

Junior Reis Silva

Refrigeração óptica de sólidos: avaliação quantitativa com a espectrometria de lente térmica

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso Co-orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade

> Tese apresentada ao departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá, Novembro/2012

À minha querida esposa Jaqueline.

"TENHO VISTO SERVOS ANDANDO A CAVALO, E PRÍNCIPES ANDANDO A PÉ, COMO SERVOS." (ECLESIASTES 10:7)

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida. Agradeço pela saúde e paz, mesmo em momentos difíceis. Agradeço a Ele por sempre estar ao meu lado e por ter me conduzido até aqui derramando bênçãos sem medida. Inexplicáveis são os Teus caminhos! Como não agradecer a este Deus maravilhoso que mais uma vez me concedeu a oportunidade e me deu a alegria de conhecer um pouquinho mais a respeito da Sua criação? Obrigado meu Pai por Seu amor incondicional e pelo infinito esforço feito por Ti aqui neste Planeta, e que culminou na cruz do calvário, só para nos salvar.

Agradeço à minha família, meus pais, minha irmã e meus avôs pelo apoio durante toda minha jornada estudantil provendo por muitas vezes materiais que pudessem me auxiliar tanto no desenvolvimento dos trabalhos como na minha formação. Também agradeço pelo carinho e cuidados a mim dedicados.

Agradeço ao professor Mauro por ter aceitado ser meu orientador durante este curso de doutorado, pela correção dos relatórios e também deste trabalho. Além disso, gostaria de agradecer pelo auxílio no processo de escolha de um possível pós-doutorado.

Agradeço aos Profs. Nelson e Malacarne pela ajuda e contribuição decisiva no desenvolvimento do novo modelo teórico que permitiu a análise dos resultados experimentais.

Agradeço ao Prof. Medina pela ajuda na discussão com relação a identificação do efeito de lente de população, e pelo auxílio prestado em medidas testes realizadas à baixa temperatura.

Agradeço a todos os professores do programa de pós-graduação em Física que contribuíram para a minha formação por meio das disciplinas ministradas, e em especial aos professores do GEFF. Ainda não poderia deixar de agradecer ao professor Paulo Udo pelos ensinamentos na arte de fabricação dos vidros Aluminosilicato de Cálcio, produzidos no forno do GEFF.

Agradeço também à Akiko e a todos os técnicos do departamento. Vocês também têm suas respectivas parcelas de contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos colegas, estudantes do programa de pós-graduação em Física, pela ajuda na montagem de experimentos e no manejo de programas computacionais, além do bom convívio dentro e fora do ambiente de trabalho.

Um agradecimento especial gostaria de dedicar aos professores Sandro e Luis do GEOF-UEMS. Ao professor Luis pela proposta deste trabalho, incentivo e apoio que foram fundamentais para alcançar os resultados aqui apresentados, além de conselhos tanto no âmbito profissional como pessoal. E, ao professor Sandro, também com importante participação neste trabalho ajudando na discussão dos dados e na elaboração dos artigos. Meus sinceros agradecimentos a vocês dois que me ajudaram praticamente durante toda minha vida acadêmica e me ensinaram valiosos conceitos sobre trabalho, respeito e perseverança. Digo-lhes que tem sido um prazer e uma honra trabalhar junto com vocês.

Agradeço ao Dr. Markus P. Hehlen do Laboratório Nacional de Los Alamos – EUA pela importante colaboração neste trabalho enviando prontamente a amostra do vidro ZBLAN:Yb³⁺.

Um agradecimento com todo carinho e amor gostaria de dedicar à minha querida esposa Jaqueline por sua compreensão e paciência. Companheira nos bons e maus momentos, você foi essencial para que eu pudesse completar este trabalho. Muito obrigado minha Jaque!

Ainda gostaria de dedicar um agradecimento especial aos amigos Paulinho e Andréia que me ajudaram principalmente durante todo o primeiro ano deste trabalho. Também não posso deixar de agradecer aos meus amigos Jefferson e Suzan por agradáveis finais de semana, pela amizade dedicada e sincera. Agradeço ao Demilson pela amizade, boas conversas, além das dicas com respeito ao inglês e ao piano. Aos amigos, Alexandre e Liziê, Ricardo e Miriane, Alessandro e Eliane, Gilberto e Sandra, Davidson e Priscila, obrigado pelos momentos felizes e divertidos durante estes anos aqui em Maringá.

A todos que de alguma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado, os meus sinceros agradecimentos!

Sumário

Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2 - Refrigeração óptica	
2.1. Histórico	
2.2. Termodinâmica	6
2.3. Modelo de quatro níveis	
2.4. Materiais	
2.5. Íons terras-raras	16
2.6. Matrizes	
2.7. Pureza do material	
Capítulo 3 – Materiais e métodos	
3.1. Amostras utilizadas	
3.2. Métodos	
3.2.1. Medidas de absorção óptica e luminescência	
3.2.2. Espectrometria de lente térmica	
Capítulo 4 - Resultados e discussão	
4.1. Absorção óptica e luminescência	
4.2. Modelo considerando os efeitos de lente térmica e de lente de população	
4.2.1. Desenvolvimento do modelo	
4.3. Eficiência quântica de luminescência	
4.4. Lente de população	
4.5. Refrigeração óptica	
4.5.1. <i>ZBLAN:Yb</i> ³⁺	53
4.5.2. $LSCAS:Yb^{3+}$	60
Capítulo 5	
Conclusão	
Capítulo 6	
Referências bibliográficas	

Resumo

Neste trabalho a espectrometria de Lente Térmica foi utilizada para o estudo do efeito de refrigeração óptica em materiais vítreos. Os experimentos foram realizados em amostras de vidros ZBLAN e aluminosilicato de cálcio, ambos dopados com Yb³⁺. Devido à observação do efeito de lente de população durante as medidas, foi realizada uma mudança no modelo teórico da técnica de lente térmica para contemplar tanto o efeito de lente térmica como o de lente de população. O novo modelo permitiu uma descrição quantitativa dos dados experimentais e possibilitou a determinação de parâmetros não-lineares e termo-ópticos das amostras investigadas. O método permitiu quantificar os parâmetros potência de aquecimento e eficiência de resfriamento, fornecendo o valor de 0,4mW para um bombeio de 200mW, e ~2%, respectivamente. Foi possível determinar, para o vidro ZBLAN, a variação de temperatura induzida na amostra durante o processo de refrigeração óptico, sendo obtido o valor de $(0,26 \pm 0,06)$ K, em bom acordo com o da literatura, de 0,3 K. A inclusão do efeito de lente de população no modelo de lente térmica permitiu a determinação de parâmetros não-lineares como a diferença de polarizabilidade eletrônica e o índice de refração nãolinear. Os valores calculados para os vidros ZBLAN: Yb³⁺ foram $\Delta \alpha_P = (0.6 \pm 0.1) \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ $e n_2 = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / W e \text{ para o vidro LSCAS: Yb}^{3+}, \Delta \alpha_P = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-26} \text{ cm}^3 e n_2$ $(4 \pm 1) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura para outros materiais dopados com Yb³⁺, indicando que o método também pode ser usado para se determinar parâmetros relacionados aos efeitos não-lineares. O efeito de refrigeração óptica foi detectado na amostra do vidro ZBLAN, e embora não tenha sido detectado no vidro aluminosilicato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Yb₂O₃, os resultados sugerem que a redução no nível de impureza e melhoria na qualidade óptica das amostras talvez possa resultar em refrigeração óptica neste vidro óxido. Em conclusão, neste trabalho a espectrometria de lente térmica foi empregada com sucesso para a detecção de refrigeração óptica em vidros ópticos e os resultados sugerem que o método pode ser estendido para medidas deste fenômeno em outros materiais de interesse para aplicações tecnológicas nesta área.

Abstract

In this work the Thermal Lens Spectrometry has been used in the study of optical refrigeration in optical glasses. The experiments were performed in Yb³⁺-doped ZBLAN and aluminosilicate glasses. Due to the observation of population lens during the measurements, a change in the thermal lens theoretical model was realized in order to take into account both the thermal lens and the population lens effects. The proposed model allowed performing a quantitative description of the experimental data providing the absolute values of the thermooptical and nonlinear quantities of the investigated samples. The method permitted quantify the parameters heating power and cooling efficiency, given for ZBLAN glass the value of 0,4 mW for a pump power of 200mW, and ~2%, respectively. For ZBLAN glass, it was possible to determine the induced temperature drop, during the optical refrigeration process, of $(0,26 \pm$ 0,06) K, in agreement with the literature value of 0,3 K. The inclusion of population lens in the thermal lens theoretical model allowed the determination of the nonlinear parameters such as the difference in the electronic polarizability between the fundamental and exited states and the nonlinear refractive index. The obtained values for ZBLAN:Yb³⁺ glass were $\Delta \alpha_P = (0.6 \pm 0.1) \times 10^{-26} \text{ cm}^3 \text{ and } n_2 = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}, \text{ while for LSCAS: Yb}^{3+}, \text{ they}$ were $\Delta \alpha_P = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ and $n_2 = (4 \pm 1) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. These values are in the same order of magnitude of those found in the literature for materials doped with Yb^{3+} , indicating that the method may also be used to determine parameters related with the nonlinear effects. The optical refrigeration was detected in ZBLAN glass, and although it was not detected in Yb_2O_3 -doped aluminosilicate glasses, the results suggest that a reduction in the impurity level and improvement in the glasses optical qualities may result in optical refrigeration in these oxide glasses. In conclusion, in this work the thermal lens spectrometry was applied with success to detect optical refrigeration in optical glasses and the results suggest the method to be extended for measurements of this phenomenon in other materials of interest for technological application in this promising area.

Capítulo 1

Introdução

Laser cooling ou refrigeração óptica é um tema que causou muita polêmica no passado porque não se entendia como um material poderia ser resfriado como conseqüência da incidência de luz sobre ele [1]. As bases termodinâmicas do efeito foram estabelecidas posteriormente [1], e atualmente a refrigeração óptica é descrita a partir do conceito de luminescência na condição em que um dado material emite luz com energia maior do que a absorvida. Esse mecanismo é conhecido como emissão anti-Stokes e retira calor do material durante a luminescência. Em geral, para determinados materiais a refrigeração óptica pode ocorrer quando a eficiência quântica de emissão¹ é muito alta, próxima de 100% [1]. Há teorias que prevêem significante refrigeração óptica, para valores abaixo de 80 K [2-3], para vidros e/ou cristais dopados com íons terras-raras. Entre as aplicações sugeridas está o desenvolvimento de dispositivos para funcionarem em temperaturas criogênicas, que poderiam apresentar características como dimensão reduzida; ausência de vibrações; além da possibilidade de substituição de líquidos refrigerantes dos aparatos, como o nitrogênio e o hélio. Sensores para detecção de radiação infravermelha já são cogitados como os primeiros candidatos beneficiados dessa possível tecnologia [1,4].

O estudo do efeito de refrigeração óptica está diretamente relacionado com a área de espectroscopia de sólidos dopados com elementos luminescentes. As características inerentes de cada matriz, como baixa energia de fônon, propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas, ausência de elementos contaminantes, entre outras, estão diretamente correlacionadas com os mecanismos de transferência de energia durante o processo de refrigeração óptica. Além disso, entre os desafios da área pode-se destacar o número restrito de métodos experimentais que permitem detectar a ocorrência do fenômeno. Em 1995, Epstein e colaboradores [5] utilizaram a técnica de deflexão fototérmica (conhecida como efeito miragem) para demonstrar que o vidro ZBLAN dopado com Yb³⁺ pode apresentar refrigeração óptica. A

1

¹ Eficiência quântica de luminescência é definida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos.

deflexão fototérmica resulta do calor gerado na amostra após haver absorção óptica seguida de relaxação não radiativa. Por se tratar de um método que avalia a energia da radiação eletromagnética absorvida que é convertida em calor, o comportamento do sinal gerado pode revelar a ocorrência de efeito de refrigeração óptica. Isto é, ao invés de induzir aumento de temperatura na amostra como conseqüência da excitação ótica, haveria resfriamento, e assim a intensidade do sinal de deflexão inverteria como consequência do resfriamento da amostra.

Recentemente, a técnica Espectrometria de Lente Térmica (ELT) vem sendo otimizada em relação aos modelos teóricos e arranjos experimentais utilizados nas medidas [6,7]. Os modelos teóricos permitem a realização de estudos quantitativos nos regimes de altos e baixos valores do coeficiente de absorção óptica e para diferentes dimensões das amostras, permitindo a obtenção de suas propriedades termo-ópticas. Esta técnica faz parte da família dos métodos fototérmicos, e assim como a de deflexão fototérmica, tem seus mecanismos de detecção dependentes dos processos de conversão da energia absorvida em calor.

