de O y dos de N forman la primera esfera de coordinación, situándose en los vértices de un antiprisma cuadrado deformado (ver figura inferior, donde los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad). La distancia media Er-O es de 2.36 Å y la distancia media Er-N es de 2.58 Å son típicas para complejos de este tipo.



Estructura del complejo *Er(acac)₃bath*



Empaquetamiento del complejo $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$

6.1.2. Complejos octacoordinados de erbio e iterbio con ligandos dicetonato fluorados:

6.1.2.1. Complejo $\text{Er}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ ó *tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III)* (complejo o muestra 2):

El complejo $\text{Er}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico. La distancia media Er-O es de 2.32 Å y la distancia media Er-N es de 2.60 Å. Los grupos CF_3 se encuentran usualmente desordenados en los complejos con ligandos β -dicetonato sustituido, como es el caso de este complejo. No obstante, este comportamiento no afecta a la resolución de la estructura. Los estudios estructurales llevados a cabo a bajas temperaturas (50K, 150K) muestran el ordenamiento progresivo de los átomos de flúor.

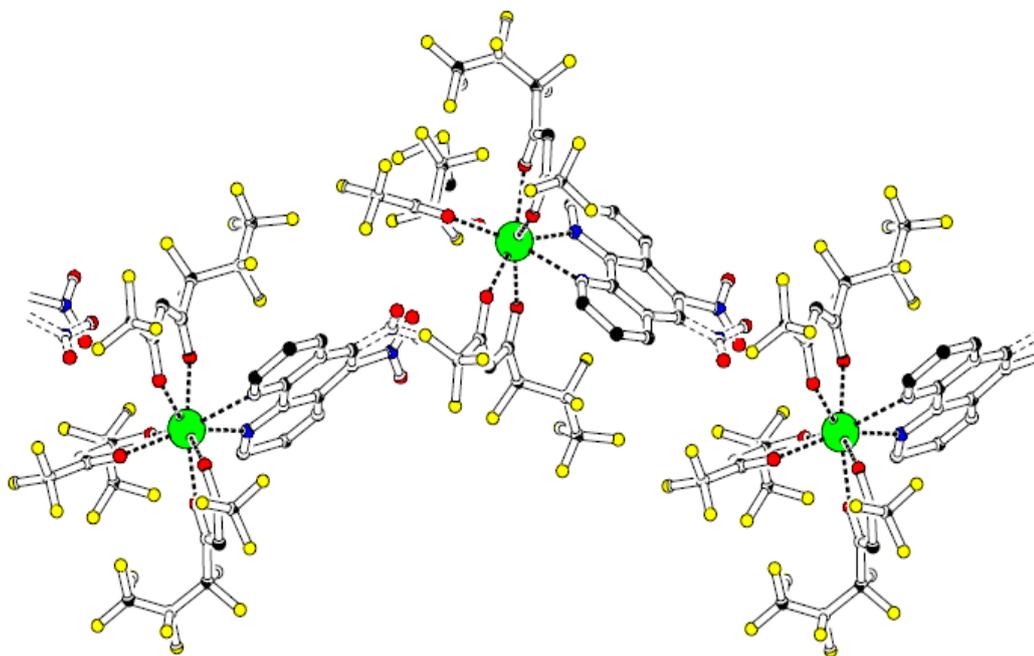
6.1.2.2. Complejo $\text{Yb}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ ó *tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)iterbio(III)*

Parámetros de red

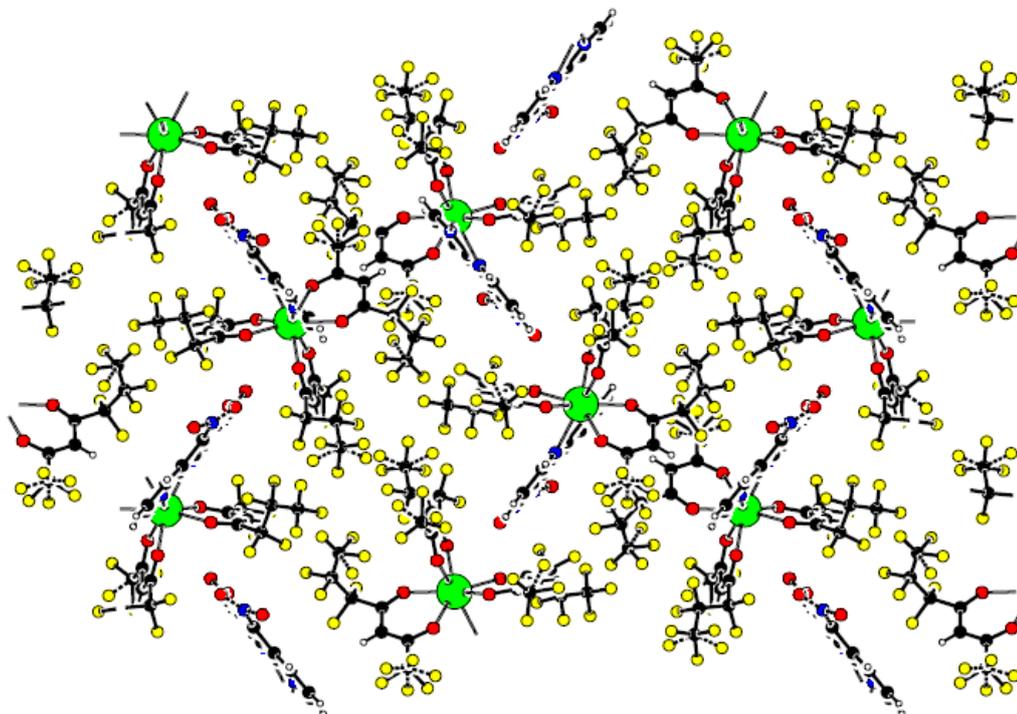
$$a = 10.2296(3) \text{ \AA}$$

$$b = 25.5704 \text{ \AA}$$

Estructuras y empaquetamientos:



Estructura de los complejos Er(dfhd)₃NO₂-phen e Yb(dfhd)₃NO₂-phen

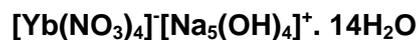


Empaquetamiento de los complejos isoestructurales Er(dfhd)₃NO₂-phen e Yb(dfhd)₃NO₂-

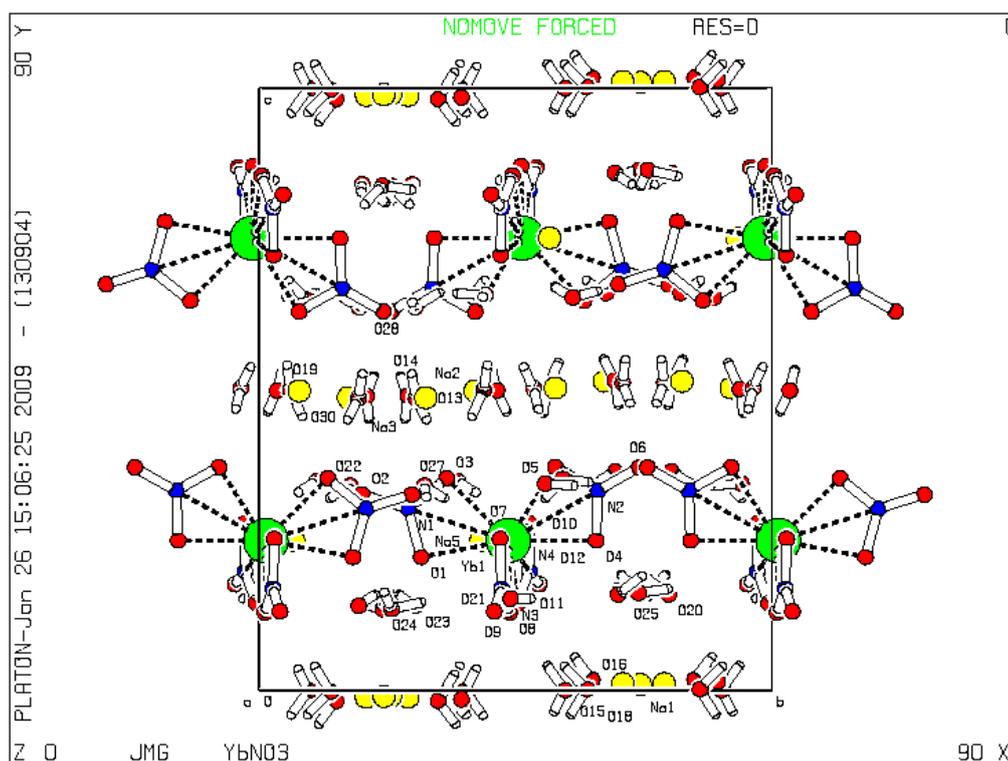
6.1.3. Estructura de nuevos complejos de erbio e iterbio con ligandos hidroxilo
(El complejo de erbio es también denominado complejo 3)



Longitud de celda a = 13.3515(17) Å
 Longitud de celda b = 13.4173(18) Å
 Longitud de celda c = 15.8777(19) Å
 Ángulo de celda alfa = 90.00°
 Ángulo de celda beta = 93.585(9)°
 Ángulo de celda gamma = 90.00°
 Volumen celda elemental = 2838.8(6) Å³
 Unidades formula por celda, Z = 1
 Temperatura de medida = 293(2) K

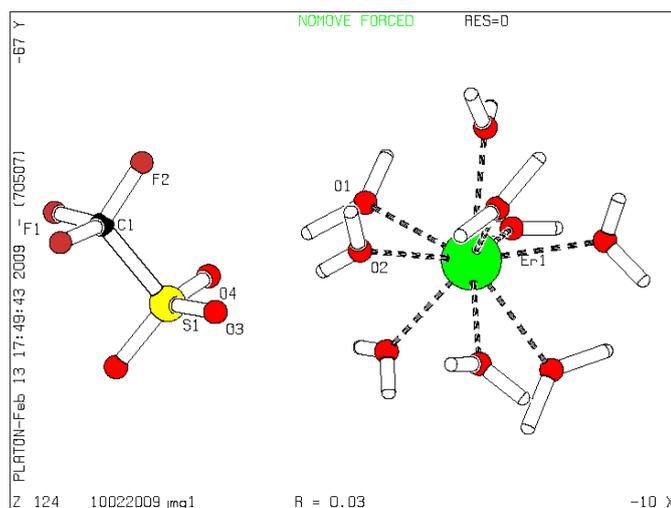


Longitud de celda a = 13.3083(4) Å
 Longitud de celda b = 13.3707(4) Å
 Longitud de celda c = 15.8756(5) Å
 Ángulo de celda alfa = 90.00°
 Ángulo de celda beta = 93.5842(17)°
 Ángulo de celda gamma = 90.00°
 Volumen celda elemental = 2819.40(15) Å³
 Unidades formula por celda, Z = 1
 Temperatura de medida = 293(2) K