A proposta deste trabalho é utilizar a técnica de lente térmica como método de detecção do efeito de refrigeração óptica em amostras vítreas. Inicialmente foi escolhido o mesmo vidro ZBLAN:Yb³⁺ utilizado por Epstein e colaboradores [5] nos experimentos de deflexão fototérmica. Foram também realizados experimentos em amostras do vidro aluminosilicato de cálcio em função da concentração de sílica e dopados com diferentes concentrações de íons de Yb³⁺. A justificativa para o estudo deste sistema é a ausência na literatura de vidros óxidos que possam apresentar efeito de refrigeração óptica. Como sabido, os vidros óxidos possuem características vantajosas com relação aos não óxidos porque em geral apresentam propriedades físicas e químicas superiores.

Durante os experimentos nos dois tipos de vidro, fluorozirconato e aluminosilicato de cálcio, os transientes medidos evidenciaram que além do efeito de lente térmica havia a ocorrência de lente de população. Assim, foi necessário modificar o modelo teórico da técnica de modo que a análise dos dados experimentais pudesse ser realizada levando-se em consideração os efeitos de lente térmica e de lente de população. Estas novas considerações permitiram medir parâmetros não-lineares, termo-ópticos e aqueles relacionados ao efeito de refrigeração óptica.

Capítulo 2

Refrigeração óptica

2.1.Histórico

Em 1929, o pesquisador Alemão Peter Pringsheim propôs um estudo prevendo que a incidência de luz monocromática em vapor de sódio poderia induzir efeito de refrigeração por meio de luminescência anti-Stokes [8]. A idéia apresentada é descrita na Figura 2.1, que mostra um diagrama com dois níveis de energia, o fundamental e o excitado. A fonte de luz com energia hv excita átomos do estado fundamental para os níveis de menor energia do estado excitado. Em seguida, após processos de termalização, ocorre emissão de fótons com energia maior do que a absorvida. Assim, o material é refrigerado à medida que a luminescência retira energia da amostra. Alguns anos mais tarde, em 1950, o pesquisador Francês A. Kastler avaliou o sistema proposto por Pringsheim e previu a ocorrência de um pico de refrigeração com taxa maior do que 10 K/s. Entretanto, Kastler jamais tentou realizar este experimento, justificando que se alguma refrigeração fosse observada, esta não seria grande o suficiente para que pudesse ser utilizada em aplicações práticas [9].



Figura 2.1: Ciclo do efeito de refrigeração óptica.

A primeira demonstração de refrigeração óptica por emissão anti-Stokes só foi realizada em 1981 por Djeu e Whitney. Eles refrigeraram gás de CO_2 bombeando-o em 10,6 μ m, obtendo emissão anti-Stokes em 4,3 μ m [10].

Em 1945, Vavilov [11] foi o primeiro a questionar se o efeito de refrigeração óptica poderia ser observado em corantes luminescentes. Em 1972, Erickson [12] realizou medidas no corante rodamina-6G bombeando a amostra com um laser de HeNe em 632,8 nm. Ele obteve emissão anti-Stokes na região do amarelo. A partir dos seus dados ele calculou a eficiência quântica de luminescência, e o valor encontrado foi 0,88, abaixo do requerido para processos de refrigeração óptica. Ele observou um pico de emissão proveniente de impurezas, em torno de 665 nm, que foi por ele atribuído como o limitador da emissão da rodamina-6G, justificando assim a razão de não ter observado refrigeração óptica [12]. Simultaneamente, Chang e colaboradores [13] realizaram medidas na rodamina-B dissolvida em metanol e deduziram que um valor mínimo de 94% para a eficiência quântica era necessário para obtenção de refrigeração óptica no corante. As tentativas de se obter refrigeração óptica neste corante foram abandonadas por cerca de 20 anos [13] e só foram retomadas na década de 1990 quando Zander e Drexhage [14] conseguiram realizar a demonstração experimental do

efeito. Neste trabalho, eles concluíram por meio de medidas espectroscópicas que o efeito de refrigeração óptica foi alcançado em corantes de rodamina-6G, para um bombeio em 579 nm. No trabalho os autores enfatizaram que a eficiência quântica de luminescência deve ser 0,984 ou superior para que a redução de temperatura possa ocorrer. Isto foi obtido realizando-se desoxigenação da solução a partir da purga com nitrogênio.

Alguns anos mais tarde, em 1996, Clark e Rumbles [15] observaram o efeito de refrigeração óptica na rodamina-101 purificada. Nesse trabalho, eles bombearam a solução de 580 até 680 nm, observando-se refrigeração óptica no intervalo espectral entre 620 e 634 nm. Ao bombear a solução por quatro horas, usando o comprimento de onda de 634 nm e com uma potência de 350 mW, eles obtiveram uma redução de temperatura de 4 K [15]. Este trabalho recebeu algumas críticas por parte de Mungan e Gosnell [16], entre elas a dependência linear da variação de temperatura da amostra mesmo depois de quatro horas de exposição com laser de bombeio. Esperava-se uma dependência exponencial [16]. Posteriormente, em 1998, Clark e Rumbles conseguiram validar seus resultados [17-18]. No entanto, nesta época o interesse sobre os trabalhos em corantes já havia diminuído porque em 1995 o efeito de refrigeração óptica foi mostrado em uma amostra vítrea [5]. Este trabalho redirecionou os esforços dos pesquisadores desta área para vidros, cristais e semicondutores, pois materiais de estado sólido, segundo Mungan e Gosnell, deveriam apresentar condições mais favoráveis para futuras aplicações [19].

Os estudos de refrigeração óptica em materiais de estado sólido foram iniciados por Kastler em 1950 e em seguida por Yatsiv em 1961. Eles foram os primeiros a propor o uso de íons terras-raras em sólidos transparentes como materiais promissores para este tipo de aplicação, devido principalmente, aos altos valores de eficiência quântica que estes podem apresentar [9,20]. O primeiro material de estado sólido usado neste tipo de experimento foi o cristal de YAG dopado com 1% Nd³⁺. Nesse experimento, Kushida e Geusic tentaram refrigerar o cristal de YAG:Nd³⁺ bombeando-o em 1064 nm, não observando refrigeração óptica [21]. Como dissemos anteriormente, a primeira comprovação experimental de refrigeração óptica em vidros ocorreu em 1995 por meio de medidas realizadas no vidro ZBLAN dopado com Yb³⁺ [5]. Para Nemova e Kashyap [4], o sucesso na realização deste experimento está fundamentalmente conectado com o desenvolvimento e comercialização de fibras de vidro fluoreto com alto grau de pureza. Desde então, vidros e cristais dopados com Yb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ têm sido estudados, na maioria das vezes apresentando efeito de refrigeração óptica. Estudos indicam que estes materiais podem ser utilizados para se obter

refrigeração com grandes reduções de temperatura, podendo-se atingir aproximadamente 100 K [1].

Outra linha de ação para obtenção de refrigeração ótica de sólidos tem sido o estudo de materiais semicondutores [1]. A primeira tentativa experimental foi realizada por Gauck e colaboradores [22], em 1997, que utilizaram uma amostra de GaAs/GaInP e atribuíram à eficiência quântica do material, de 96%, a responsabilidade pelo insucesso. Dois anos mais tarde, Finkeissen e colaboradores [23] publicaram a observação do efeito no semicondutor GaAs/GaAlAs. Porém, em 2007, Hasselveck e colaboradores [23-24] mostraram que os autores fizeram interpretação equivocada dos dados experimentais. O principal obstáculo nessa área tem sido a fabricação de amostras com o devido grau de pureza. Por isso, trabalhos ainda têm sido realizados em busca da primeira observação experimental do efeito de refrigeração óptica em materiais semicondutores.

2.2. Termodinâmica

A polêmica entre os pesquisadores Pringsheim e Vavilov [25-26] contribuiu decisivamente para o entendimento de que o processo de refrigeração óptica não viola as leis da termodinâmica. Vavilov acreditava que o processo de refrigeração por emissão anti-Stokes violava a segunda lei da termodinâmica [11]. Ele argumentou que esse ciclo de refrigeração seria reversível e que o ganho de energia ao induzir emissão em comprimentos de onda menores significaria transformar calor em trabalho de forma completa. Vavilov ainda chamou a atenção para dados experimentais do espectro de luminescência de alguns líquidos, os quais indicavam que o rendimento quântico¹ era sempre menor do que a unidade. A resposta de Pringsheim foi de que com excitação realizada com luz monocromática e unidirecional, o ciclo de refrigeração por emissão anti-Stokes seria por luminescência isotrópica e de banda larga, resultando em aumento de entropia. Assim, o processo seria irreversível [25]. Pringsheim ainda mencionou que a alta eficiência quântica de luminescência e o equilíbrio térmico do estado excitado deveriam ser obtidos para se otimizar a emissão. Em seguida, Vavilov publicou outro trabalho e argumentou mais dois pontos [26]. Primeiro, rebateu a explicação de Pringsheim sobre o aumento da entropia justificando que com o uso de espelhos e lentes o feixe poderia ser novamente direcionado e que tal argumento não deveria ser usado para afirmar o aumento da entropia. Landau, motivado pelo próprio Vavilov, mostrou que o

¹ Rendimento quântico é definido como a razão entre a energia de fluorescência média e a de bombeio.

argumento de Pringsheim para o aumento da entropia era válido [27]. A segunda crítica de Vavilov era ainda com relação ao trabalho de 1929 de Pringsheim, no qual ele sugeria que para o efeito ser observado no gás de sódio a pressão deveria ser baixa o suficiente para não haver decaimentos não-radiativos e alta o suficiente para garantir equilíbrio térmico entre os dois níveis excitados. Vavilov acreditava que estes dois processos não poderiam ser satisfeitos simultaneamente. No entanto, como vimos no tópico anterior, anos mais tarde foi observado efeito de refrigeração óptica no gás de CO₂, mostrando que de fato este processo era possível. Landau encerrou a discussão entre os dois pesquisadores desenvolvendo uma teoria termodinâmica para este processo considerando a entropia da fonte de bombeio. Ao introduzir o que chamou de temperatura efetiva da radiação, Landau provou que a emissão possui maior entropia do que o feixe de bombeio. Portanto, Landau conclui que era possível se obter um ganho para a energia maior do que a unidade.

A Figura 2.2 descreve um processo de refrigeração óptica idealizado, considerando a entrada e a saída dos fluxos de energia e de entropia em um conversor. O conversor recebe fluxos de energia e entropia com taxas \dot{E}_B e \dot{S}_B a partir de uma fonte de bombeio, e libera fluxos com taxas \dot{E}_F e \dot{S}_F , respectivamente. Durante o processo, calor é transferido a uma taxa \dot{Q} do reservatório refrigerado, e carregado para fora pelas taxas de saída. Observa-se que foram considerados processos irreversíveis internos ao conversor.



Figura 2.2: Diagrama esquemático de um conversor de energia.

No caso de um refrigerador óptico dopado com íons terras-raras, a fonte de bombeio na Figura 2.2 é o laser, o conversor é o íon terra-rara dopado na matriz, que é o reservatório refrigerado, e por fim, a energia e a entropia liberadas para o reservatório quente é a luminescência. Supondo que não há acumulo de energia e entropia no sistema, ou seja, dE/dt = 0 e dS/dt = 0, a primeira lei da termodinâmica para este sistema pode ser escrita como:

$$\dot{E}_{F} = \dot{E}_{R} + \dot{Q} \tag{2.1}$$

A segunda lei fica:

$$\dot{S}_F = \dot{S}_B + \frac{Q}{T} + \dot{S}_G \tag{2.2}$$

 \dot{S}_{G} é a taxa de entropia para processos irreversíveis como, por exemplo, relaxação nãoradiativa e emissão espontânea [19]. Considerando a relação $T_{j} = \dot{E}_{j} / \dot{S}_{j}$ [4] em (2.2), e logo após, substituindo (2.1) em (2.2), pode-se escrever (2.3) resultando em:

$$\frac{\dot{E}_F}{T_F} = \frac{\dot{E}_B}{T_B} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_G = \frac{\dot{E}_B + \dot{Q}}{T_F}$$
(2.3)

 T_F e T_B são as temperaturas induzidas pela fluorescência e pelo bombeio, respectivamente. Reescrevendo a equação (2.3) pode-se calcular o parâmetro denominado de coeficiente de rendimento ou também conhecido como eficiência de resfriamento, relativo à potência de bombeio absorvida, isto é, $\eta_c = \dot{Q} / \dot{E}_B$, de modo que:

$$\eta_c = \frac{T - \Delta \tilde{T}}{T_F - T} \tag{2.4}$$

sendo $\Delta \tilde{T} = \frac{TT_F}{T_B} \left(1 + \frac{\dot{S}_G}{\dot{S}_B} \right) = \Delta T + T \frac{T_F \dot{S}_G}{\dot{E}_B}$. O valor máximo de η_c é alcançado quando $\dot{S}_G = 0$, porque $\Delta \tilde{T} = \Delta T = TT_F / T_B$.