Estructura de los complejos [Er(NO₃)₄][Na₅(OH)₄]⁺ · 14H₂O e [Yb(NO₃)₄][Na₅(OH)₄]⁺ · 14H₂O

6.1.4. Triflato de erbio(III) enehidratado: $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (muestra 6)

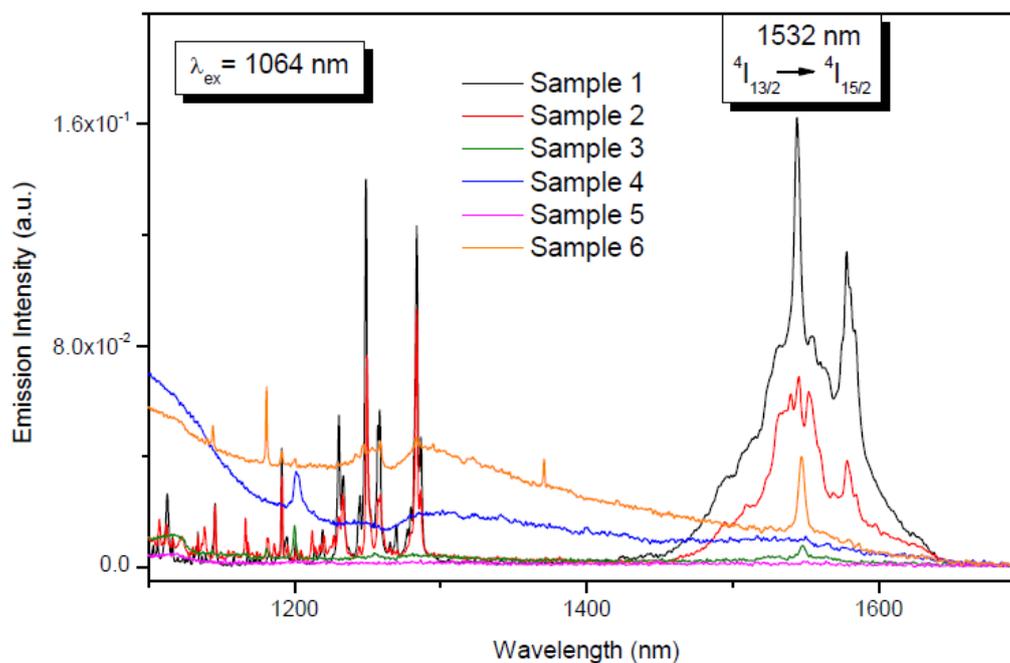


Estructura de $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$

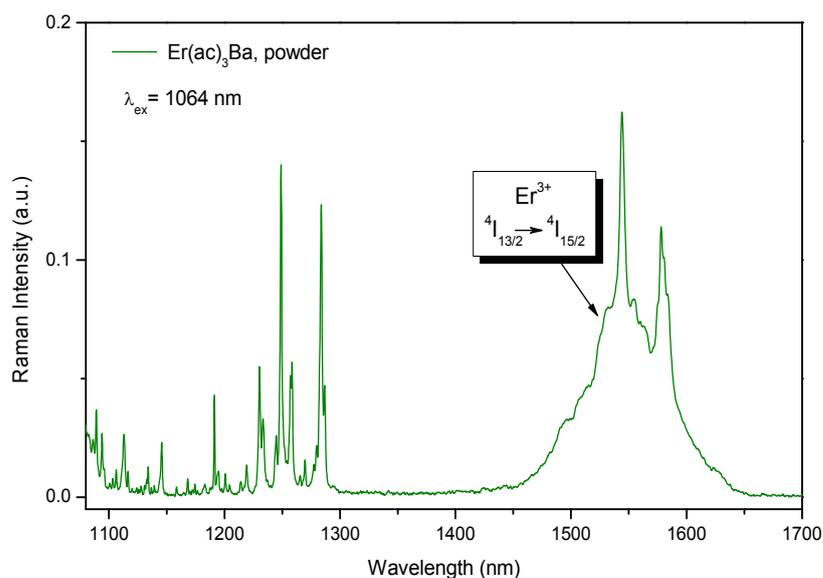
Este nuevo compuesto es isoestructural con los de iterbio y gadolinio.

6.2. Propiedades espectroscópicas de los nuevos complejos

6.2.1. Espectros de emisión Raman de los nuevos complejos



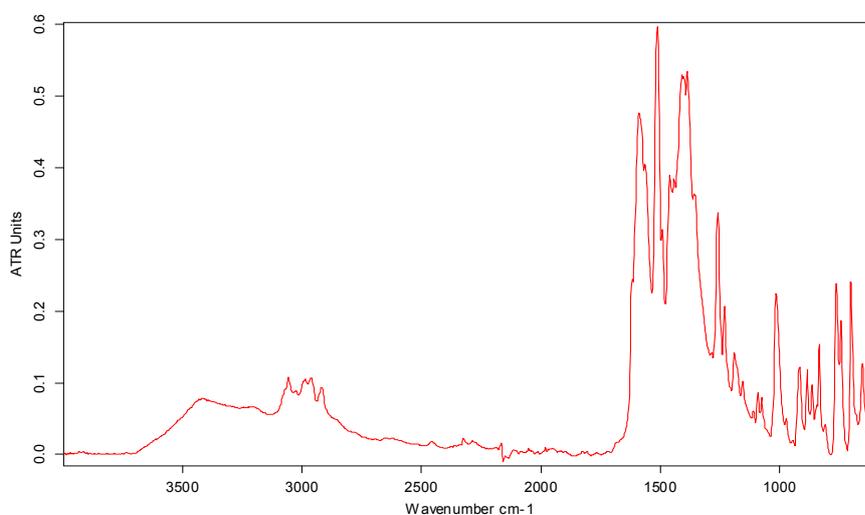
1. Complejo octacoordinado no fluorado tris(acetilacetonato)(batofenantrolina)erbio(III)
2. Complejo octacoordinado con ligandos fluorados tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III):
- 3, 4, 5. Complejo altamente hidroxilado e hidratado $[\text{Er}(\text{NO}_3)_4][\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (registros en polvo, CCl_3 y D_2O)
6. Complejo con ligandos fluorados y altamente hidratado $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$



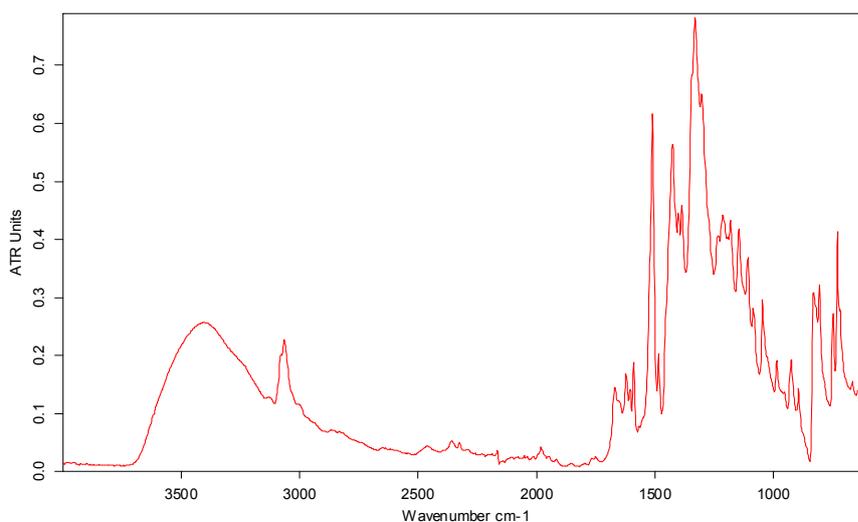
Espectro de emisión Raman tras excitación a 1064 nm del complejo 1 con un láser Nd:YAG (1064 nm es una de las posibilidades de bombeo a fibras codopadas con erbio e iterbio)

A falta de cualquier atribución Raman, puede observarse que con la excitación láser a 1064 nm se produce una evidente emisión de fotoluminiscencia del centro Er^{3+} (superimpuesta a la emisión Raman de los complejos), que resulta claramente evidente para las muestras 1 (o $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$) y 2 (o $\text{Er}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$, mientras para las restantes muestras el decaimiento no-radiativo (*non-radiative decay*) es eficiente.

6.2.2. Espectros de absorción ATR-FTIR.



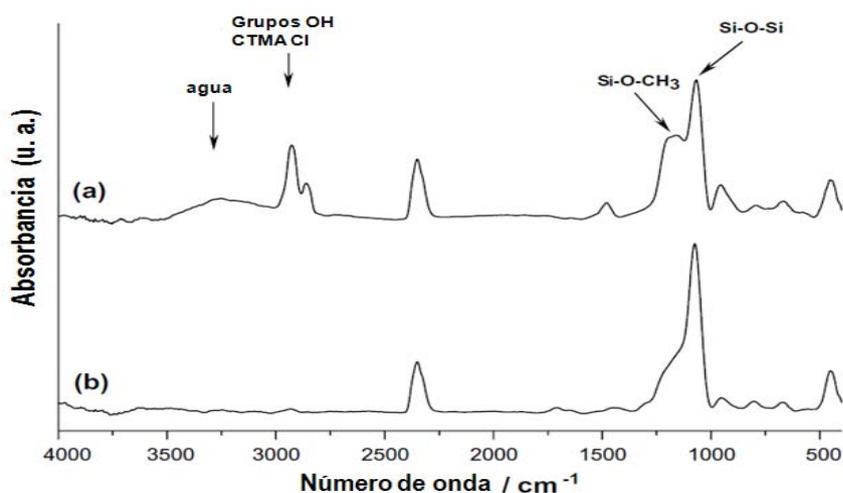
Espectro de absorción ATR-FTIR del complejo $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$



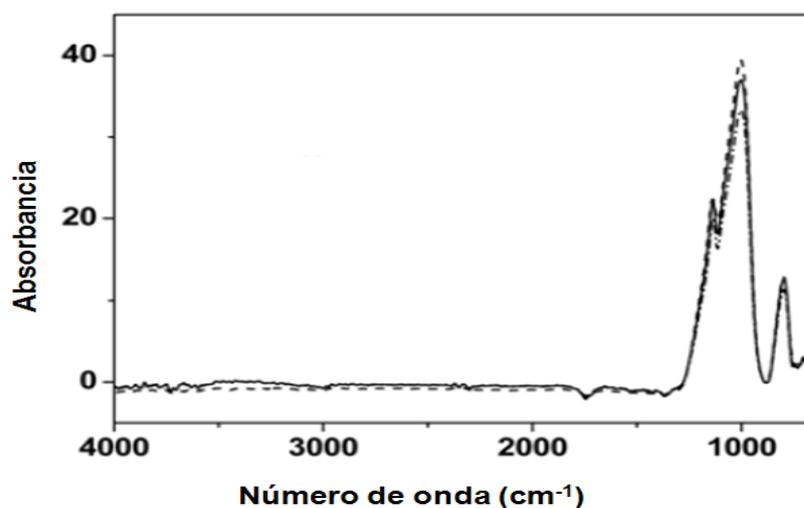
Espectro de absorción ATR-FTIR del complejo $\text{Er}(\text{dfhd})_3(\text{NO}_2\text{-phen})$

En el espectro del complejo $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$ se observan dos bandas a 1518 and 1410 cm^{-1} que pueden ser atribuidas a los modos vibracionales antisimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_{s}) de las mitades carboxilato, respectivamente. En el espectro del complejo $\text{Er}(\text{dfhd})_3(\text{NO}_2\text{-phen})$, ambas vibraciones originan bandas también desplazadas a más bajas frecuencias con respecto a las bandas C=O del ligando libre y a números de onda de 1515 y 1412 cm^{-1} , respectivamente. La separación de frecuencias observadas en ambos casos, pequeña, inferior a 100 cm^{-1} , es consistente con la coordinación bidentada quelante observada en la elucidación estructural por rayos X.