Para determinar \hat{S}_{G} , considera-se que a entropia é gerada apenas por processos nãoradiativos, podendo ser por decaimento do nível excitado via interação elétron-fônon ou por meio de processos de transferência de energia para impurezas não fluorescentes. Defini-se que E_F é a energia do fóton emitido multiplicado pelo número de íons excitados na amostra. Portanto, a potência média de luminescência emitida pela amostra e que resulta em refrigeração é dada por $\dot{E}_F = E_F / \tau_R$. Caso a mesma quantidade de energia tenha decaimento não-radiativo, então a média de aquecimento depositada na amostra é $\dot{E}_A = E_F / \tau_{NR}$. A eficiência quântica de luminescência pode ser escrita como:

$$\eta_q \equiv \frac{1/\tau_R}{1/\tau_R + 1/\tau_{NR}} = \frac{\dot{E}_F}{\dot{E}_F + \dot{E}_A} \Longrightarrow \dot{E}_A = \frac{1-\eta_q}{\eta_q} \dot{E}_F$$
(2.5)

 τ_R e τ_{NR} são as constantes de tempo de vida, radiativo e não-radiativo, respectivamente. Aqui se considera que não há reabsorção de modo que toda a emissão emerge da amostra. O excesso de entropia que caracteriza \dot{S}_G é dado pela diferença entre a energia térmica que é depositada na amostra em temperatura T e a que é transferida para fora via luminescência, à temperatura T_F [28], portanto:

$$\dot{S}_{G} = \left(\dot{E}_{B} + Q\right) \left(\frac{1 - \eta_{q}}{\eta_{q}}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F}}\right)$$
(2.6)

Assim, substituindo a equação (2.6) em (2.4) e usando (2.1) e (2.5), tem-se:

$$\eta_c = \left(\frac{1}{T_F - T}\right) \left[T - \Delta T - TT_F \left(1 + \eta_c\right) \frac{1 - \eta_q}{\eta_q} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F}\right)\right]$$
(2.7)

Simplificando a equação (2.7), tem-se a eficiência de refrigeração escrita da seguinte forma:

$$\eta_c = \eta_q \frac{T - \Delta T}{T_F - T} - 1 + \eta_q \tag{2.8}$$

Da equação (2.8) pode-se perceber que se $T_B > T_F > T$, a primeira e a segunda leis da termodinâmica permitem que η_c seja maior do que 1. Pode-se também observar que quando $\eta_q = 0$, η_c é igual a -1, pois toda energia de bombeio é convertida em calor.

No tópico seguinte será deduzida uma nova equação para a eficiência de refrigeração de caráter mais espectroscópico e conveniente para análise e discussão dos resultados deste trabalho. Será definido um novo e importante parâmetro que está diretamente relacionado com o termo η_c e que será denominado de potência de refrigeração.

2.3. Modelo de quatro níveis

Sheik-Bahae e Epstein [1] propuseram um sistema de quatro níveis de energia para descrever um refrigerador óptico. A Figura 2.3 mostra que o estado fundamental é representado por dois níveis, $E_1 e E_0$, com diferença de energia δE_g , enquanto que o estado excitado é também descrito por dois níveis, $E_3 e E_2$ com diferença de energia δE_u . A excitação laser é sintonizada para hv e ressonante com a diferença entre os níveis $E_1 e E_2$. Foi assumido que toda transição que gere emissão espontânea ocorre a uma taxa W_R , assim como toda transição não-radiativa entre os níveis excitado e fundamental é dada pela taxa W_{NR} . É também considerado que cada estado alcança quase-equilíbrio térmico por meio de interação elétron-fônon com taxas $w_1 e w_2$, para os estados fundamental e excitado, respectivamente.



Figura 2.3: Sistema de quatro níveis de energia para um refrigerador óptico.

As equações de taxa que descrevem as densidades de população são dadas por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{I}{h\nu} + \frac{R}{2} \left(N_2 + N_3 \right) - w_1 \left(N_1 - \frac{g_1}{g_0} N_0 e^{-\delta E_g / k_B T} \right)$$
(2.9)

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{I}{hv} - RN_2 + w_2 \left(N_3 - \frac{g_3}{g_2} N_2 e^{-\delta E_u/k_B T} \right)$$
(2.10)

$$\frac{dN_3}{dt} = -RN_3 - w_2 \left(N_3 - \frac{g_3}{g_2} N_2 e^{-\delta E_u/k_B T} \right)$$
(2.11)

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 \tag{2.12}$$

de modo que $R = 2(W_R + W_{NR})$ é definida como a taxa de decaimento total, σ_{I2} é a seção de choque de absorção para a transição entre os níveis E_I e E_2 , I é a intensidade da luz laser incidente, e g_i representa os fatores de degenerescência de cada nível. A potência de aquecimento depositada no sistema será a diferença entre as frações das energias absorvida e irradiada, ou seja:

$$P_{aqu} = \sigma_{12} I \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) - W_{rad} \left[N_2 \left(E_{21} - E_{20} \right) + N_3 \left(E_{31} - E_{30} \right) \right] + \alpha_b I \qquad (2.13)$$

E que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$P_{aqu} = \sigma_{12} I \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) - W_{rad} \left[\left(N_2 + N_3 \right) \left(2hv_P + \delta E_g \right) + 2N_3 \delta E_u \right] + \alpha_b I \quad (2.14)$$

Note-se que foi adicionado o termo que descreve a absorção do bombeio por impurezas eventualmente presentes no material, α_b . Assumindo-se que a excitação do sistema seja feita por um laser CW, a densidade de população no estado estacionário é obtida, e assim as equações 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12 podem ser resolvidas para N_0 , N_1 , N_2 e N_3 e substituídas na equação 2.14. A aproximação adotada desconsidera efeito de saturação e assume degenerescência igual a 1 para todos os níveis. Assim, P_{aqu} fica:

$$P_{aqu} = \alpha I \left(1 - \eta_q \frac{h \nu_F}{h \nu} \right) + \alpha_b I$$
(2.15)

sendo
$$\eta_q = W_R / (W_R + W_{NR})$$
 a eficiência quântica de luminescência,
 $hv_F = hv + \frac{\delta E_g}{2} + \frac{\delta E_u}{1 + (1 + R / w_2)e^{\delta E_u / k_B T}}$ a energia de emissão média e $\alpha = \frac{\sigma_{12}N}{(1 + e^{\delta E_g / k_B T})}$ a

absorção ressonante do estado fundamental, ou seja, a absorção de energia hv pelos íons do nível E_1 , de modo que estes possam ser excitados para o nível E_2 . A equação para α mostra que para temperaturas baixas, quando $k_BT < \delta E_g$, há redução da absorção do bombeio em razão da diminuição da agitação térmica, que reduz a população do nível superior do estado fundamental. Isto faz com que materiais que possuam δE_g menores sejam escolhidos como matrizes hospedeiras, para que temperaturas mais baixas possam ser alcançadas. Já a equação para $h v_F$ mostra que em temperaturas mais baixas, a luminescência é deslocada para energias menores resultando na diminuição da eficiência de refrigeração óptica (equação (2.17)).

Se P_{aqu} é a potência de aquecimento gerada no sistema, $-P_{aqu}$ é igual à potência de refrigeração ou potência "*cooling*", P_c . Usando a definição de potência absorvida $P_{abs} = (\alpha + \alpha_b)I$, P_c pode ser escrita como:

$$P_{c} = P_{abs} \left(\eta_{q} \eta_{abs} \frac{\lambda}{\lambda_{F}} - 1 \right)$$
(2.16)

de maneira que $\eta_{abs} = \alpha / (\alpha + \alpha_b)$ é definida como a fração dos fótons do laser de bombeio que estão envolvidos na refrigeração, λ é o comprimento de onda do laser de bombeio e λ_F o comprimento de onda médio da emissão.

Por fim, dividindo a equação (2.16) pela potência absorvida obtém-se a eficiência de refrigeração óptica, escrita explicitamente como:

$$\eta_c = \eta_q \eta_{abs} \frac{\lambda}{\lambda_F} - 1 \tag{2.17}$$

Escrevendo em termos da energia, tem-se:

$$\eta_c = \eta_q \eta_{abs} \frac{E_F}{E} - 1 \tag{2.17'}$$

A dependência da refrigeração óptica com a temperatura, que leva à diminuição de α e ao deslocamento da luminescência média para comprimentos de onda maiores, resulta em um T_{minimo} . Essa temperatura mínima pode ser reduzida por meio da diminuição da absorção da matriz e aumento da eficiência quântica. Esses dois objetivos podem ser alcançados se os materiais forem fabricados com compostos ultra puros, e ainda, por meio da escolha de matrizes e íons que combinados tenham níveis de energia do estado fundamental menos espaçados entre si.

2.4. Materiais

Após a primeira observação experimental de refrigeração óptica, em 1995, vários trabalhos têm reportado este efeito em materiais dopados com íons terras-raras. Alguns vidros e cristais dopados com Yb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ têm apresentado este efeito. A Tabela 1 relaciona os materiais que até o momento tem apresentado efeito de refrigeração óptica.

Classe do material	Íon ativo	Matriz	Máxima energia de fônon (cm ⁻¹)	T (K)	$\Delta T_{máx}$ (K)	Referência
Vidros						
Fluoreto	Yb^{3+}	ZBLANP	506	ТА	0,3	Epstein (1995)
				ТА	16	Mungan (1997a)
				ТА	21	Luo (1998)
				301	65	Gosnell (1999)
				ТА	92	Thiede (2005)
				300-100	-	Mungan (1997b)
Fluoreto		ZBLAN	580	ТА	0,33	Murtagh (1999)
				ТА	3	Seletskiy (2007)
				TA	3,7	Rayner (2001a)
				TA	6	Heeg (2004)
				TA	13	Rayner (2001b)
				TA	48	Edwards (1999)
Fluoreto	Yb^{3+}	BIG	-	-	-	Fernandez (2000)

Tabela 2.1: Vidros e cristais dopados com terras-raras que apresentaram efeito de refrigeração óptica. As referências podem ser encontradas no trabalho de G. Nemova [4].

Fluoreto	Yb^{3+}	ABCYS	-	TA	0,13	Guiheen (2006)
Fluoro-cloreto	Yb^{3+}	CNBZn	-	-	-	Fernandez (2000)
Fluoreto	Tm^{3+}	ZBLAN	580	TA	1,2	Hoyt (2000)
				TA	19	Hoyt (2003)
				TA	24	Hoyt (2003)
Fluoro-cloreto	Er^{3+}	CNBZn	-	ТА	0,5	Fernandez (2006)
Cristais						
Óxido	Yb^{3+}	$KGd(WO_4)_2$	-	TA	-	Bowman (2000)
Óxido	Yb^{3+}	$KY(WO_4)_2$	-	TA	-	Mungan (2000)
Óxido	Yb^{3+}	YAG	630	TA	8,9	Fernandez (2002)
Óxido	Yb^{3+}	YsiO ₅	-	ТА	1	Epstein (2001)
Fluoreto	Yb^{3+}	BaY_2F_8	400	TA	4	Bigotta (2006a,b)
Fluoreto	Yb^{3+}	LiYF ₄	450	TA	6,3	Bigotta (2007)
				TA	69	Seletskiy (2008)
				TA	148	Seletskiy (2009)
				TA	143	Seletskiy (2010)
				TA	188	Seletskiy (2011)
Cloreto	Yb^{3+}	KPb ₂ Cl ₅	200	70-300	-	Fernandez (2002)
				150-300	-	Mendioroz (2002)
Fluoreto	Tm^{3+}	BaY_2F_8	400	ТА	1,5	Patterson (2004)
				ТА	3,2	Patterson (2008)
Cloreto	Er ³⁺	KPb ₂ Cl ₅	200	ТА	0,7	Fernandez (2006)
				ТА	0,12	Condon (2009)

Nota: *T* é a temperatura inicial da amostra e $\Delta T_{máx}$ é a máxima variação de temperatura na amostra. TA é a temperatura ambiente.

Para medir as temperaturas listadas acima nos respectivos materiais, diferentes métodos e instrumentos têm sido utilizados. São eles a técnica deflecção fototérmica, o termopar, a câmera infravermelha e a termometria diferencial de luminescência. Recentemente, Seletskiy e colaboradores [29] observaram uma redução de temperatura para 110 K em um cristal de LiYF₄ dopado com Yb³⁺. Este resultado evidenciou que o cristal LiYF₄:Yb³⁺ é o material que apresentou até agora maior redução de temperatura. Na Figura 2.4 pode-se observar que o valor de 110 K já se aproxima do limite das previsões teóricas feitas para o efeito de refrigeração óptica em vidros e cristais dopados com terras-raras.