En lo que concierne a los registros ATR-FTIR de fibra de vidrio mesoporoso (no dopado y dopado con complejos de erbio), la principal banda de absorción es la correspondiente a la vibración Si-O-Si en la región de 1000 cm^{-1} .



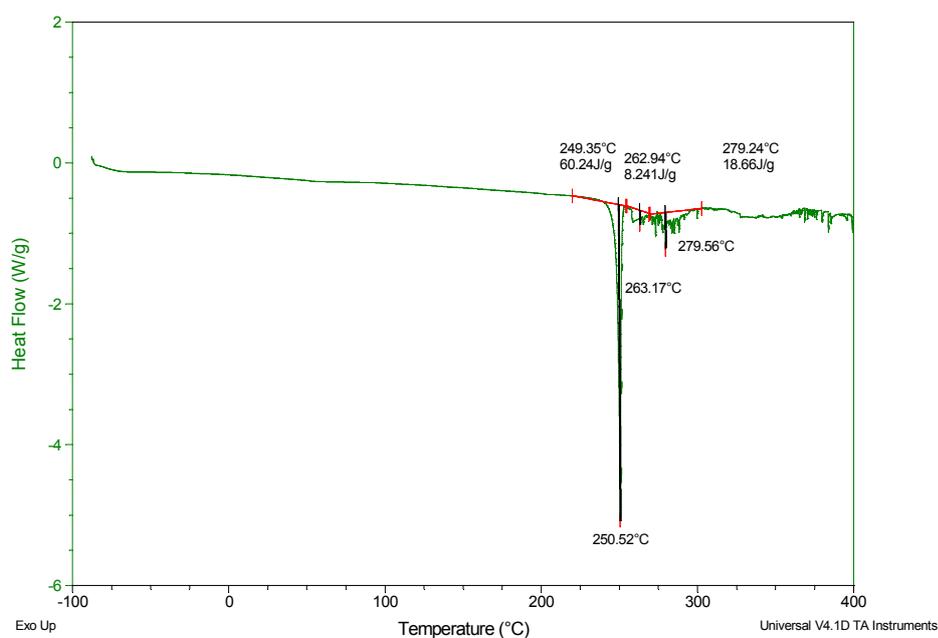
Espectros ATR-FTIR de vidrio mesoporoso de sílice (a) tras síntesis reciente; (b) tras calcinación a 400 °C durante 12 horas



Espectros ATR-FTIR de vidrio mesoporoso de sílice dopado con complejos de erbio(III) con ligandos fluorados (línea continua) y no fluorados (línea discontinua), tras recocido a 400° durante 12 horas

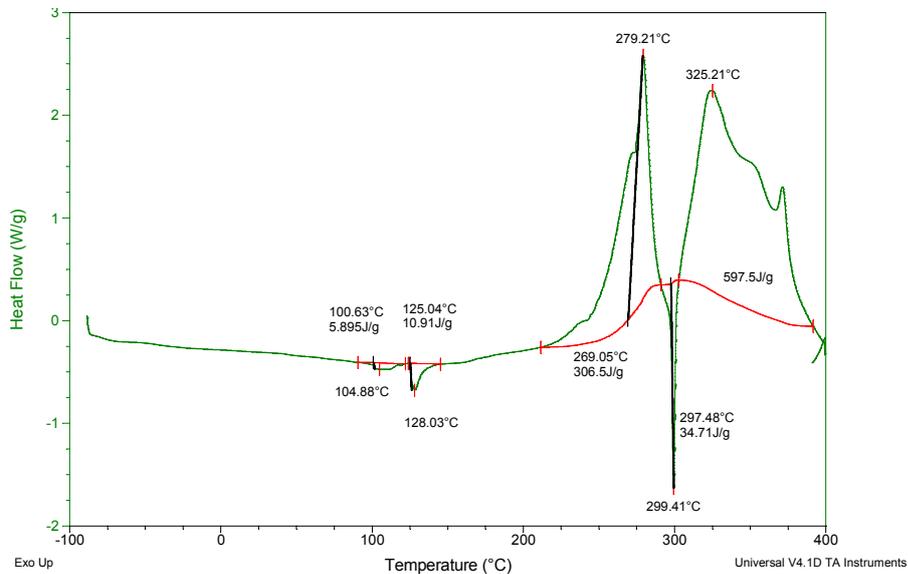
6.3. Propiedades térmicas de los nuevos complejos y de los materiales fotónicos resultantes

Aparte de su utilidad a efectos de caracterización de los nuevos complejos, los registros DSC son útiles para identificar, como se ha dicho anteriormente, las temperaturas de comienzo de su descomposición. En el caso del complejo $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$, la descomposición puede considerarse instaurada a 280 °C.



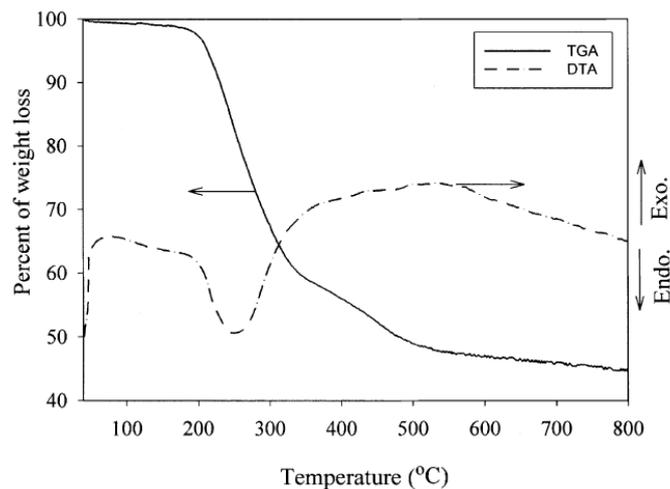
Registro DSC del complejo $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$

En el caso de los complejos con ligandos fluorados, generalmente más estables que sus análogos no fluorados, la descomposición se retrasa a 325 °C.



Registro DSC del complejo Er(dfhd)₃(NO₂-phen)

Así pues, la descomposición de los complejos de erbio se produce, dependiendo de su composición química, entre 280 y 330 °C y curiosamente, coincide con el máximo de descomposición de la sílice mesoporosa (ver abajo). Los productos de descomposición de los complejos de erbio por encima de 280 °C son, en realidad, óxidos u oxifluoruros de erbio y el recocido de sílice mesoporosa dopada con complejos de erbio, a partir de estas temperaturas, conduce a una disolución sólida de tales óxidos u oxifluoruros de erbio en sílice.



Registros TG y DTA de fibra de sílice mesoporosa

El calentamiento por encima de 400 °C resulta fundamental tanto para la eliminación de los grupos OH indeseados de tal disolución como para la eliminación del CTMACl utilizado en la preparación, tal como se evidencia en el espectro ATR-FTIR de la página 61, región de 3000 cm⁻¹.

6.4. Propiedades fotoluminiscentes de los nuevos complejos y de los vidrios impregnados

6.4.1. Complejo tris(acetilacetonato)(batofenantrolina)erbio(III) ó $Er(acac)_3 \cdot bath$

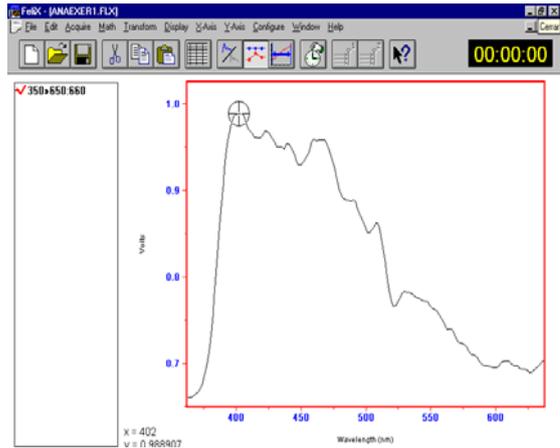
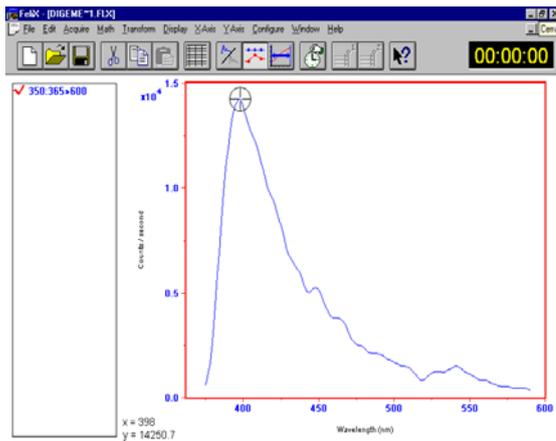
Barridos de excitación y emisión en la región 350-650 nm