Assim, vê-se que certo avanço nessa área já foi alcançado desde a primeira observação experimental em 1995.



Figura 2.4: Eficiência de refrigeradores ópticos baseados no ZBLANP:Yb³⁺ em comparação com refrigeradores termoelétricos. Esta figura foi extraída da referência [30].

A observação de refrigeração óptica em materiais dopados com Tm^{3+} e Er^{3+} abriu novas perspectivas na área, uma vez que as amostras ZBLANP:Yb³⁺ são muito difíceis de serem obtidas com a devida pureza e qualidade óptica. A Tabela 2.1 mostra que até o momento não se obteve refrigeração óptica em vidros óxidos. A justificativa tem sido feita em razão da alta energia de fônon destes sistemas e a dificuldade de se atingir valores próximos de 100% para a eficiência quântica de luminescência. Entretanto, os vidros óxidos possuem algumas vantagens com respeito aos fluoretos e fluoro-cloretos e que são requeridas para materiais candidatos à refrigeração a laser. Por exemplo, maior dureza e resistência a corrosão são importantes para se obter alto grau de polimento óptico, e permitir altas intensidades de bombeio sobre o material. Esta foi uma das razões que nos motivou a estudar o vidro óxido aluminosilicato de cálcio, que pelas superiores propriedades termo-ópticas que a matriz apresenta, poderia apresentar maior eficiência de refrigeração óptica em relação aos vidros não óxidos.

2.5. Íons terras-raras

Um dos fatores determinantes no estudo de materiais para refrigeração óptica é a combinação entre as propriedades da matriz e as dos íons ativos. Os íons ativos têm o papel de absorver a radiação da fonte de bombeio e reemiti-la com energia maior, o que precisa ocorrer com eficiência quântica de emissão próxima de um. Os íons terras-raras são os elementos da tabela periódica entre o Lantânio e o Lutécio. No estado de oxidação mais estável, o 3+, eles possuem a camada 4f parcialmente preenchida. Assim, a configuração eletrônica fica denotada por [Xe]4f^N, sendo <u>N</u> igual a 1 para o Cério (Ce³⁺) e 14 para o Lutécio (Lu³⁺). Vale lembrar que estados de oxidação 2+ e 4+ também podem estar presentes na amostra, como por exemplo, a valência 4+ para o Cério e o Térbio e a 2+ para o Európio e o Itérbio [31]. As transições eletrônicas que podem ocorrer na camada 4f definem as propriedades de luminescência de cada íon. A camada 4f é blindada pelas mais externas 5s e 5p, resultando em baixa interação entre a matriz hospedeira e o íon ativo. Isto em geral resulta em espectros com bandas de absorção e emissão estreitas e com alta eficiência quântica de luminescência. Estas características são determinantes para o possível uso desses materiais para refrigeração óptica [1,32].

A configuração de estados eletrônicos 4f depende das interações eletrostáticas entre os elétrons da respectiva camada, das interações spin-órbita e da interação com o campo cristalino. Os estados resultantes dessas interações são representados pela notação espectroscópica dada por ^{2S+1}L_J, em que L, S e J são os momentos angulares orbital, de spin e total, respectivamente. Utilizando-se as regras de Russell-Sanders e Hund, os níveis de energia para cada elemento terra-rara, mostrado na Figura 2.5, podem ser calculados [31-32]. Foram indicados na figura apenas os estados fundamentais e os primeiros estados excitados.

Os elétrons nos estados excitados de maiores energias podem relaxar para mais do que um estado de energias menores, resultando em mais possibilidades de decaimentos nãoradiativos, que são indesejáveis para a refrigeração óptica. Apesar disso, em 2006 Fernandez e colaboradores mostraram efeito de refrigeração óptica em um cristal de KPb₂Cl₅ e em um vidro CNBZn, ambos dopados com Er^{3+} . O efeito foi observado bombeando-se o terceiro nível excitado do Er^{3+} , sendo que efeitos de conversão ascendente também foram observados durante o processo [33].



Figura 2.5: Níveis de energia 4f dos íons terras-raras trivalentes, para energias até 20000 cm⁻¹. Os íons estão ordenados com respeito ao aumento da energia do primeiro estado excitado. O Promécio (Pm) é o único elemento terra-rara radioativo, e por isso, é mostrado em cinza. O eixo da direita mostra a eficiência de refrigeração ideal $\eta_c = \Delta E/E_B$, para $\eta_q = 1$, assumindo-se que $\Delta E = E_F - E_B = 2,5k_BT \approx 500$ cm⁻¹ para 300 K (curva cinza). Figura extraída da referência [1].

Por meio da equação (2.17'), nota-se que quanto menor a energia de bombeio, maior será a eficiência de refrigeração. Por isso, na Figura 2.5, a curva cinza aumenta para os elementos terras-raras que possuem o primeiro estado excitado com energia menor. Entretanto, ao passo que a energia de bombeio diminui, surgem problemas relacionados com o aumento da relaxação não-radiativa e ausência de fontes de bombeio para estas regiões. Estas características são fatores limitantes para a escolha dos íons ativos para refrigeração óptica. Segundo Epstein e Sheik-Bahae [1], levando-se em conta principalmente a disponibilidade atual de fontes de bombeio, seria recomendável estudar materiais dopados com íons que tenham energias dos primeiros estados excitados maiores do que 2000 cm⁻¹.

2.6. Matrizes

Como já vimos na equação (2.17'), menores energias de bombeio resultam em maiores eficiências de refrigeração, e quase sempre, em menores valores para a eficiência quântica de luminescência. Isto ocorre porque as taxas de decaimentos não-radiativos aumentam exponencialmente à medida que a separação entre o estado fundamental e o excitado diminui [28]. Em 2009, Hehlen e colaboradores [34] propuseram um critério de escolha para as matrizes hospedeiras de íons terras-raras considerando as suas respectivas energias de fônons máximas. Foram considerados valores específicos para os decaimentos não-radiativos, estabelecendo-se uma relação entre as propriedades da matriz e as dos íons terras-raras ativos, de modo que a refrigeração óptica possa ser maximizada. Este critério sugere que a refrigeração óptica só ocorre se a energia de bombeio for maior do que oito fônons da matriz hospedeira [34]. A Figura 2.6 lista os íons terras-raras com energia do primeiro estado excitado maior do que 2000 cm⁻¹. Mostra também algumas matrizes que já apresentaram efeito de refrigeração óptica e outras que são consideradas promissoras para esta aplicação. Uma condição importante assumida para se calcular essa energia de fônons máxima é a de que 90% da eficiência de refrigeração pode ser alcançada se $E_p > 8 \hbar \omega_{max}$. Portanto, a Figura 2.6 pode ser utilizada como um guia na procura de novos materiais para refrigeração óptica. Note-se também que todos os materiais listados na Tabela 1 estão abaixo da linha $E_p >$ 8/10/max, na Figura 2.6. Isto reforça a validade do critério de se considerar a energia de fônons na escolha de um novo material para refrigeração óptica.

Desta forma, o uso de íons com baixa energia do primeiro estado excitado parece ser o caminho para se obter refrigeração óptica com altas eficiências, em especial, refrigeração a partir da temperatura ambiente. A Figura 2.5 mostra que os valores teóricos para o Dy^{3+} e o Ce^{3+} sugerem eficiências de resfriamento de aproximadamente 17 e 29%, respectivamente. Portanto, refrigeração óptica poderia ser possível nos cristais KPb₂Cl₅ e BaY₂F₈ dopados com Dy^{3+} , uma vez que estas matrizes já apresentaram efeito de refrigeração óptica quando dopadas com Yb^{3+} , além do Tm^{3+} no cristal BaY₂F₈, e o Er^{3+} no cristal KPb₂Cl₅. A figura indica ainda que o íon Ce^{3+} poderia também gerar refrigeração no cristal KPb₂Cl₅, e também nos cristais de LaBr₃ e de Cs₂NaYI₆.



Figura 2.6: Combinação de íons ativos e matrizes hospedeiras para o efeito de refrigeração óptica. Figura extraída da referência [1].

Os vidros e cristais fluoretos são potencialmente melhores do que os vidros e cristais óxidos para este tipo de aplicação por apresentarem energias de fônons mais baixas. Alguns cristais óxidos (YAG, YalO₃ e Y₂O₃), no entanto, possuem energia de fônons da ordem do vidro ZBLAN e aplicações destes materiais como hospedeiros poderiam ser feitas quando dopados ao menos com Yb³⁺. Para os vidros óxidos, Epstein e Sheik-Bahae [1] sugerem apenas os teluretos como candidatos para refrigeração óptica, considerando-se que vidros óxidos a base de sílica geralmente possuem energia de fônon muito elevada para serem utilizados. Nossa justificativa para investigar o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, LSCAS, neste trabalho é baseada nos fatos de que este material possui energia de fônon da ordem de 850 cm⁻¹ e é obtido a vácuo resultando em amostras sem a presença de radicais OH⁻. A observação de refrigeração óptica em materiais com energias de fônons mais altas, como mostrado na Figura 2.6, sugerem que esta hipótese pode ser comprovada. Para efeito de comparação, os experimentos foram também realizados em amostras com maior concentração de sílica. Algumas características químicas, mecânicas, térmicas e ópticas, das matrizes hospedeiras são importantes no funcionamento desses materiais como meios ativos para refrigeradores ópticos. Materiais higroscópicos como é o caso dos vidros fluoretos não são ideais para estas aplicações, porque a absorção de moléculas de água pode incluir impurezas no material causando até mesmo a extinção do efeito de refrigeração óptica, como demonstrado por Rayner e colaboradores [35].

Como dissemos anteriormente, materiais para refrigeração óptica devem apresentar alta dureza para se obter alta qualidade no polimento óptico. Outras características importantes como alta condutividade térmica e alto índice de refração são também recomendados. No caso de alta condutividade térmica, temperaturas criogênicas poderiam ser alcançadas com maior rapidez. Altos valores para o índice de refração, desde que o material tenha alto grau de pureza, devem conduzir a maiores valores para a eficiência quântica de luminescência, e conseqüentemente, maiores eficiências de refrigeração óptica [1].

2.7. Pureza do material

Impurezas em materiais utilizados para refrigeração óptica podem ser divididas em duas classes e são as causas principais de aquecimento no material. A primeira pode ser chamada de impurezas macroscópicas, que são os defeitos presentes dentro e fora do volume excitado pelo laser e que podem absorver o bombeio e contribuir para a relaxação não-radiativa, gerando aquecimento no material. Este tipo de problema precisa ser minimizado durante o processo de fabricação do material. Por exemplo, para o vidro LSCAS, o qual é composto de Al₂O₃, CaO, SiO₂ e MgO, partículas não-dissolvidas do dopante, como o óxido de Yb₂O₃, podem agir como centros espalhadores ou absorvedores de luz, gerando calor. Este problema pode ser minimizado aumentando-se a temperatura ou o tempo de fusão. Outro cuidado a ser tomado é com o polimento óptico desses materiais para que partículas microscópicas não sejam aderidas na superfície do vidro, causando aquecimento no material quando o mesmo é excitado com altas potências de bombeio [1].

A segunda classe de impurezas ocorre em níveis atômicos. A relaxação por fônons pode ocorrer por meio da interação entre íons ativos do estado excitado com fônons da matriz, como descrito na seção 2.3. Além disso, a relaxação multifônons também pode ocorrer por meio de interações com impurezas metálicas da matéria prima e de moléculas incorporadas durante o processo de fabricação do material, como por exemplo, moléculas de OH⁻. Em 2007, Hehlen e Epstein [36] mostraram que para o vidro ZBLAN:Yb³⁺ operar em temperaturas criogênicas com refrigeração óptica eficiente, a concentração de moléculas OH⁻ não deve ser maior do que aproximadamente 100 ppb. Neste trabalho, os autores também analisaram aquecimentos indesejáveis causados por alguns metais. A Figura 2.7 mostra que entre os elementos que mais interferem estão Cu²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺. Isto porque seus espectros de absorção ocorrem na região de bombeio, do visível ao infravermelho próximo, e

ainda porque são encontrados como impurezas na maioria dos compostos químicos utilizados na produção dos materiais de interesse. Segundo os referidos pesquisadores, as concentrações para estes metais deveriam ser menores do que 100 ppb e abaixo de 2 ppb para o Cu^{2+} [1,36].