Barrido de excitación

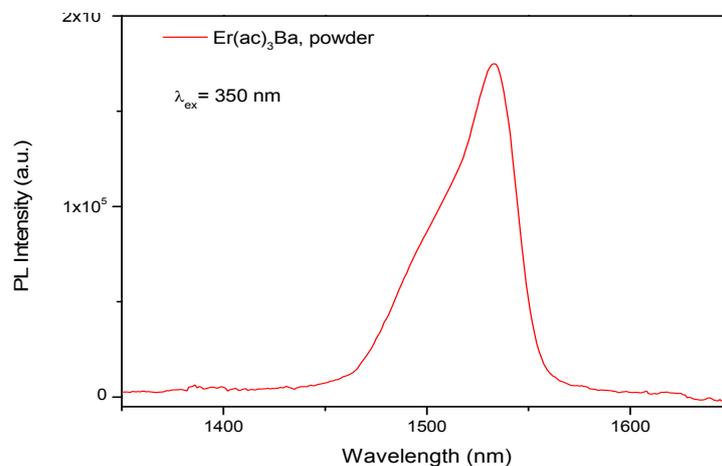
Excitación	350-650
Emisión	660 (rojo)
Max. excitación	402
Amplitud voltaje aplicado al fotocátodo del fotomultiplicador	848
Ganancias circuito analógico	10^{-3}

Barrido de emisión hasta 700 nm

Excitación	350
Emisión	365-600
Max. emisión	398 (azul violáceo)
Otros máximos:	460 nm (verde)
Amplitud voltaje aplicado al fotocátodo del fotomultiplicador	1000



Emisión en el NIR tras excitación a 350 nm:



6.4.2. Complejo de erbio, rico en grupos hidroxilo: $[Er(NO_3)_4][Na_5(OH)_4]^+ \cdot 14H_2O$

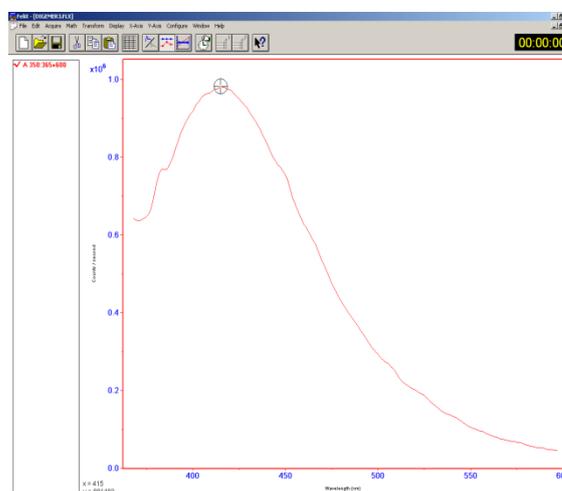
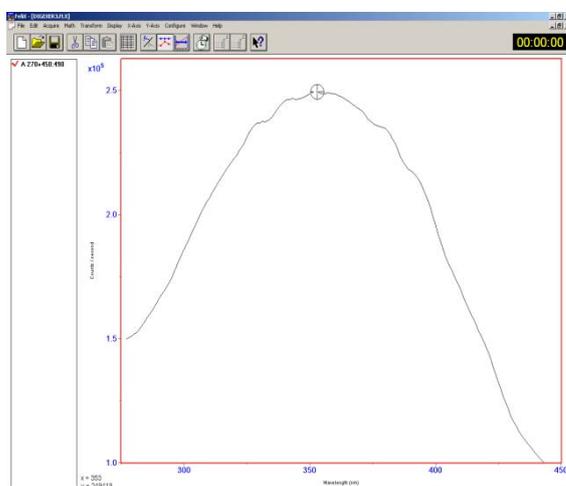
Barridos de excitación y emisión en la región 350-650 nm

Barrido de excitación

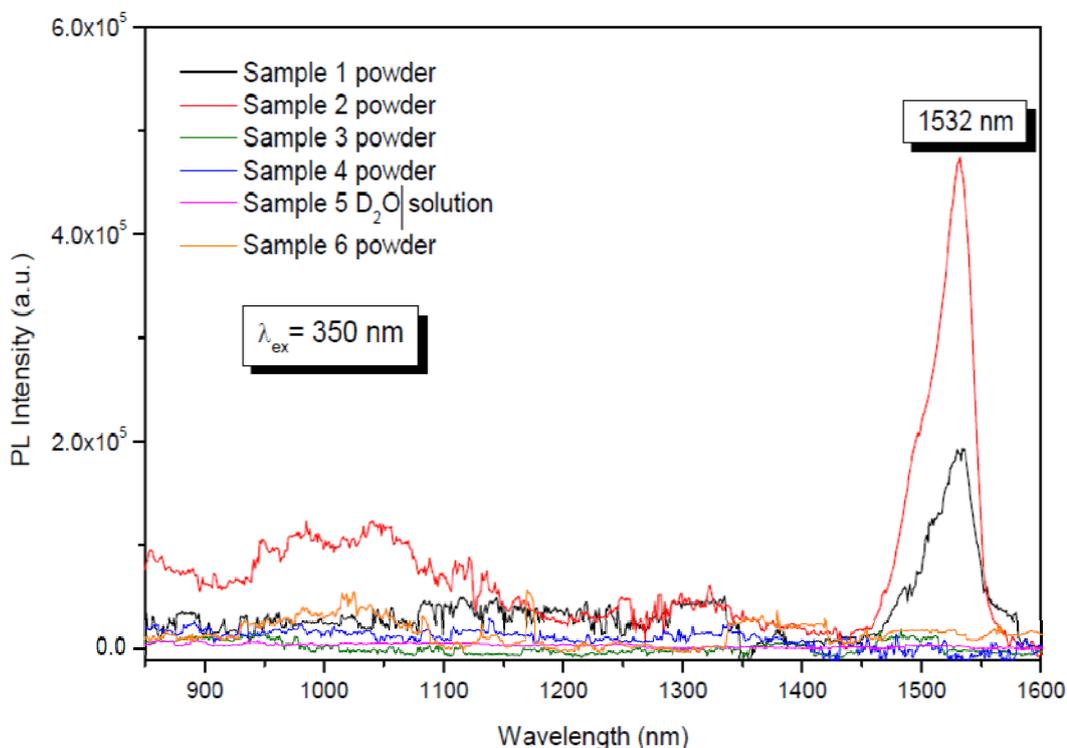
Excitación	270-450
Emisión	490
Max. excitación	353
Amplitud voltaje aplicado al fotocátodo del fotomultiplicador	1000
Circuito digital	Sí

Barrido de emisión hasta 700 nm

Excitación	350
Emisión	365-600
Max. emisión	415 (azul violáceo)
Amplitud voltaje aplicado al fotocátodo del fotomultiplicador	1000
Circuito digital	Sí



6.4.3. Emisiones en el NIR, tras excitación a 350 nm, del complejo 2, octacoordinado fluorado, $Eb(dfhd)_3NO_2$ -phen ó tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), en comparación con las de otros complejos



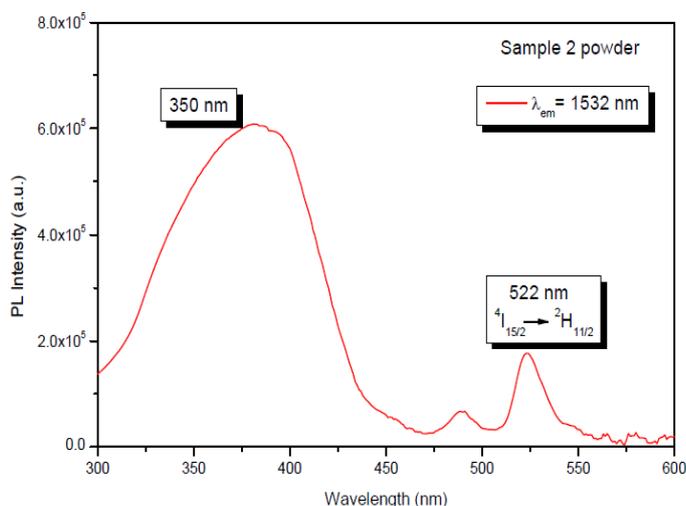
Espectros de fotoluminiscencia en la región NIR (850-1600 nm) tras excitación con longitud de onda 350 nm

1. Complejo octacoordinado de erbio(III) con ligandos dicetonato no fluorados: tris(acetilacetato)(batofenantrolina)erbio(III)
2. Complejo octacoordinado de erbio(III) con ligandos dicetonato fluorados: tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III) .
- 3-5. Complejo altamente hidratado e hidroxilado de fórmula $[Er(NO_3)_4][Na_5(OH)_4]^+$. $14H_2O$ (registros en polvo, CCl_3 y D_2O , respectivamente).
6. Fluorocomplejo eneahidratado erbio(III)trifluorometano sulfonato.

Aún cuando intensidad de emisión en el espectro Raman del complejo de erbio(III) con ligandos dicetonato fluorado (complejo 1) es inferior a la del complejo dicetonato no fluorado (complejo 2), la intensidad PL de este último (5×10^5 a.u.) es tres veces superior a la del primero.

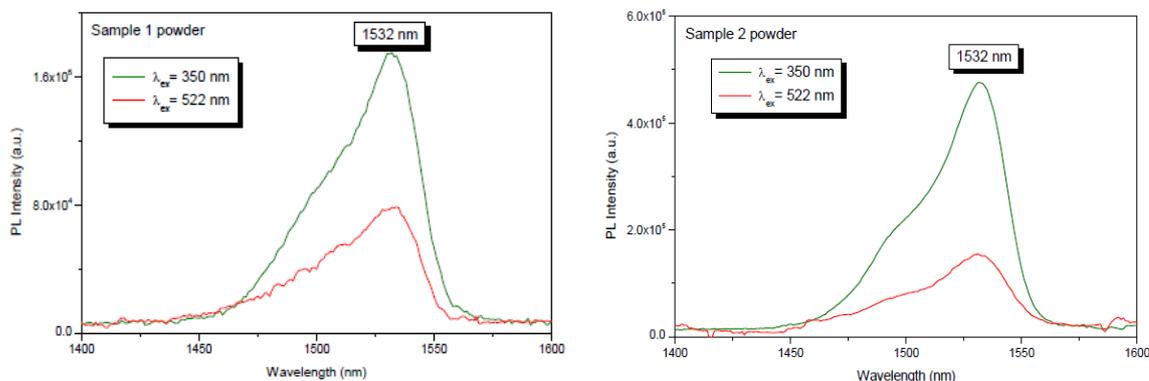
6.4.4. Efecto de la intensidad PL con las excitaciones a 350 nm y 522 nm

Espectro de excitación general para los complejos de erbio(III):



Espectro de excitación de complejos octacoordinados de erbio(III), ejemplificado por el obtenido para el complejo Er(dfhd)₃NO₂-phen (muestra 2).