Outras impurezas em materiais dopados com Yb³⁺, por exemplo, podem ser os íons Er^{3+} e o Tm³⁺. Processos de transferência de energia entre pares de Yb³⁺- Er^{3+} e Yb³⁺-Tm³⁺ podem ocorrer, e levar a diminuição da eficiência quântica, comprometendo assim o efeito de refrigeração óptica. Concentrações limites para o Er^{3+} e o Tm³⁺, de 5 e 500 ppm, respectivamente, são sugeridas para que estes íons não diminuam a eficiência quântica do material [1,36].



Figura 2.7: Seção de choque de absorção de vários metais de transição no vidro ZBLAN, medida em temperatura ambiente. Figura extraída da referência [1].

A Figura 2.7 mostra que alguns íons terras-raras são mais indicados no que diz respeito a se evitar aquecimentos causados por metais de transição. Estes íons são o Dy^{3+} e o Ce^{3+} . No entanto, estes íons precisam ser incorporados em matrizes com baixas energias de fônons para que o efeito de refrigeração óptica seja possível. Uma boa matriz para estes íons é o KPb₂Cl₅ por apresentar energia de fônon da ordem de 200 cm⁻¹ e não ser higroscópico como a maior parte dos cloretos e brometos. Um problema no uso do KPb₂Cl₅ dopado com íons de Ce^{3+} é a dificuldade de obtenção de lasers de alta potência operando no modo contínuo para serem utilizados como fontes de bombeio na região de 5 µm. Ao contrário, para estas matrizes dopadas com Dy^{3+} , fontes de bombeio de alta potência no modo contínuo, na faixa de 3 µm, podem ser obtidas por meio de lasers com cristais paramétricos (OPO) [1]. Assim, o cristal

 $KPb_2Cl_5:Dy^{3+}$ tem grande potencial para se atingir maiores valores de eficiência de resfriamento para refrigeração óptica, em especial visando temperaturas criogênicas.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo apresentamos os materiais investigadas em nosso trabalho para observação do efeito de refrigeração óptica, além da descrição dos métodos utilizados no processo de caracterização dos mesmos.

3.1. Amostras utilizadas

As amostras do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopadas com Itérbio foram preparadas a partir dos seguintes óxidos (% em peso): 47,4% de CaO; (41,5 - X)% de Al₂O₃; 7% de SiO₂ e 4,1% de MgO, com X = 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5% de Yb₂O₃. As amostras com concentrações de 7 e 9% de Yb₂O₃ foram preparadas retirando-se proporcionalmente Al₂O₃ e CaO. Foram ainda preparadas amostras do vidro aluminosilicato de cálcio (CAS) com maior concentração de sílica, nas seguintes composições (% em peso): (34% - X) de CaO; (27,9 - X)% de Al₂O₃; 34% de SiO₂ e 4,1% de MgO, com X = 0,5, 2, 5, 7, 9, 11% de Yb₂O₃.

As etapas do processo de fabricação dos vidros estão descritas em outras teses do nosso grupo, como por exemplo, na tese de J.H. Rohling [37]. O forno utilizado está ilustrado na foto da Figura 3.1.



Figura 3.1: Foto do forno a vácuo onde são preparadas as amostras dos vidros LSCAS e CAS dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 .

A mistura de óxidos foi fundida em cadinho de grafite a uma atmosfera do forno de $\sim 4x10^{-2}$ torr. A temperatura de fusão foi de aproximadamente 1600°C. Este processo de fusão a vácuo remove a água presente no forno e também da mistura, garantindo a preparação de vidros com concentrações reduzidas de radicais OH⁻. Deste modo, a banda de OH⁻ em 2,7-3,8µm é minimizada nestes materiais. Após o corte, as amostras foram opticamente polidas usando-se lixa d'água de granulação 800, 1000, 1500, 2000 e 2500. Em seguida, para o espelhamento das superfícies e remoção de riscos, foram utilizados panos de polimento com pasta de diamante com partículas de 3 e 1 µm de diâmetro, respectivamente. Devido aos resultados obtidos, foi necessário utilizar reagentes com maior grau de pureza, e por isso, outras amostras LSCAS dopadas com Itérbio ainda foram preparadas. As amostras refeitas foram os vidros com concentração de 2 e 4 % em peso de Yb₂O₃. Neste caso, a fim de evitar qualquer tipo de contaminação, não foi realizada homogeneização dos reagentes. Portanto, os materiais foram pesados diretamente no cadinho de grafite, em seguida, iniciou-se o processo de fusão do vidro. Para estas amostras os reagentes tinham os seguintes graus de pureza: CaCO₃ (99,999%), Al₂O₃ (99,999%), SiO₂ (99,999%), MgO (99,998) e Yb₂O₃ (99,998).

Por fim, utilizamos uma amostra do vidro ZBLAN:Yb³⁺ que foi cedida pelo Dr. Markus P. Hehlen do Laboratório Nacional de Los Alamos nos Estados Unidos. Como o efeito de refrigeração óptica já havia sido observado nesta amostra, a partir de medidas com a técnica de deflexão fototérmica, num primeiro momento ela foi empregada como amostra referência. A Tabela 3.1 mostra todas as amostras estudadas neste trabalho com os respectivos graus de pureza dos compostos utilizados na fabricação dos vidros.

Reagentes óxidos	Grau de pureza (%)	$LSCAS+Yb_2O_3$	$CAS+Yb_2O_3$	ZBLAN:Yb ³⁺
CaCO ₃	99,95; 99,99; 99,999	0,25	0,5	<i>(a)</i>
Al_2O_3	99,995; 99,999	0,5	2	-
SiO ₂	99,999	1	5	-
MgO	99,99; 99,998	2	7	-
Yb ₂ O ₃	99,998	3	9	-
-	-	4	11	-
		5		

 Tabela 3.1: Amostras, componentes e purezas dos reagentes utilizados neste trabalho.

Nota: (a) Amostra cedida pelo Dr. Markus P. Hehlen do Laboratório Nacional de Los Alamos, Estados Unidos.

3.2. Métodos

3.2.1. Medidas de absorção óptica e luminescência

No processo de determinação de parâmetros termo-ópticos, medidas do coeficiente de absorção óptica são necessárias. Caso o material apresente emissão de luz após ser excitado, o espectro de emissão torna-se também necessário para a caracterização do material analisado. Assim, no estudo de materiais para refrigeração óptica é de grande importância a obtenção dos espectros do coeficiente de absorção óptica e de luminescência. Estes espectros podem auxiliar no processo de avaliação do potencial desses materiais, por meio de estimativas, para uso em refrigeradores ópticos, além de contribuírem para obtenção de resultados quantitativos. Neste trabalho, as medidas do coeficiente de absorção óptica realizados no Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) – UEM e no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) – UEMS. As medidas de luminescência também foram realizadas no GEOF.

A lei de Beer-Lambert descreve que a absorção óptica em um material pode ser descrita da seguinte forma [38]:

$$I_t = I_0 e^{-AL} \tag{3.1}$$

sendo I_t a intensidade transmitida, I_0 a intensidade incidente, A o coeficiente de absorção óptica e L a espessura da amostra. A equação (3.1) pode ser reescrita levando-se em conta a parcela de radiação refletida nas superfícies da amostra, como exemplificado na Figura 3.2. A refletância R é definida por $[(n-1) / (n+1)]^2$, na qual n é o índice de refração linear da amostra [39].



Figura 3.2: Comportamento da intensidade da radiação ao longo da amostra, e as reflexões nas interfaces.

Reescrevendo a equação (3.1) em termos das potências transmitida e incidente tem-se:

$$A = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{P_t}{P_0 \left(1 - R \right)^2} \right)$$
(3.2)

Aqui P_t é a potência transmitida, P_0 é a potência incidente e L é a espessura da amostra.

Nas medidas de absorção realizadas no GEOF utilizou-se um espectrômetro portátil, Ocean Optics modelo HR4000. O sinal foi coletado por uma fibra óptica posicionada em uma das superfícies da amostra, enquanto uma lâmpada de tungstênio foi posicionada, como mostrado na Figura 3.3. A detecção e aquisição dos espectros de absorção foram feitas utilizando-se uma câmera CCD, e por meio de um software do próprio espectrômetro. O tempo de integração usado foi de 300ms para um número de 30 médias. Também foram realizadas medidas do coeficiente de absorção óptica a partir da montagem dos experimentos de LT. Isto foi feito a partir da medida das potências transmitida e incidente nos vários comprimentos de onda da excitação. O espectro do coeficiente de absorção foi determinado usando-se a equação (3.2).



Figura 3.3: Arranjo experimental das medidas de absorção óptica no GEOF-UEMS.

A Figura 3.4 mostra a arranjo experimental utilizado nas medidas de luminescência. Nesse experimento foi utilizado um monocromador da marca Jobin Yvon modelo iHR-320. Para bombear as amostras foi utilizado um laser de diodo operando em 975 nm com potência de 160 mW. O laser foi incidido em uma das superfícies da amostra e a emissão coletada lateralmente utilizando-se uma fibra óptica. O detector utilizado nessas medidas foi um InGaAs, refrigerado à aproximadamente -30°C. O tempo de integração foi de 500 ms.



Figura 3.4: Arranjo experimental das medidas de luminescência no GEOF-UEMS.

3.2.2. Espectrometria de lente térmica

A espectrometria de lente térmica utilizada foi a de feixe duplo no modo descasado, conforme mostrado na Figura 3.5. Este método ainda não havia sido adotado para medida de refrigeração óptica em materiais no estado sólido. Durante os experimentos observou-se a ocorrência de efeito de lente de população juntamente com o de efeito de lente térmica, o que demandou uma correção no modelo teórico da técnica em relação ao derivado por Shen e colaboradores [40]. O modelo proposto para descrever tanto o efeito de lente térmica quanto o de lente população será apresentado no Capítulo 4.

Os experimentos foram realizados com o intuito de observar o efeito de refrigeração óptica nas amostras estudadas. Utilizou-se um laser de Ti:Safira, operando de 826 a 1025 nm, para excitar as amostras, e um laser de HeNe em 632,8 nm como feixe de prova. O perfil de intensidade de cada feixe laser, de excitação e de prova, foi determinado com um medidor de perfil ThorLabs, modelo BP104-UV. Este equipamento mede o perfil do feixe em tempo real. Por meio dessas medidas, calcularam-se os parâmetros geométricos do arranjo experimental, determinando-se o raio da cintura do feixe de excitação, ω , o raio da cintura do feixe de prova, ω_{op} , o raio do feixe de prova na posição da amostra, ω_p , a distância focal do feixe de excitação e prova, Z_{oe} e Z_{op} , respectivamente, além da distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, Z_I , como mostrado na Figura 3.5 (b). Os parâmetros geométricos $m \in V$ são dados por [41]:

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \tag{3.3}$$

$$V = V' + \frac{Z_c}{Z_2} \left(V'^2 + 1 \right)$$
(3.4)

V'é definido pela razão Z_1/Z_c e Z_2 é a distância entre a posição da amostra e o detector. O parâmetro $Z_c = \pi \omega_{op}^2 / \lambda_p$ fornece a distância confocal do feixe de prova, na qual λ_p é o comprimento de onda do laser de prova.


Figura 3.5: (a) *Esquema da montagem da técnica de lente térmica no modo "descasado", e* (b) *disposição dos feixes de excitação e prova na posição da amostra.*

A amostra foi posicionada no foco da lente do feixe de excitação e a incidência desse feixe foi controlada por um obturador. Após atravessar a amostra, o feixe de excitação incide em um detector que funciona como gatilho para o início da detecção do transiente. O feixe de prova foi alinhado com um ângulo menor do que 2º com relação ao feixe de excitação. A distância utilizada para Z_2 foi de aproximadamente 5 m.

Como descrito antes, as medidas foram realizadas em vidros LSCAS e CAS dopados com diferentes concentrações de Yb₂O₃ e para uma única concentração de Yb³⁺ no vidro ZBLAN. Curvas transientes típicas foram obtidas para diferentes potências de excitação em diferentes comprimentos de onda da banda de absorção do íon de Yb³⁺. O procedimento de medir transientes em diferentes potências foi usado para se verificar o comportamento linear ou não entre a potência de excitação, *P*, e a mudança de fase induzida. Como já dissemos, foram realizadas ainda medidas da potência transmitida, *P_t*, e da potência incidente, *P₀*, para se determinar o coeficiente de absorção óptica de cada amostra em função do comprimento de onda.

Capítulo 4

Resultados e discussão

As medidas serão apresentadas na seguinte ordem: absorção e emissão, eficiência quântica de luminescência e parâmetros não-lineares que serão calculados a partir do modelo que considera tanto o efeito de lente térmica como o de lente de população. Em seguida, foram determinados os parâmetros que caracterizam um meio ativo candidato a refrigerador óptico, a partir dos resultados dos experimentos de lente térmica. Finalmente, é apresentada a demonstração experimental do efeito de refrigeração óptica.