Efecto de las excitaciones a 350 nm y 522 nm sobre la intensidad PL de los complejos Er(acac)₃bath (muestra 1) y Er(dfhd)₃NO₂-phen (muestra 2)



Comparación de los espectros de emisión tras excitaciones a 350 y 522 nm para los complejos Er(acac)₃bath (izquierda) y Er(dfhd)₃NO₂-phen (derecha)

Interpretación

La función de la fenantrolina o la batofenantrolina es saturar la esfera de coordinación del ión Er³⁺ y recoger la luz de excitación que puede ser transferida a los estados excitados del ion Er³⁺. Bajo excitación directa del ión Er³⁺ en el estado ⁴f₁₁ a 522 nm (población del nivel ²H₁₁) y a temperatura ambiente, se observa sólo una débil señal de NIR-PL a 152 nm. Esta señal corresponde a la transición del primer estado excitado (⁴I_{13/2}) al estado fundamental del ion Er³⁺ (⁴I_{15/2}). Cuando la longitud de onda de la excitación cambia a 350 nm, la intensidad de la señal de PL aumenta en un factor entre 2 y 3. La razón de este cambio hay que buscarla en los espectros de absorción de la batofenantrolina y la 5-nitro-1,10-fenantrolina, con máximos de absorción en

torno a 350 nm y en la observación, dada por hecho establecido, que el máximo del espectro de excitación se alcanza para longitudes de onda próximas a la longitud de onda del máximo del espectro de absorción del ligando aceptor de luz. En nuestro caso, también indica que una transferencia de energía eficiente tiene lugar entre la unidad batofenantrolina y la mitad tris(acetilacetato)erbio y una aún mayor entre la 5-nitro-1,10-fenantrolina y la mitad tris(decafluoro-2,4-heptanodionato)erbio.

Análisis de las estructuras espaciales en relación con los espectros de PL

Estrictamente, los dos principales compuestos objeto de consideración en este trabajo son aductos tipo fenantrolina de complejos β -dicetonato de erbio(III) y deberían ser formulados más apropiadamente como $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot \text{bath}$ y $\text{Er}(\text{dfhd})_3 \cdot \text{NO}_2\text{-phen}$. Esto es así porque en ambos compuestos el erbio(III) está coordinado por los seis átomos oxígeno de los β -dicetonatos (bien como *acac* o como *dfhd*) y los dos átomos de nitrógeno del N,N-donor tipo fenantrolina (sea *bath* o *NO2-phen*).

Un análisis de las estructuras espaciales en relación con los espectros de PL permiten observar que, a efectos de proteger al ion erbio(III) de los *quenchers*, la coordinación bidentada quelante por ligandos tipo β -dicetonato y fenantrolina (muestras 1 y 2) es más eficaz que la coordinación bidentada por nitratos (muestra 3). A diferencia de lo que ocurre con nitratos, el enlace de β -dicetonatos solo deja suficiente espacio para la coordinación de un ligando fenantrolina bidentado (en vez de moléculas de agua) a efectos de saturar la esfera de coordinación. De este modo, el enlace de moléculas de agua, que pueden desactivar el estado excitado del lantánido a través de decaimiento no radiativo (acoplamiento *vibronic* con modos OH), resulta eficazmente evitado. No se puede olvidar que el erbio(III) es intrínsecamente más sensible al apagamiento por vibraciones moleculares que otros iones luminiscentes en el infrarrojo cercano, siendo la prevención de la desactivación no radiativa en los complejos de erbio(III) un objetivo importante a perseguir. A este respecto, se ha propuesto el uso de β -dicetonatos fluorados en vez de β -dicetonatos no fluorados, reemplazando los grupos CH_3 por grupos CF_3 , para evitar el efecto debido al modo de tensión C-H, que tiene una frecuencia vibracional muy próxima a la del O-H.

Creemos que el aumento del rendimiento cuántico en los complejos con ligandos fluorados se asocia no solo con la más baja energía vibracional de los enlaces C-F respecto de los enlaces C-H sino también con una disminución de la distancia ortofenantrolina-erbio(III) (o de la 5-nitro-1,10-fenantrolina-erbio(III)). De los datos estructurales observamos que las distancias Er-O son ligeramente más largas en los complejos con ligandos fluorados mientras las distancias Er-N son ligeramente más cortas. Ambos efectos, acortamiento de la distancia Er-N y alargamiento de la distancia Er-O resultan en una disminución de la distancia ligando fenantrolínico-erbio(III) y en un aumento del efecto de antena. De este modo, el ligando fenantrolínico actúa como una mitad "cosechadora" de luz altamente eficiente, con una consiguiente transferencia de la energía de excitación más rentable.

Recapitulación de resultados y conclusiones parciales:

La consecución de un entorno de octacoordinación por ligandos bidentados en torno al ion erbio(III) (en concreto, por tres ligandos tipo dicetonato y uno batofenantrolínico) es una estrategia favorable para conseguir emisión PL en la ventana de telecomunicaciones a 1532 nm, tanto tras excitación a 350 nm (con luz UV) como tras excitación a 522 (con un láser de argón) o a 1064 nm (con un láser Nd:YAG). La primera posibilidad de excitación permite su aplicación a la fabricación de OLEDs y las siguientes, especialmente la de 1064 nm, a las de EDFA. Recordemos que 1064 nm es una de las posibilidades de bombeo a fibras codopadas con erbio e iterbio.

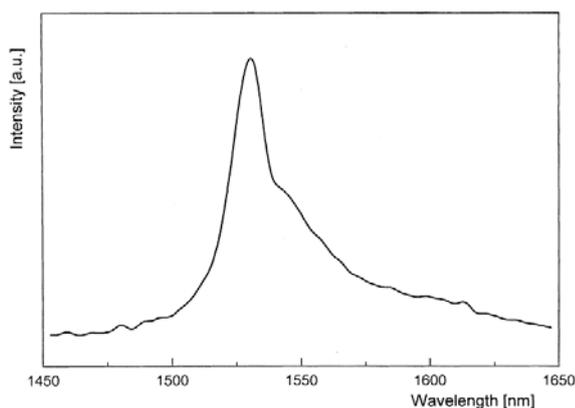
La utilización de ligandos dicetonato fluorados permite que la intensidad PL de los complejos, en tanto materiales emisores, resulte tres veces superior a la que tiene lugar con ligandos dicetonato no fluorados.

El efecto potenciador de la PL del erbio(III) por los ligandos fluorados, en un entorno altamente coordinado, resulta anulado cuando en la estructura de los complejos aparece el agua como ligando (como sucede en $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$). Si además de agua como ligando, concurren iones OH en la estructura (como ocurre con $[\text{Er}(\text{NO}_3)_4]^- [\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), la emisión PL resulta anulada.

Cuando la excitación de los materiales estudiados se realiza con radiación de 522 nm (próxima a la que un láser de argón realiza el bombeo, 514 nm), la intensidad de la emisión PL se reduce a la mitad o a la tercera parte de la que se consigue con 350 nm.

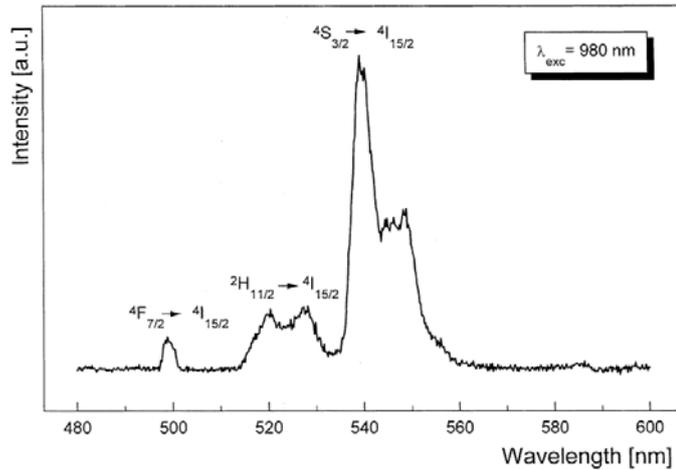
6.4.5. Variación de la intensidad PL con la concentración de complejo de erbio en la matriz de sílice vítrea:

El espectro de emisión de los vidrios de sílice dopados con complejos de erbio, tras excitación a 980 nm, es el que aparece a continuación:



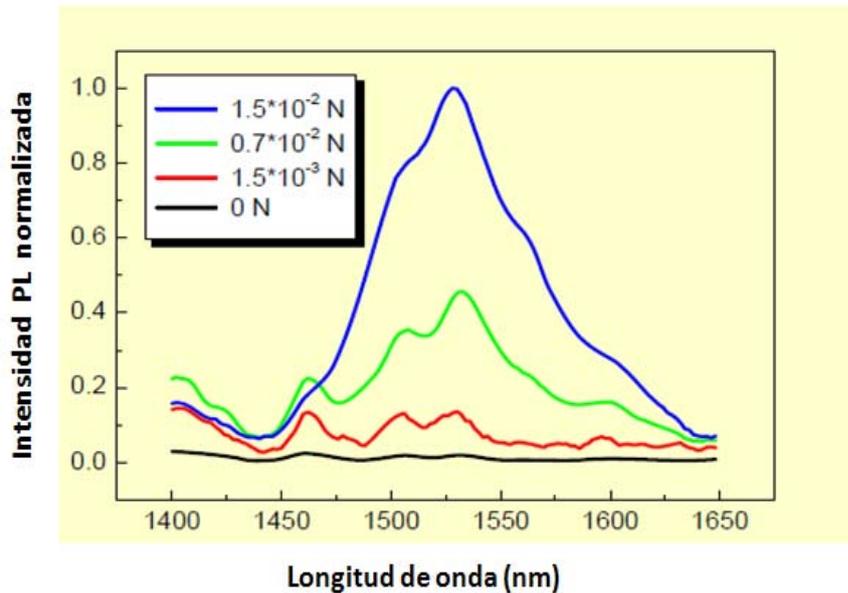
Emisión en el infrarrojo de gel de sílice dopada con Er tras excitación a 980 nm

No obstante, al igual que otros autores [19], hemos advertido que cuando se utilizan concentraciones elevadas del ión (por encima de 800 ppm), la emisión en la zona del rojo, a 650 nm, aparece totalmente apagada (*quenching*). En vez de esta emisión, y para la misma excitación a 980 nm, aparece un máximo en la zona del verde atribuida a emisión anti-Stokes.



Emisión verde anti-Stokes de gel de sílice dopada con Er tras excitación a 980 nm

Así pues, solo resulta aconsejable el dopado de vidrio de gel de sílice con concentraciones del ión entre 100 y 500 ppm (entre 0.03 y 0.30 at.%), que corresponden a concentraciones de los complejos entre 0,0015 N y 0,015 N. Tal como se observa en la figura siguiente, la intensidad de la PL resulta optimizada para concentraciones de los complejos de erbio en gel de sílice próximas a 0,015 N (o de erbio al 0,33 at.%).



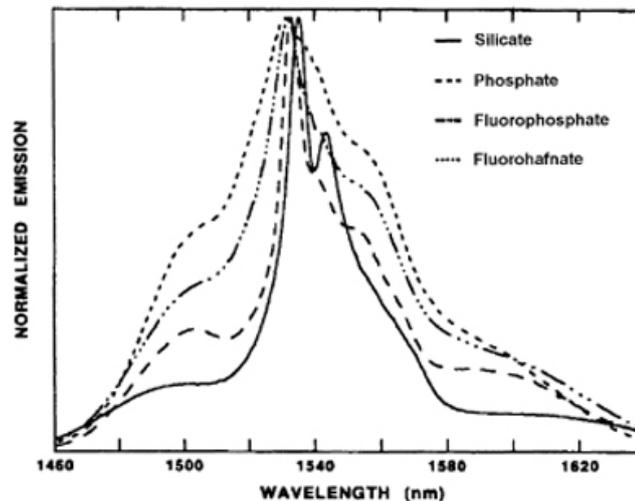
Respecto a la anchura de banda de ganancia, FWHM, el valor para la solución sólida Er-SiO₂ 0,015 N es de 90 nm (1480 – 1570 nm).

Estos resultados son acordes con los obtenidos por Park *et al.* [20] y Wang *et al.* [21]

6.5. Alternativas a la sílice vítrea como anfitrión de los nuevos materiales dopantes: consideraciones sobre la posibilidad de utilizar vidrios fluorados tipo ZBLAN, materiales plásticos perfluorados y vidrios codopados con fósforo.

Sobre las fibras Er:ZBLAN y Er,Yb:ZBLAN

Como se ha indicado en secciones anteriores, los vidrios fluoruro han venido siendo considerados desde 1978 [8,22,23] como unos excelentes anfitriones para el dopado por lantánidos. Una característica particularmente atractiva de estos vidrios fluoruros como anfitriones es la gran anchura de banda que exhibe el espectro de emisión de sus dopantes en comparación con el caso de los vidrios a base de óxidos. En el excelente artículo de revisión de Miniscalco [24] aparece la banda de emisión normalizada para Er^{3+} en vidrios óxido y fluoruro como anfitriones, reproducida en la figura siguiente. Puede apreciarse perfectamente que la anchura de banda es mucho más amplia para el fluorohafnato que para los vidrios silicatados. Sin embargo, los espectros de emisión y anchuras de banda mostrados en la figura pueden estar influenciados por la reabsorción, con lo que resulta más valioso examinar la anchura de banda de ganancia. La anchura de banda de ganancia se refiere a la anchura de la ganancia activa que puede esperarse en un amplificador de ganancia alta. Los datos de la tabla de la página siguiente, tomados por Miniscalco [24] muestran que la anchura de banda FWHM a 1550 nm para la cual la ganancia permanece por encima de algún valor (por ejemplo, 20 dB o más), resulta significativamente mayor para los vidrios fluoruro en comparación con los silicatados.



Espectros de emisión a 1500-nm para diferentes vidrios hospedadores dopados con Er^{3+} . Obsérvese la variación en aspecto y anchura de línea de los diversos vidrios [23,25]

En 1990, Spirit *et al.* [26] doparon una fibra fluorocirconato de 7.1 μm de núcleo con 500 ppm de Er^{3+} para amplificar luz en la banda de 1550 nm. Se hizo uso de un láser de bombeo a 1485-nm y la longitud de la fibra dopada con Er fue de 5 m. Utilizando este amplificador de fibra fueron capaces de conseguir una ganancia de 18 dB con variaciones menores de 1 dB en el intervalo 1534-1561 nm. Este comportamiento resulta favorable al compararlo con el de una fibra de sílice codopada con Al. Realmente, la única ventaja para los anfitriones fluoruro es que su curva de ganancia espectral resulta más plana que la de los anfitriones de sílice pues, por otra parte, la eficiencia la fibra ZBLAN dopada con erbio, es prácticamente la misma que la fibra de vidrio.

Anchura de banda de ganancia (nm) a 1500-nm para algunos vidrios dopados con Er³⁺

Vidrio	FWHM, nm	Pico 20 dB	Pico 30 dB	Pico 40 dB
Sílice dopada con Al/P	43.3	7.9	6.4	5.3
Fluorozirconato	63.3	16.4	11.7	9.0
Fluorohafnato	63.8	17.3	13.2	10.4

En 1988, dos años antes, Brierly y France [27] obtuvieron un láser de fibra eficiente al utilizar fibras fluorocirconato dopadas con erbio. La fibra utilizada, una multimodo dopada con erbio, de 75 cm de longitud, fue bombeada con radiación de 476,5 nm desde un láser de ión Ar. La salida de onda continua (cw) a partir de la transición $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ proporciona acción *lasing* a 2.7 μm . Allen *et al.* [28] también consiguieron acción *lasing* a la misma longitud de onda para fibras Er:ZBLAN. En este caso, se utilizó un diodo láser mucho más conveniente a 792 nm para bombear la fibra. La máxima potencia de salida fue de alrededor de 2 mW y la eficiencia fue del 8%.

No obstante el carácter esperanzador de los resultados anteriores, el interés por las fibras Er:ZBLAN resultó afectado cuando en 1992 se publicó que su eficiencia era superada por la de las fibras fluoruro co-dopadas con Ho³⁺ y Tm³⁺ [29].

A partir del año 2000 y para mejorar esta situación, o sea, las características de fluorescencia de la banda a 1550 nm y la dinámica de la transferencia de energía, se ha acudido al recurso de dopar los vidrios Er:ZBLAN con Yb y Ce [30,31]. Según Nagamatsu *et al.* [30] el codopado con Yb³⁺ optimiza la eficiencia de excitación del bombeo a 980 nm y el codopado con Ce³⁺ mejora la relación de bifurcación (*branching ratio*) del nivel de transición $^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$ del Er³⁺, lo que se traduce, como resultado, en un aumento del rendimiento cuántico de la fluorescencia a 1550 nm.

Otro es el caso de la luminiscencia por *upconversion* de vidrios ZBLAN co-dopados con Er e Yb en diferentes proporciones: Er(0.5)Yb(3):ZBLAN, Er(0.5)Yb(1):ZBLAN y Er(0.5):ZBLAN, excitados por láser de 1520 nm. Según Xiabo *et al.* [32,33], se trata de un nuevo tipo de fluorescencia de radiación cooperativa por *upconversion* que procede de estados cluster acoplados de dos iones Yb³⁺ y que representa un nuevo procedimiento de conseguir luminiscencia de *upconversion* en el UV, en el azul y en el verde. Las fuertes emisiones en el verde son procesos di-fotónicos secuenciales mientras las emisiones azules son procesos multi-fotónicos debidos a la fuerte sensibilización del Yb³⁺.

Volviendo sobre el aspecto principal que nos ocupa y a la vista del hallazgo, suficientemente constatado en la revisión de Philipps *et al.* [31], de que **los vidrios fluoruro dopados con Er³⁺ e Yb³⁺ poseen una ganancia más plana y más ancha que la de los EDFAs basados en sílice**, parece prometedor continuar este proyecto ensayando el dopado de fibras ZBLAN con los complejos de Er e Yb obtenidos.

Sobre las fibras Er-POF

Fueron propuestas en 2003 por Kuriki *et al.* [34], quienes realizaron ensayos sobre soluciones de Er(dfhd)₃ en medio perfluorocarbonado (mezcla de poli(perfluorobutenilvinileter) y líquido perfluorocado 3M PF-5080 en proporción 1:9 % en peso) y han preconizado para futuras fibras plásticas energías fonónicas similares a las de la sílice vítrea.

Sobre las fibras Er/Yb DCOF

A la altura de 2004 ha empezado a cobrar interés especial un nuevo tipo de fibra, citada en el apartado 3.1, fabricada por la firma canadiense **CorActive High-Tech Inc.**, que abre la posibilidad de combinar un núcleo dopado con erbio e iterbio con dos cubiertas, una interna de sílice y otra externa, bien de sílice o de polímero fluorado. Las características técnicas de las fibras comercializadas aparecen a continuación:

Identification			Optical properties						Physical characteristics		
Product number	Description	Dopant level	Numerical aperture (eff)	MFD @ 1550 nm	Cut-off wavelength	Peak absorption near 976 nm	Peak absorption near 1535 nm	Estimated losses @ 1550 nm	Cladding diameter	Coating diameter	Screen proof tested
EY 104	Erbium-Ytterbium Single mode	Medium	0.14 ± 0.02	12.0 ± 1.0 µm	700 - 800 nm 850 - 950 nm	≥ 600 dB/m	≥ 10 dB/m	≤ 300 dB/km	124.7 ± 1.0 µm	250.0 ± 15.0 µm	≥ 100 kpsi
EY 110		High	0.18 ± 0.02	8.0 ± 1.0 µm		≥ 1000 dB/m	≥ 30 dB/m	≤ 400 dB/km			

Identification			Optical properties								Physical characteristics			
Product number	Description	Dopant level	Numerical aperture (eff)	MFD @ 1550 nm	Cut-off wavelength	Peak absorption near 976 nm	Peak absorption near 1535 nm	Estimated losses @ 1550 nm	Birefringence @ 1550nm	Beat length @ 1550nm	Extinction ratio @ 1550nm	Cladding diameter	Coating diameter	Screen proof tested
EY 375	Erbium-Ytterbium Single mode and Polarization maintaining	Medium	0.18 ± 0.02	8.0 ± 1.0 µm	1050 - 1150 nm	≥ 600 dB/m	≥ 30 dB/m	≤ 200 dB/km	≥ 1.4 × 10 ⁻⁴	≤ 11.0 mm	≤ -30 dB over 1m	124.7 ± 3.5 µm	250.0 ± 15.0 µm	≥ 100 kpsi

Identification			Optical properties				Physical characteristics			
Product number	Description	Dopant level	Numerical aperture (Maximum)	Peak absorption near 976 nm	Peak absorption near 1535 nm	Estimated losses @ 1550 nm	Core diameter	Cladding diameter	Coating diameter	Screen proof tested
EY 500	Erbium-Ytterbium Multimode	Medium	0.18 ± 0.02	≥ 450 dB/m	≥ 25 dB/m	≤ 125 dB/km	12.0 ± 1.0 µm	124.7 ± 1.0 µm	250.0 ± 15.0 µm	≥ 100 kpsi
EY 501				≥ 500 dB/m	≥ 30 dB/m	≤ 150 dB/km				
EY 506				≥ 550 dB/m	≥ 40 dB/m	≤ 350 dB/km				
EY 600				≥ 600 dB/m	≥ 50 dB/m	≤ 200 dB/km				
EY 650		High	0.22 ± 0.02	≥ 900 dB/m	≥ 75 dB/m	≤ 300 dB/km	11.0 ± 1.0 µm			