4.1. Absorção óptica e luminescência

Os espectros de absorção óptica e de luminescência podem revelar os estados de oxidação dos íons dopantes na matriz, a potência e a eficiência de resfriamento, além de permitirem a realização de estimativa para prever se um determinado material apresenta efeito de refrigeração óptica.

A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorção óptica do vidro LSCAS dopado com diferentes concentrações de Yb₂O₃. O detalhe mostra que houve comportamento linear em função das diferentes concentrações de Yb₂O₃. A Figura 4.2 mostra a emissão do vidro LSCAS dopado com 4% de Yb₂O₃. Por meio desta figura foi possível calcular o comprimento de onda médio da emissão, que delimita a região de bombeio para a obtenção de refrigeração óptica no material. Utilizando-se a equação (4.1), obteve-se $<\lambda_{em}> = (1011 \pm 1)$ nm.

$$\left\langle \lambda_{em} \right\rangle = \frac{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \tag{4.1}$$

Aqui λ é o comprimento de onda de emissão e $I(\lambda)$ é a intensidade de emissão do λ correspondente.



Figura 4.1: Espectro do coeficiente de absorção óptica do vidro LSCAS em função da concentração de íons de Yb_2O_3 . O detalhe mostra o comportamento linear em função da concentração de Yb^{3+} .



Figura 4.2: Espectro de emissão do vidro LSCAS dopado com 4% de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica a posição do comprimento de onda médio de emissão.

Além da matriz LSCAS, analisamos ainda o vidro CAS dopado com Yb₂O₃. A Figura 4.3 mostra as intensidades relativas entre os espectros de absorção e emissão da amostra CAS dopada com 5% de Yb₂O₃. Esse modo comparativo de apresentar os espectros é instrutivo para mostrar onde deve ser feito o bombeio em uma determinada amostra para que ela possa gerar refrigeração óptica. Novamente, a linha vermelha pontilhada indica o comprimento de onda médio de emissão, além de delimitar o início da região onde o bombeio deve ser realizado na tentativa de se observar o efeito de refrigeração óptica no material.



Figura 4.3: Intensidades relativas entre os espectros de absorção e emissão do vidro CAS dopado com 5% de Yb₂O₃. A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão.

Como descrito nos objetivos, um dos focos do trabalho foi avaliar o vidro LSCAS como um novo material para aplicação como meio ativo de um refrigerador óptico e principalmente utilizar a espectrometria de lente térmica para avaliar materiais de estado sólido candidatos à obtenção de refrigeração óptica. Assim, para validar o uso da técnica no estudo e análise deste tipo de fenômeno utilizou-se o vidro ZBLAN dopado com íons de Yb³⁺, uma vez que o mesmo já foi utilizado para se demonstrar efeito de refrigeração óptica. A Figura 4.4 mostra o espectro de emissão do vidro ZBLAN dopado com íons de Yb³⁺. A linha vermelha pontilhada na Figura 4.4 indica o comprimento de onda médio de emissão que foi $<\lambda_{em}> = (995 \pm 1)$ nm. Este valor está em bom acordo com o encontrado na literatura [1]. O

detalhe na figura mostra o coeficiente de absorção óptica do vidro ZBLAN:Yb³⁺ para alguns comprimentos de onda de bombeio. Estes valores foram obtidos durante as medidas de LT utilizando-se o laser de Ti:Safira para a excitação.



Figura 4.4: Espectro de emissão do vidro ZBLAN dopado com íons de Yb^{3+} . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão. O detalhe mostra o coeficiente de absorção óptica para alguns comprimentos de onda.

4.2. Modelo considerando os efeitos de lente térmica e de lente de população

A Figura 4.5 mostra um transiente obtido nos experimentos na amostra do vidro ZBLAN dopado com Yb³⁺. Nota-se no início da curva que há um aumento da intensidade do sinal seguido de diminuição para intervalos de tempo maiores. Após diversas tentativas experimentais foi observado que este aumento poderia ser induzido pelo efeito de lente de população. Esta suposição tornou-se mais provável ao se fazer varredura *Z* ao longo do caminho óptico da lente de excitação e observar que a potência total transmitida variava com a posição, indicando haver efeito não-linear no material. Isto ocorre porque materiais que apresentam índice de refração não-linear, n_2 , maior do que zero apresentam para a parte imaginária de n_2 um comportamento similar ao da Figura 4.6. Notou-se ainda que para

intervalos de tempo maiores, parece haver predominância do efeito de LT sobre a geração do sinal. Como não foi possível separar experimentalmente os dois efeitos, optou-se por modificar o modelo teórico de LT incluindo-se a contribuição do efeito de lente de população sobre o sinal, de modo que o ajuste dos dados experimentais pudesse ser realizado de forma mais realística.



Figura 4.5: Transiente do sinal medido no vidro ZBLAN: Yb^{3+} obtido com excitação em 976 nm e potência de 200 mW. O detalhe mostra o mesmo transiente para um intervalo de tempo entre 0 e 100ms.



Figura 4.6: Sinal "Z-scan" no vidro ZBLAN: Yb³⁺ excitando em 976nm.

4.2.1. Desenvolvimento do modelo

É bem conhecido que o aquecimento de um vidro ou cristal pode induzir mudança nos seus respectivos índices de refração. Além disso, materiais dopados com íons luminescentes também podem apresentar mudanças no índice de refração em razão do mecanismo conhecido como Lente de População (LP). Este efeito ocorre quando íons dos meios ativos são opticamente excitados e o índice de refração muda devido à diferença de polarizabilidade eletrônica entre o estado fundamental e o excitado [42-43]. Ou seja, é necessário sempre considerar que o que se mede no experimento é a mudança de fase total da frente de onda do laser de prova induzida pela variação do índice de refração, independentemente do mecanismo que a induz. Portanto, para a análise da intensidade do centro do feixe de prova é necessário considerar estes efeitos, se presentes durante os experimentos. Desta forma, é conveniente obter um modelo teórico que permita a obtenção de equações matemáticas que descrevam os resultados experimentais contemplando os possíveis mecanismos de geração do sinal. Vale lembrar que a existência e a contribuição do efeito de LP em experimentos de LT já foi observada anteriormente [44], porém, até o momento não há um modelo que contemple estes dois efeitos.

O desenvolvimento do modelo a seguir foi realizado considerando-se a seqüência histórica, ou seja, primeiramente será feito o tratamento do efeito de LT induzido na amostra e em seguida a adaptação para se incluir o termo de lente de população.

Em 1992, Shen e colaboradores [40] resolveram a equação de difusão de calor e utilizaram a integral de difração de Fresnel-Kirchholff para derivar uma equação para o sinal considerando apenas o efeito de lente térmica. Com dependência explicita no tempo, a referida equação tem a forma [40]:

$$I(t) = I(0) \left| \int_{0}^{\infty} \frac{\exp[-i\Phi(g,t)]}{\exp[(1+iV)g]} dg \right|^{2}$$
(4.2)

em que I(0) é a intensidade do feixe incidente e $g = (r/\omega_p)^2$. É preciso determinar a fase $\Phi(g,t)$ para então se obter a equação de ajuste dos dados experimentais. No modelo de LT, $\Phi(g,t)$, que leva em conta apenas o efeito de LT, é escrita em termos de *r* por [40]:

$$\Phi_{LT}(r,t) = \frac{2\pi L}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} \Big[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t) \Big]$$
(4.3)

na qual ds/dT é o coeficiente de temperatura do desvio do caminho óptico, no comprimento de onda do laser de prova, λ_p . Para um material isotrópico, a variação de temperatura, dependente do tempo, na amostra é dada pela solução da equação de condução de calor $\partial \left[\Delta T(r,t)\right] / \partial t - D\nabla^2 \left[\Delta T(r,t)\right] = Q_0 e^{-2r^2/\omega^2}$, cuja solução é [40]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2PA\varphi}{\pi c_e \rho \omega^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt'$$
(4.4)

 $Q_0 = 2PA\varphi / \pi c_e \rho \omega^2$ é o termo de fonte, $t_c = \omega^2 / 4D$ é a constante de tempo característica da formação de LT, ω é raio da cintura do feixe de excitação, $D = k/c_e \rho$ é a difusividade térmica, k é a condutividade térmica, c_e é o calor específico, ρ é a densidade de massa, P é a potência do laser de excitação, A é o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação e φ é a fração de energia absorvida que é convertida em calor no material. Portanto, a fase obtida por Shen e colaboradores é [40]:

$$\Phi(g,t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt'$$
(4.5)

m é outro parâmetro geométrico definido na equação (3.3). O parâmetro θ_{LT} é proporcional a amplitude do sinal de LT, e é dado por [40-41]:

$$\theta_{LT} = -\frac{PAL_{ef}}{k\lambda_{p}}\varphi\frac{ds}{dT}$$
(4.6)

em que $L_{ef} = (1 - e^{-AL})/A$ é a espessura efetiva da amostra, e para alguns materiais luminescentes o parâmetro φ é definido como:

$$\varphi = 1 - \eta \left(\frac{\lambda}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \tag{4.7}$$

sendo $\langle \lambda_{em} \rangle$ o comprimento de onda médio de emissão e η a eficiência quântica de luminescência. Assim, substituindo a equação (4.5) em (4.2), Shen e colaboradores [40] obtiveram uma equação analítica para ajustar os dados experimentais obtidos a partir das medidas de LT.

Para considerar a presença do efeito de lente de população, será feita uma correção na equação (4.5) a partir da inclusão de um termo adicional na equação de fase do modelo de LT [43, 40-41]. Assim, a fase do feixe de prova foi reescrita como segue:

$$\Phi(r,t) = \Phi_{LT}(r,t) + \Phi_{POP}(r,t)$$
(4.8)

A fase do efeito de lente de população $\Phi_{POP}(r,t)$ é definida como [42-43]:

$$\Phi_{POP}(r,t) = \frac{2\pi L}{\lambda_p} \Delta n_{POP}(r,t)$$
(4.9)

Em que a variação do índice de refração $\Delta n_{POP}(r,t)$ causada pelo efeito de lente de população é dada por [42-43]:

$$\Delta n_{POP}(r,t) = c_k N_{exc}(r,t) \tag{4.10}$$

sendo $c_k = 2\pi f_L^2 \Delta \alpha_P / n$. Aqui $f_L = (n^2 + 2)/3$ é o fator de correção do campo local de Lorentz, n é o índice de refração linear, $\Delta \alpha_P$ é a diferença de polarizabilidade entre o estado fundamental e o excitado.

Portanto, é necessário determinar $N_{exc}(r,t)$. A equação de taxa que fornece a população do estado excitado para o íon de Yb³⁺ fica escrita como [45]:

$$\frac{d}{dt}N_{exc}(r,t) = \frac{\sigma_{abs}\lambda I(r)}{hc} \left(N - N_{exc}(r,t)\right) - \frac{N_{exc}(r,t)}{\tau} - \frac{\sigma_{ee}\lambda I(r)}{hc}N_{exc}(r,t) \quad (4.11)$$

na qual λ é o comprimento de onda de excitação, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, N é o número total de íons de Yb³⁺ presentes no material, τ é o tempo de vida do estado excitado e σ_{abs} e σ_{ee} são as seções de choque de absorção e emissão estimulada, respectivamente. A intensidade aqui é dada por $I(r) = I_o exp(-2r^2/\omega^2)$ com $I_o = 2P/\pi\omega^2$. Resolvendo a equação diferencial (4.11) obtém-se $N_{exc}(r,t)$ como:

$$N_{exc}(r,t) = \frac{NC_2 e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}}{\frac{1}{\tau} + C_1 e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + C_1 e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}\right) t \right] \right\}$$
(4.12)

em que C_1 e C_2 são dados por:

$$C_{1} = \frac{I_{o}\lambda(\sigma_{abs} + \sigma_{ee})}{hc} \qquad \qquad C_{2} = \frac{I_{o}\lambda\sigma_{abs}}{hc} \qquad (4.13)$$

Logo, a fase que leva em conta o efeito de lente térmica e de lente de população pode ser escrita como [40-41]:

$$\Phi(g,t) = \underbrace{\frac{\theta_{LT}}{t_c}}_{0} \underbrace{\frac{1}{1+2t'/t_c}}_{0} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}\right)\right] dt' + \underbrace{\theta_{LP}}_{\tau} \frac{e^{-2mg}}{\frac{1}{\tau} + \theta e^{-2mg}} \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + \theta e^{-2mg}\right)t\right]\right\}$$

$$(4.14)$$

aqui, $\theta = C_I$. O parâmetro θ_{LP} é proporcional a magnitude do sinal de LP, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\theta_{LP} = \frac{8\pi L_{ef} f_L^2 \Delta \alpha_P N \lambda \sigma_{abs} P}{hc \omega^2 n \lambda_p}$$
(4.15)

Substituindo a equação (4.14) em (4.2) tem-se a variação temporal da intensidade do centro do feixe de prova no detector, como segue:

$$I(t) = I(0) \int_{0}^{\infty} \frac{\exp\left[-i\left(\frac{\theta_{LT}}{t_{c}}\int_{0}^{t}\frac{1}{1+2t'/t_{c}}\left[1-\exp\left(-\frac{2mg}{1+2t'/t_{c}}\right)\right]dt' + \theta_{LP}\frac{e^{-2mg}}{\frac{1}{\tau}+\theta e^{-2mg}}\left\{1-\exp\left[-\left(\frac{1}{\tau}+\theta e^{-2mg}\right)t\right]\right\}\right)\right]}{\exp\left[(1+iV)g\right]}dg$$

$$(4.16)$$

Neste caso, como não foi possível obter uma equação analítica como a derivada por Shen e colaboradores [40], o ajuste dos dados experimentais foi feito numericamente.