Product number	Description	Dopant level	Confinement factor	Numerical aperture (eff)	MFD @ 1550 nm	Cut-off wavelength	Peak absorption near 976 nm	Peak absorption near 1535 nm	Estimated losses @ 1550 nm	Cladding diameter	Coating diameter	Screen proof tested
EY 203 ¹	Confined Erbium-Ytterbium Single mode	Medium	0.6 ± 0.1	0.14 ± 0.02	8.5 ± 1.0 µm	850-950nm	≥ 500 dB/m	≥ 9 dB/m	≤ 250 dB/km	124.7 ± 1.0 µm	250.0 ± 10.0 µm	≥ 100 kpsi
EY 304 ¹		Low					≥ 300 dB/m					

Identification				Optical properties					Physical characteristics			
Product number	Description	Dopant level	Confinement factor	Numerical aperture (eff)	MFD @ 1550 nm	Cut-off wavelength	Peak absorption near 976 nm	Peak absorption near 1535 nm	Estimated losses @ 1550 nm	Cladding diameter	Coating diameter	Screen proof tested
EY 302 ¹	Confined Erbium-Ytterbium Single mode & Photosensitive	Medium	0.8 ± 0.1	0.18 ± 0.02	6.0 ± 1 µm (MFD Ovality 15%)	1100 - 1200 nm	≥ 500 dB/m	≥ 30 dB/m	≤ 175 dB/km	124.7 ± 1.0 µm	250.0 ± 10.0 µm	≥ 100 kpsi
EY 305 ¹					7.0 ± 1.0 µm			1150 - 1350 nm	≥ 20 dB/m			

Identification				Optical properties			Physical characteristics				
Product number	Description	Dopant level	Confinement factor	Numerical aperture (Maximum)	Peak absorption near 976 nm	Peak absorption near 1535 nm	Estimated losses @ 1550 nm	Core diameter	Cladding diameter	Coating diameter	Screen proof tested
EY 602 ¹	Confined Erbium-Ytterbium Multimode	Low	0.6 ± 0.1	0.18 ± 0.02	≥ 200 dB/m	≥ 8 dB/m	≤ 150 dB/km	30.0 ± 2.0 µm	124.7 ± 1.0 µm	250.0 ± 10.0 µm	≥ 100 kpsi

¹ Products sold by CorActive under license
Printed in Canada

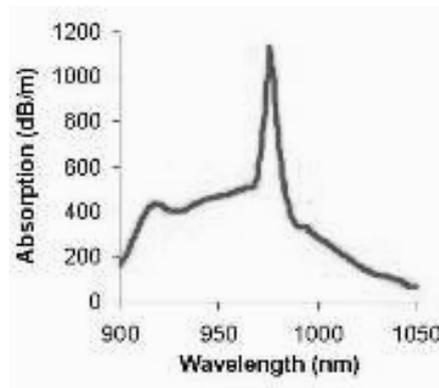
Edition 24 Revision 00
Copyright© 2004 CorActive High-Tech Inc.
All rights reserved

Estamos pendientes de contactar con esta firma comercial para el ensayo de nuestros complejos en los vidrios y plásticos con que trabajan

Sobre las fibras Er/Yb fluorofosfato

A raíz de la reciente aparición en el mercado de un YEDFA comercializado por Fibercore® como DF1500Y, caracterizado por una matriz vítrea dopada con fósforo, en febrero del año actual cursamos a esta firma la propuesta de ensayar la incorporación de nuestros complejos de erbio e iterbio con ligandos fluoruro, como fuente de dopantes fluoruro, para uno de sus futuros productos. De este modo, se optimizaría el requerimiento del dopado con fósforo con el dopado con flúor para dar lugar a un codopado con efectos similares a las de los vidrio fluorofosfato, en un situación similar a la de los vidrios fluorofosfatos, citados en el epígrafe sobre las fibras Er:ZBLAN y Er,Yb:ZBLAN. La propuesta ha sido inicialmente aceptada y está bajo consideración de la firma comercial.

Cuando se trata de fabricar YEDFAs, las claves son la utilización de concentraciones de iterbio altas y que el núcleo esté dopado con fósforo (como ocurre en el YEDFA comercial de Fibercore anteriormente citado: el DF1500Y). El nivel de iterbio crea una muy ancha e intensa banda de bombeo que permite el uso de una amplia gama de fuentes de bombeo de alta potencia. La utilización de un vidrio dopado con fosfato para el núcleo facilita la transferencia eficiente de energía de los iones iterbio a los iones erbio para producir la deseada “salida” dentro de la ventana de 1550 nm. La naturaleza “indirecta” de este proceso de bombeo implica que las eficiencias de conversión óptica-óptica no alcanzarán las de las fibras dopadas solo con erbio pero, en la práctica, esta relativa ineficiencia ha sido compensada por la disponibilidad de potencia de bombeo a longitudes de onda alternativas. YEDFAs de dos etapas, bombeados a 1047 nm por microláseres YLF han proporcionado consecuciones de +30dBm, indicativas de eficiencias de conversión óptica-óptica del 35%.

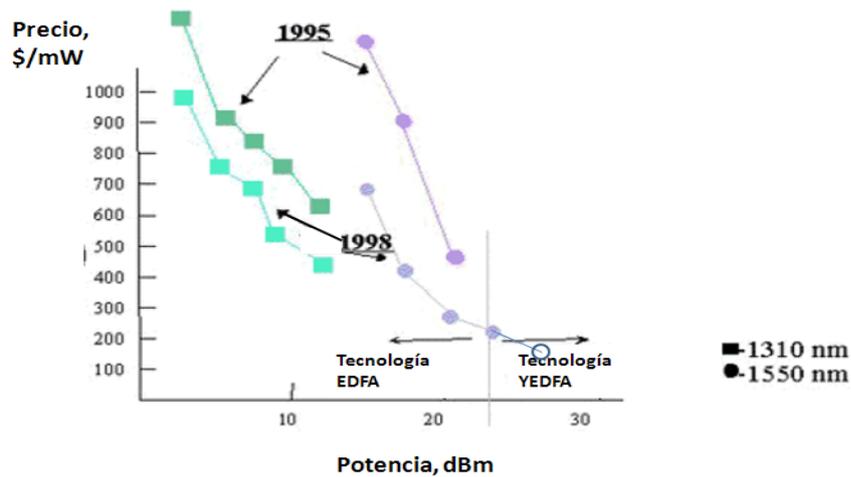


Absorción de bombeo típica en la región 860-1080 nm

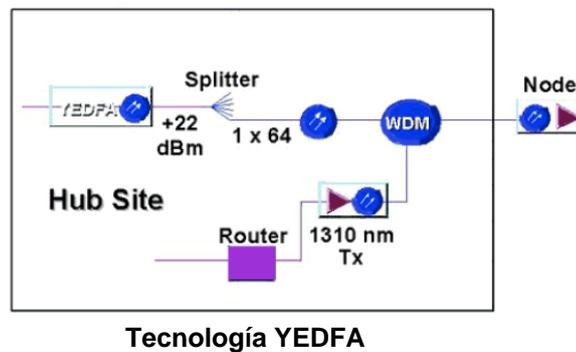
6.6. Previsiones para los nuevos materiales en su aplicación a EDFAs y YEDFAs

Potencia-precio

Desde una perspectiva potencia-precio y la vista de su evolución en los últimos años, parece mucho más conveniente dopar con erbio e iterbio que realizar el dopado tradicional solo con erbio. Se impone, pues, la utilización de mezclas de los complejos obtenidos como dopantes y la adopción de la tecnología YEDFA



Extensión de la capacidad para amplificadores EDFAs y YEDFAs con el bombeo tradicional a 980 nm [35].



En la tecnología YEDFA se utiliza la tecnología 1550 nm de alta potencia para transportar solo la información de transmisión ancha (*broadcast information*). Como se ve en la figura, un amplificador de fibra dopada con erbio e iterbio (YEDFA) de 22 dBm puede impulsar (*hit*) 64 nodos o 32.000 suscriptores, proporcionando un coste de transmisión significativamente más bajo. Para la información de *difusión selectiva* (*narrowcast information*), es más conveniente usar un transmisor de 1300 nm de bajo costo para transportar solo canales de modulación por amplitud en cuadratura ó QAM [32]. Después, se combinan ópticamente las dos longitudes de onda para entregar al nodo.

7. CONCLUSIONES

1. La compatibilidad dopante-anfitrión en base a la presencia de fluoruros, prevista altamente favorable desde un punto de vista teórico y también por analogía con la exitosa experiencia alcanzada en OLEDs por el uso de lantánidos con ligandos fluorados en matrices fluoradas, ha inspirado la síntesis de nuevos complejos de erbio e iterbio con ligandos fluorados para el dopado de vidrios fluorados con aplicaciones en EDFAs y YEDFAs
2. Han sido 6 los nuevos complejos de erbio e iterbio preparados y cuyas estructuras han sido resueltas por difracción de rayos x: $\text{Er}(\text{acac})_3\text{bath}$ [*acac* = acetilacetato, *bath* = batofenantrolina o 4,7-difenil-1,10-fenantrolina]; $\text{Er}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ e $\text{Yb}(\text{dfhd})_3\text{NO}_2\text{-phen}$ [*dfhd* = decafluoro-2,4-heptano dionato, *NO2-phen* = 5-nitro-1,10-fenantrolina]; $[\text{Er}(\text{NO}_3)_4][\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Er}(\text{NO}_3)_4][\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (triflato de erbio).
3. A través de la elucidación estructural por rayos x se ha observado que la consecución de un entorno de octacoordinación por ligandos bidentados en torno al ion erbio(III) (en concreto, por tres ligandos tipo dicetonato y uno batofenantrolínico) es una estrategia favorable para conseguir emisión PL en la ventana de telecomunicaciones a 1532 nm, tanto tras excitación a 350 nm (con luz UV) como tras excitación a 522 (con un láser de argón) o a 1064 nm (con un láser Nd:YAG). La primera posibilidad de excitación permite su aplicación a la fabricación de OLEDs y las siguientes, especialmente la de 1064 nm, a las de EDFA. Recordemos que 1064 nm es una de las posibilidades de bombeo a fibras codopadas con erbio e iterbio.
4. La utilización de ligandos dicetonato fluorados permite que la intensidad PL de los complejos, en tanto materiales emisores, resulte tres veces superior a la que tiene lugar con ligandos dicetonato no fluorados. El efecto potenciador de la PL del erbio(III) por los ligandos fluorados, en un entorno altamente coordinado, resulta anulado cuando en la estructura de los complejos aparece el agua como ligando (como sucede en $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$). Si además de agua como ligando, concurren iones OH en la estructura (como ocurre con $[\text{Er}(\text{NO}_3)_4][\text{Na}_5(\text{OH})_4]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), la emisión PL resulta anulada.
5. Toda vez que los EDFA se suelen fabricar sobre fibra óptica de sílice, hemos procedido a la introducción de iones erbio (e iterbio) en las capas superficiales de películas, obleas o fibras de sílice mesoporosa mediante el ensayo del método basado en la impregnación con soluciones de complejos de erbio (e iterbio) publicado por Sofer *et al.* La PL de estos materiales resulta optimizada para concentraciones de los complejos de erbio en sílice próximas a 0,015 N: en estas condiciones se consiguen emisiones a 1540 nm con FWHM de hasta 80 nm.
6. No obstante la anterior consecución, la respuesta de ganancia en función de la longitud de onda no es suficientemente plana dentro de la banda de 1525 a 1560 nm (más de 12 dB). Este efecto es perjudicial si el EDFA se utiliza en aplicaciones de multiplexación por división de longitud de onda densa (DWDM). En este caso se requiere un reciente diseño de EDFA sobre fibra óptica de fluoruro para el cual se ha preconizado, en la banda de 1525-1560 nm, una variación de respuesta inferior a 3 dB. Nuestros primeros intentos de trabajo en estas condiciones se han visto deslustrados por problemas de cristalización superficial cuando se han utilizado vidrios ZBLAN.