A Figura 4.7 apresenta algumas simulações dos transientes da intensidade, normalizada, do feixe de prova, obtidas com o uso da nova equação para I(t), a 4.16. Estes transientes foram calculados utilizando-se valores conhecidos dos parâmetros termo-ópticos do vidro ZBLAN:Yb³⁺. Observa-se uma nova forma do transiente que leva em conta o efeito de lente térmica e o de lente de população. Note-se que se $\theta_{LP} = 0$, a equação original é recuperada e apenas a contribuição térmica fica representada. A figura ainda mostra o aumento gradativo do efeito de lente de população à medida que a contribuição térmica diminui até atingir zero. Nota-se que o efeito de LP em materiais dopados com íons de Yb³⁺ atinge o estado estacionário por volta de 10 ms, ou seja, em um intervalo de tempo bem mais curto do que o observado para o efeito de lente térmica.



Figura 4.7: Simulação de curvas transientes para diferentes amplitudes do sinal de LT e de LP.

A concavidade da curva transiente relativa ao efeito de LT depende do sinal de ds/dT. A partir da equação (4.6), após o bombeio, se o material analisado tiver ds/dT < 0, θ_{LT} será positivo, e o surgimento de um elemento de lente divergente no material fará a intensidade do feixe de prova diminuir no detector. Ao contrário, se o material apresenta ds/dT > 0, θ_{LT} será negativo e a intensidade do feixe de prova aumentará como conseqüência do surgimento de um elemento de lente convergente na amostra. A Figura 4.8 mostra um transiente também calculado a partir de valores típicos do vidro ZBLAN:Yb³⁺. Na Figura 4.8 (a) tem-se uma curva semelhante à obtida experimentalmente, ou seja, com θ_{LT} positivo, pois o vidro ZBLAN possui ds/dT < 0. Para efeito de ilustração, a Figura 4.8 (b) mostra o sinal para θ_{LT} negativo, que resulta em aumento da intensidade do feixe de prova no detector, isto é, com o mesmo comportamento daquele do efeito de lente de população. Enfatiza-se que o sinal do efeito de LP deve ser positivo, também convergindo o feixe de prova [42]. Nota-se que mesmo nestes casos é possível observar visualmente que a curva tem duas regiões bem distintas em termos do comportamento do transiente.



Figura 4.8: Simulação da intensidade normalizada do feixe de prova em função do tempo, obtida a partir de parâmetros típicos do vidro ZBLAN: Yb³⁺. A figura (a) mostra o transiente com θ_{LT} positivo e a figura (b) para θ_{LT} negativo.

A Figura 4.9 mostra transientes calculados para diferentes valores de *m*, o que foi feito utilizando-se valores dos parâmetros obtidos nos experimentos incluindo-se os efeitos de LT e de LP. Pode-se notar que a detecção dos respectivos efeitos pode ser maximizada ou minimizada dependendo do valor de *m* utilizado. Quando *m* aumenta pode-se observar que a contribuição da LP sobre o sinal diminui e a de LT aumenta. Por outro lado, quando *m* diminui ocorre o inverso, isto é, a contribuição da LP aumenta enquanto a de LT diminui. Ou seja, quando *m* diminui, o que significa aproximar os valores dos raios dos feixes de prova e de excitação, o método torna-se menos sensível para detectar o efeito de LT. Nesta condição, por ser um efeito local, a detecção do efeito de LP aumenta. Além disso, o parâmetro *V* também foi variado, e um comportamento similar ao mostrado na Figura 4.9 foi observado para V = 7,5, 15 e 30, para m = 30. Portanto, os parâmetros geométricos *m* e *V* podem ser empregados para maximizar ou minimizar a detecção de cada um dos dois efeitos.



Figura 4.9: Variação da intensidade normalizada do feixe de prova como uma função do tempo para três diferentes valores de m. A figura no detalhe mostra os respectivos transientes em intervalos de tempo mais longos.

4.3. Eficiência quântica de luminescência

A eficiência quântica de luminescência η é a principal responsável pelo sucesso ou não de um material candidato à refrigeração óptica. Embora outras características como a energia de fônon da matriz também sejam importantes, η praticamente determina se um material apresentará efeito de refrigeração óptica. Além disso, a determinação deste parâmetro é importante para que as estimativas realizadas a partir dos espectros de emissão e absorção possam descrever prováveis comportamentos experimentais.

A Figura 4.10 mostra um sinal normalizado característico das medidas no vidro ZBLAN:Yb³⁺. A linha em vermelho indica o ajuste realizado com a nova equação descrita neste trabalho, que leva em conta os dois efeitos, de LT e de LP. A partir do ajuste obtiveramse os parâmetros θ_{LT} e t_c , provenientes do efeito de LT e θ_{LP} e τ do efeito de LP. Entretanto, para o cálculo de η precisamos conhecer apenas o parâmetro θ_{LT} , como pode ser visto na equação (4.6). Assim, os resultados de t_c e também dos novos parâmetros obtidos a partir do efeito de LP não serão considerados aqui, o que será feito na seção 4.4.



Figura 4.10: Sinal característico dos experimentos de LT no vidro ZBLAN: Yb^{3+} . A linha em vermelho representa o ajuste feito com a equação de I(t) dada em 4.16, a qual leva em conta os efeitos de LT e de LP. O detalhe mostra o mesmo transiente para t entre 0 e 100ms.

Neste trabalho foram utilizados dois procedimentos para se determinar η por meio dos valores de θ_{LT} . No primeiro, conhecido na literatura como método de "multi-comprimentos de onda" [46], mede-se a amplitude do sinal de LT, θ_{LT} , para diferentes potências do laser de excitação, P, em vários comprimentos de onda de excitação, λ . Tomando-se a razão θ_{LT}/P e dividindo-a pelo produto AL_{ef} , correspondente ao coeficiente de absorção em cada λ , observase que a equação (4.6) pode ser reescrita como:

$$\frac{\theta_{LT}}{PAL_{ef}} = -\frac{1}{k\lambda_p}\varphi\frac{ds}{dT}$$
(4.17)

Denominando-se o lado esquerdo de Θ , e utilizando a equação (4.7), obtém-se:

$$\Theta = a - b\lambda \tag{4.18}$$

na qual $b = \eta(a/<\lambda_{em}>)$ e $a = -(ds/dT)/(k\lambda_p)$.

A Figura 4.11 mostra os valores de Θ em função de λ para o vidro ZBLAN:Yb³⁺. Utilizando-se a equação (4.18) para o ajuste dos dados, obtêm-se os coeficientes *a* e *b*, os quais fornecem o valor de $\eta = (1,00 \pm 0,04)$. Este resultado indica que esta amostra pode apresentar efeito de refrigeração quando excitada em comprimentos de onda maiores do que o de emissão médio, que é em 995 nm. O mesmo procedimento foi tomado para as matrizes LSCAS e CAS dopadas com diferentes concentrações de Yb₂O₃. No entanto, a linearidade obtida nos resultados do vidro ZBLAN:Yb³⁺ não foi observada nos vidros óxidos. A Figura 4.12 mostra os valores encontrados para a amostra LSCAS com 4% de Yb₂O₃ e para a amostra CAS com 2% de Yb₂O₃. Vale mencionar que estas concentrações foram escolhidas por terem mostrado um comportamento mais próximo do esperado, isto é, linear, quando comparadas com as outras concentrações. Contudo, nota-se que a amostra CAS dopada com 2% de Yb₂O₃ ainda apresenta um comportamento não-linear, principalmente após o pico de absorção referente a íons de Yb³⁺, em torno de 976nm. Isto talvez possa ser explicado pela possível presença de íons de Yb²⁺, que por processos de transferência de energia podem gerar um excesso de aquecimento na amostra quando o material é excitado na região anti-Stokes. Os valores de η para cada concentração analisada estão mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14. Além disso, a partir do ajuste na Figura 4.11 também foi possível obter o valor de ds/dT = - $(5,3 \pm 0,7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sabendo-se que $k = (7,7 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ W/(K.cm)}$ [47]. Esse resultado está em acordo com o valor medido por Lima e colaboradores para este vidro, sendo ds/dT = -(5,9) $\pm 1,3$)x10⁻⁶ K⁻¹ [47].



Figura 4.11: Θ do vidro ZBLAN: Yb³⁺ em função do comprimento de onda de excitação. A linha em vermelho representa o ajuste linear.



Figura 4.12: Θ em função do comprimento de onda de excitação para os vidros LSCAS e CAS dopados com Yb³⁺. Em (a) tem-se os resultados obtidos para o vidro LSCAS dopado com 4% de Yb₂O₃, e em (b) os valores para o vidro CAS dopado com 2% de Yb₂O₃.

O segundo método utilizado para determinar η a partir dos dados de θ_{LT} foi o denominado de "amostra referência" [48-49]. Este método baseia-se, primeiramente, na determinação do parâmetro Θ para o vidro não-dopado, que não apresenta luminescência. Assim, Θ do vidro não-dopado, agora definido como Θ_r (amostra referência), pode ser calculado por meio dos valores de k e de ds/dT. Para a matriz ZBLAN, a partir das medidas deste trabalho, encontrou-se um valor de $\Theta_r = (10.9 \pm 0.5)$ W⁻¹. Para o vidro LSCAS o valor foi $\Theta_r = (11.5 \pm 0.6) \text{ W}^{-1}$ [49], enquanto que para o vidro CAS foi de $\Theta_r = (14 \pm 2) \text{ W}^{-1}$ [50]. Desta forma, a partir da razão Θ / Θ_r determinou-se os valores de φ das amostras dopadas, e conseqüentemente, os valores de η para cada vidro estudado. A Tabela 4.1 mostra os resultados do vidro ZBLAN: Yb³⁺ que foram utilizados para calcular η por meio do método da "amostra referência". A média de η foi calculada dos valores da Tabela 4.1, obtendo-se $\eta =$ 0.997 ± 0.003 . Este resultado concorda muito bem com o valor encontrado na literatura de $\eta =$ 0,997 [5]. Os resultados para os vidros LSCAS e CAS estão mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14. Os valores também foram obtidos fazendo-se a média de η calculada a partir de diferentes comprimentos de onda de excitação nas medidas dos vidros LSCAS:Yb³⁺ e CAS:Yb³⁺, assim como mostrado na Tabela 4.1 para o vidro ZBLAN:Yb³⁺.

A Tabela 4.1 mostra ainda os valores de AL_{ef} calculados utilizando-se a equação (3.2) e a definição de espessura efetiva apresentada anteriormente. A razão θ_{LT}/P foi determinada a partir dos valores de θ_{LT} . Uma discussão mais detalhada de como essa última razão é obtida será apresentada mais adiante.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros das medidas realizadas no vidro ZBLAN: Yb³⁺. θ_{LT}/P é a amplitude da contribuição de LT normalizada pela potência de excitação, AL_{ef} é o produto do coeficiente de absorção óptica pela espessura efetiva da amostra. φ representa a parcela de energia absorvida que é convertida em calor e η é a eficiência quântica de luminescência.