7. Cuando se trata de fabricar YEDFAs, las claves son la utilización de concentraciones de iterbio altas y que el núcleo esté dopado con fósforo (como ocurre en el YEDFA comercial de Fibercore registrado como DF1500Y). El nivel de iterbio crea una muy ancha e intensa banda de bombeo que permite el uso de una amplia gama de fuentes de bombeo de alta potencia. La utilización de un vidrio dopado con fosfato para el núcleo facilita la transferencia eficiente de energía de los iones iterbio a los iones erbio para producir la deseada "salida" dentro de la ventana de 1550 nm. La naturaleza "indirecta" de este proceso de bombeo implica que las eficiencias de conversión óptica-óptica no alcanzarán las de las fibras dopadas solo con erbio pero, en la práctica, esta relativa ineficiencia ha sido compensada por la disponibilidad de potencia de bombeo a longitudes de onda alternativas. YEDFAs de dos etapas, bombeados a 1047 nm por microláseres YLF han proporcionado consecuciones de +30dBm, indicativas de eficiencias de conversión óptica-óptica del 35%.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rebolledo Sanz, MA. Amplificadores de fibra óptica. Discurso de ingreso en la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, Zaragoza, 2000. Disponible en la página web:
<http://www.unizar.es/acz/02AcademicosNumerarios/Discursos/Rebolledo.pdf>
- [2] Ignacio Garcés, JM. Comunicaciones ópticas. Elementos de red: amplificadores ópticos. GTC. Universidad de Zaragoza, 2008. Disponible en la página web:
http://diec.unizar.es/asignaturas/defaultWebs/11958/5_2_-%2520amplificadores.pdf
- [3] VV. AA. Grupo de Comunicaciones Ópticas. GCO-Universidad Politécnica de Valencia, 2000.
- [4] Tentori, D; Treviño Martínez, F; Ayala Díaz, C. Uso de *eigenmodos* de polarización para caracterizar la birrefringencia de una fibra óptica monomodo. Disponible en la página web:
http://www.cenam.mx/simposio2008/sm_2008/info/presentaciones/SM2008-S4B2-Presentacion-Diana%20Tentori.pdf
- [5] Camas Anzueto, JL; Kuzin, EA; Téllez, R; B. Ibarra; Beltrán, G. Caracterización de un amplificador de fibra óptica dopada con erbio con pulsos en función del tiempo. *Rev. Mex. Fís.*, 2004, 50(1):60–63.
- [6] Johnstonea, W; Cuishawa, B; Walshb, D; Moodieb, D; Mauchlineb, I. Student Laboratory Experiments on Erbium Doped Fiber Amplifiers and Lasers. En: Sixth International Conference on Education and Training in Optics and Photonics, J. J. Sánchez-Mondragán, Editor, SPIE Vol. 3831 (2000).
- [7] López Delegido, F; Barriel Guitián, E; Gómez Aparicio, LM. Evolución de sistemas de transmisión óptica y despliegue comercial apoyado en los mismos. Abril 2008. Disponible en la página web:
http://www.ii.uam.es/~ferreiro/sistel2008/practicass/Entregass_prospeccion/J_1_prospeccion.pdf
- [8] Poulain, M; Chanthanasinh, M; Lucas, J. New fluoride glasses. *Mat. Res. Bull.*, 1977, 12:151-156.
- [9] Lucina® fiber. AGC Asahi Glass. Disponible en la página web:
http://www.lucina.jp/eg_lucina/tech8coreeng.pdf
- [10] Yasuhiro Koike and Satoshi Takahashi. En: Kaminov 2008.
- [11] VVAA. Fabricación de materiales y fibra óptica. Disponible en la página web:
<http://orbita.starmedia.com/fortiz/Tema10.htm>
- [12] Kenichi Suzuki, C. Unicamp/Sun Quartz. En: Pesquisa FAPESP online. 2009.
- [13] Poole, SB; Payne, DN; Fermann, ME. Fabrication of low-loss optical fibres containing rare-earth ions. *Elect. Lett.*, 1985, 21:737.
- [14] Mitsunaya. Cables con fibras ópticas. Disponible en la página web:
<http://www.scribd.com/doc/6539526/03-Cables-Con-Fibras-Opticas>
- [15] Humbach O, Fabian H, Grzesik U, Haken U, and Heitmann W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 203:19-26.
- [16] Houde-Walter, SN, Peters, PM; Stebbins, JF; Zeng, Q. Hydroxyl-contents and hydroxyl-related concentration quenching in erbium-doped aluminosilicate, aluminophosphate, and fluorosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 286:118-131.
- [17] Z. Sofer, P. Tresnakova, J. Spirkova, S. Rubas, M. Kalabova. Synthesis of Er-complexes for photonic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(5-6):1272–1275.
- [18] Tresnakova P; Spirkova, J; Rubas, S; Sofer, Z; Oswald, J. Porous glass doping by Er³⁺ for photonics applications. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2007, 18:S379–S382.
- [19] W. Streck, W; Deren, PJ; Maruszewski, K; Pawlik, E; Wojcik, W; Malashkevich, GE; Gaishun, VI. Spectroscopic properties of erbium doped silica glasses obtained by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 275–277:420–423.

- [20] Park, OH; Seo, S-Y; Jung, J-I; Bae, JY, Bae, BS. Photoluminescence of mesoporous silica films impregnated with an erbium complex. The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies. Sept 29 – Oct 2, 2003, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan.
- [21] H. Wang, G. Qian, Z. Wang, J. Zhang, Y. Luo and M. Wang. 1.53 μm photoluminescence from ORMOSIL films doped with erbium complexes, *Journal of Luminescence*, 2005, 113(3-4):214-220.
- [22] Harrington, J. Infrared Fibers and Their Applications, SPIE Press, Bellingham, WA (2003).
- [23] Ainslie, BJ; Davey, ST; Szebesta, D; Williams, JR; Moore, MW; Whitley, T; Wyatt, R. A review of fluoride fibres for optical amplification. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 184:225-228.
- [24] Miniscalco, WJ. Erbium-doped glasses for Fiber Amplifiers at 1500 nm. *J. Lightwave Tech.*, 1991, 9:234-250.
- [25] Psaila, ND; Thomson, RR; Bookey, HT; Chiodo, N; Shen, S; Osellame, R; Cerullo, G; Jha, A; Kar, A. Er:Yb-Doped Oxyfluoride Silicate Glass Waveguide Laser Fabricated Using Ultrafast Laser Inscription; *Photonics Technology Letters*, IEEE, Jan.15, 2008; 20(2):126-128.
- [26] Spirit, DM; Walker, GR; France, PW; Carter, SF; Szebesta, D. Characterization of diode-pumped erbium-doped fluorozirconate fibre optical amplifier. *Electron. Lett.*, 1990, 26:1218-1220.
- [27] Brierley, MC; France, P. Continuous wave lasing at 2.7 microns in an erbium-doped fluorozirconate fibre. *Electron. Lett.*, 1988, 24: 935-937.
- [28] Allen, R; Esterowitz, L; Ginther, RJ. Diode-pumped single-mode fluorozirconate fiber laser from the 4I11/2 to the 4I13/2 transition in erbium. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56:1635-1637.
- [29] Percival, RM; D. Szebesta, Davey, ST; Swain, NA; King, TA. Thulium sensitized holmium-doped cw fluoride fibre laser of high efficiency. *Electron. Lett.*, 1992, 28:2231-2232.
- [30] Nagamatsu, K; Meng, Z; Higashihata, M; Nakata, Y; Kubota, Y; Nishimura, N; Teshima, T; Okada, T. Rate equation analysis of fluorescence characteristics of Er; Yb; Ce codoped ZBLAN glass. The 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, 2003. CLEO/Pacific Rim 2003. Publication Date: 15-19 Dec. 2003. Volume: 2, page 555
- [31] Philipps, JF *et al.*, Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺:Yb³⁺-doped fluoride phosphate glasses, *Appl. Phys. B*, 2001, 72:399.
- [32] Xiaobo, C; Zhao, H; Guangyin, Z; Yanbing, H; Feng, S. Multiphoton upconversion process in Er-doped and Er- and Yb-codoped ZBLAN. Proc. SPIE Vol. 2897, p. 279-283, Electro-Optic and Second Harmonic Generation Materials, Devices, and Applications, Manfred Eich; Bruce H. Chai; Minhua Jiang; Eds.1996.
- [33] Xiao-Bo, C; Yu-Xin, N; Ou, W. Yb³⁺ Ion Upconversion Luminescence from YbEr:ZBLAN Glass Excited by 966 nm Laser Light. *Chinese Phys. Lett.*, 2001, 18:280-282.
- [34] Kuriki, K; Nishihara, S; Nishizawa Y; Yoshinaga, T; Tagaya, A; Koike, Y; Okamoto, Y. Observation of fluorescence in an optically pumped erbium-containing perfluorinated medium at 1.5 μm . *Optics Letters*, 2003, 28(7):570-572.
- [35] VVAA. Hybrid fiber coax (HFC) and dense wavelength division multiplexing (DWDM) networks. The International Engineering Consortium. 2009.