λ (nm)	$\theta_{LT}/P(W^{-1})$	AL_{ef}	φ	η
930	$0,265 \pm 0,001$	$0,347 \pm 0,004$	$0,070 \pm 0,004$	$1,00 \pm 0,06$
950	$0{,}228 \pm 0{,}001$	$0,\!434\pm0,\!002$	$0,\!048\pm0,\!003$	$1,\!00\pm0,\!06$
970	$0,\!169\pm0,\!001$	$\textbf{0,}\textbf{578} \pm \textbf{0,}\textbf{002}$	$0{,}027\pm0{,}002$	$1,\!00\pm0,\!07$
990	$\textbf{0,028} \pm \textbf{0,001}$	$\textbf{0,363} \pm \textbf{0,003}$	$0,\!0071 \pm 0,\!0006$	$1,\!00\pm0,\!08$
1010	$-0,020 \pm 0,001$	$0,\!152\pm0,\!003$	$-0,012 \pm 0,001$	$1,\!00\pm0,\!08$

Nota: As incertezas foram estimadas utilizando-se as equações de propagação de erro, até o parâmetro φ . Para estimar as incertezas de η tomamos a porcentagem do erro de φ com relação ao seu valor absoluto e calculamos o equivalente para η . Adotamos este procedimento porque o erro para η mostrou-se muito pequeno, não realista do ponto de vista da medida.

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os resultados de η obtidos nos vidros LSCAS e CAS dopados com diferentes concentrações de Yb₂O₃, para os dois métodos utilizados neste trabalho. Nota-se que os dois métodos fornecem valores concordantes dentro das respectivas barras de erro. As incertezas no método de multi-comprimentos de onda foram maiores quando comparadas com as do método da "amostra referência". Isto deve ter ocorrido em razão da não-linearidade apresentada pelo parâmetro Θ quando obtido em função λ . Este comportamento indica que η não é constante para diferentes comprimentos de onda de excitação nos vidros LSCAS:Yb³⁺ e CAS:Yb³⁺, ao contrário do que foi observado para o vidro ZBLAN:Yb³⁺. Esta variação de η ao longo da banda de absorção talvez ocorra devido à provável presença de impurezas na matéria prima utilizada para se obter os vidros. Embora materiais de alta pureza tenham sido utilizados na produção dessas amostras, conforme informação dos fornecedores, impurezas de Fe estão presentes nos reagentes utilizados, ainda que sejam em quantidades menores do que dezenas de partes por milhão. Assim, quando combinados, os níveis de impurezas podem diminuir a eficiência quântica, em especial para comprimentos de onda onde haja coincidência entre os níveis de energia da absorção desses

íons com os de emissão dos íons de Yb³⁺. Além disso, outras impurezas como íons de Cu²⁺, Co²⁺ e até mesmo Ni²⁺ podem estar presentes e influenciar na ocorrência de não linearidade do comportamento de Θ versus λ . A presença de cristalitos nos vidros LSCAS e estrias em algumas amostras dos vidros CAS também podem ter dificultado a determinação dos coeficientes de absorção óptica com precisão, os quais são utilizados para se determinar Θ e, conseqüentemente, η .



Figura 4.13: Eficiência quântica de luminescência para diferentes concentrações de Yb₂O₃ na matriz LSCAS.



Figura 4.14: Eficiência quântica de luminescência para diferentes concentrações de Yb_2O_3 na matriz CAS.

4.4. Lente de população

Como descrito anteriormente, materiais promissores para refrigeração óptica devem apresentar valores de η próximos da unidade. Isto significa que o sinal do efeito térmico nesses materiais deve ser minimizado. Assim, o efeito de lente de população, que pode surgir após o bombeio, pode ser amplificado e assim limitar o uso de técnicas fototérmicas para o estudo destes materiais [29].

A Figura 4.15 mostra um transiente característico das medidas no vidro ZBLAN:Yb³⁺, com a excitação realizada em 976 nm e uma potência incidente de 300 mW. Observa-se que a nova equação de I(t) que inclui o efeito de LP ajusta-se muito bem à curva experimental. Do ajuste obtivemos $\theta_{LT} = (0,0637 \pm 0,0003)$ e $D = (2,65 \pm 0,02)x10^{-3}$ cm²/s, relativo à contribuição térmica. Por outro lado, também do ajuste, mas proveniente do efeito de lente de população, encontrou-se $\theta_{LP} = (19,5 \pm 0,2)s^{-1}$ e $\tau = (1,69 \pm 0,06)$ ms. Com o intuito de obter um valor médio para D e τ , e também calcular as razões θ_{LT}/P e θ_{LP}/P , mediu-se um total de 10 transientes para diferentes potências de excitação. Os valores médios calculados para $D = (2,63 \pm 0,02)$ e $\tau = (1,64 \pm 0,06)$ ms concordam com os encontrados na literatura para este material [47,2,51].



Figura 4.15: Sinal característico dos experimentos no vidro ZBLAN: Yb^{3+} . A linha em vermelho representa o ajuste feito com a equação para I(t), 4.16, que leva em conta os efeitos de LT e de LP.

A Figura 4.16 mostra as amplitudes dos sinais de LT e de LP para as diferentes potências de excitação. Os pontos experimentais foram ajustados com uma equação linear que forneceu, a partir do coeficiente angular, as razões $\theta_{LT}/P = (0,217 \pm 0,001) \text{ W}^{-1} \text{ e } \theta_{LP}/P = (67,5 \pm 0,7) \text{ s}^{-1} \text{W}^{-1}$. Usando a equação (4.7) e os valores de θ_{LT}/P , $AL_{ef} = (0,900 \pm 0,001) \text{ e } \Theta_r = (10,9 \pm 0,5) \text{ W}^{-1}$, o qual foi calculado na seção anterior deste trabalho, e ainda, $\langle \lambda_{em} \rangle = (995 \pm 1) \text{ nm}$ é possível calcular $\eta = (1,00 \pm 0,04)$. Este resultado está em bom acordo com o obtido na literatura [5] e também com os valores calculados na seção anterior tanto pelo método de "multi-comprimentos de onda" como pelo método da "amostra referência".

Além disso, a partir da equação (4.15) e utilizando-se o valor obtido para a razão θ_{LP}/P , $\omega = (144 \pm 2) \mu m$, n = 1,5 [5], $L_{ef} = (0,379 \pm 0,004)$ cm e $N = A/\sigma_{abs} = (3,2 \pm 0,2) \times 10^{26}$ m⁻³, calculado a partir da seção de choque de absorção, σ_{abs} [19], e do coeficiente de absorção óptica, $A = (2,4 \pm 0,1)$ cm⁻¹, foi possível determinar $\Delta \alpha_P = (0,6 \pm 0,1) \times 10^{-26}$ cm³. Este valor é próximo aos encontrados na literatura para cristais fluoretos e vidros fluorofosfatos dopados com íons de Nd³⁺ [52], os quais variam entre 1×10^{-26} e $2,3 \times 10^{-26}$ cm³, respectivamente. Podese calcular ainda o valor do índice de refração não-linear, n_2 , que ocorre devido à LP. Como pode ser observado, a partir das equações (4.19) e (4.20) [45], a parte real, n'_2 , e imaginária, n''_2 , são proporcionais à $\Delta \alpha_P$ e $\Delta \sigma = \sigma_{em} - \sigma_{abs}$, respectivamente, sendo σ_{em} a seção de choque

de emissão. Assim, usando as equações (4.19) e (4.20) encontra-se $n'_2 = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-9}$ cm²/W e $n''_2 = (0,16 \pm 0,07) \times 10^{-9}$ cm²/W.

$$n'_{2} = \frac{2\pi}{n} f_{L}^{2} \frac{N\lambda\sigma_{abs}\tau\Delta\alpha}{hc}$$
(4.19)

e

$$n''_{2} = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{N\lambda\sigma_{abs}\tau\Delta\sigma}{hc}$$
(4.20)



Figura 4.16: Amplitudes das contribuições de LT e de LP para diferentes potências de excitação no vidro ZBLAN: Yb^{3+} . As linhas em vermelho representam ajustes lineares.

Entre as duas séries de amostras analisada neste trabalho, a que apresentou menor geração de calor foi a do vidro LSCAS dopada com 4% de Yb₂O₃, e por esta razão, foi a escolhida para a realização dos experimentos a procura de refrigeração óptica.

A Figura 4.17 mostra uma curva transiente característica das medidas no vidro LSCAS com 4% de Yb₂O₃, com excitação em 976 nm e potência de 300 mW. Do ajuste, obtivemos $\theta_{LT} = (-0,0975 \pm 0,0006)$, $D = (5,16 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\theta_{LP} = (40,4 \pm 0,6) \text{ s}^{-1}$ e $\tau = (1,11 \pm 0,06)$ ms. Com o intuito de exemplificar e evidenciar a presença do efeito de LP no vidro LSCAS:Yb³⁺, a figura inserida em 4.17 mostra uma simulação do que seria o mesmo transiente obtido experimentalmente tendo apenas o sinal de θ_{LT} invertido. Nota-se que é possível observar com maior evidência a ocorrência de LP na amplitude do sinal detectado. Além disso, assim como nas medidas para o vidro ZBLAN:Yb³⁺, os valores médios para a

difusividade térmica e o τ foram calculados, obtidos a partir de medidas com diferentes potências de excitação. Os valores encontrados foram $D = (5,06 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $\tau = (1,16 \pm 0,06)$ ms. Estes resultados estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura para este material [53-54].



Figura 4.17: Sinal característico dos experimentos com o vidro LSCAS+4% de Yb₂O₃. A linha em vermelho representa o ajuste feito com a equação 4.16, que leva em conta o efeito de LT e de LP. O detalhe mostra uma simulação do que seria o mesmo transiente com o efeito de LT invertido, ou seja, trocando-se o sinal do parâmetro θ_{LT} para positivo.

A Figura 4.18 apresenta os valores das amplitudes do sinal de LT e de LP no vidro LSCAS com 4% de Yb₂O₃ para diferentes potências de excitação. Fazendo-se um ajuste linear dos dados experimentais obteve-se $\theta_{LT}/P = (0,321 \pm 0,001)$ W⁻¹ e $\theta_{LP}/P = (129 \pm 2)$ s⁻¹W⁻¹. Utilizando-se a equação (4.7) e os valores de $AL_{ef} = (0,725 \pm 0,006)$, $\Theta_r = (11,5 \pm 0,6)$ W⁻¹ e $\langle \lambda_{em} \rangle = (1011 \pm 1)$ nm obteve-se $\eta = (1,00 \pm 0,05)$. Este resultado está em bom acordo com os valores calculados na seção anterior tanto pelo método de "multi-comprimentos de onda" como pelo método da "amostra referência". Utilizando-se a equação (4.15), e os valores de θ_{LP}/P , $\omega = (144 \pm 2)$ um, n = 1,66 [54], $L_{ef} = (0,116 \pm 0,004)$ cm e $N = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{26}$ m⁻³, calculado a partir da seção de choque de absorção [54], e de $A = (6,2 \pm 0,1)$ cm⁻¹, encontrou-se $\Delta \alpha_P = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-26}$ cm³. Este resultado está em bom acordo com os valores na literatura para materiais óxidos [55-56].

Finalmente, utilizando as equações (4.19) e (4.20) foi possível calcular $n'_2 = (4 \pm 1)x10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $n''_2 = (1,1 \pm 0,2)x10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Note-se que tanto para o vidro ZBLAN:Yb³⁺ quanto para o vidro LSCAS:Yb³⁺ a parte real de n_2 é maior do que a imaginária. Este comportamento foi observado também em diversas matrizes dopadas com íons de Nd³⁺ e de Cr³⁺ [57].



Figura 4.18: Amplitude do sinal de LT e de LP para diferentes potências de excitação no vidro LSCAS dopado com 4% de Yb_2O_3 . As linhas em vermelho representam os ajustes lineares realizados sobre os pontos experimentais.

A Tabela 4.2 apresenta valores de $\Delta \alpha_P$ e n_2 para algumas matrizes dopadas com íons de Yb³⁺. Nota-se que todos os materiais óxidos mostrados apresentam valores de $\Delta \alpha_P$ maiores do que o do vidro ZBLAN. Alguns trabalhos na literatura têm reportado este mesmo comportamento para uma variedade de matrizes hospedeiras dopadas com íons de Cr³⁺ e Nd³⁺. Estes resultados têm levado os pesquisados dessa área a concluir que os vidros fluoretos devem apresentar, de maneira geral, menores valores de $\Delta \alpha_P$ quando comparados aos vidros óxidos [52-57]. Este fato evidencia a consistência dos resultados experimentais mostrados neste trabalho.

Tabela 4.2: Parâmetros não-lineares para diferentes matrizes dopadas com íons de Yb^{3+} . Materiais $Ac_{P}(x 10^{-26} \text{ cm}^3) = n_2(x 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W})$

Materiais	$\Delta \alpha_P \left(x 10^{-26} cm^3 \right)$	$n_2 (x 10^{-9} cm^2/W)$
ZBLAN:Yb ³⁺	$0,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,3$
LSCAS:Yb ³⁺	$1,3 \pm 0,2$	4 ± 1

^[55] YAG:Yb ³⁺	$1,9\pm0,8$	-
^[56,58] QX:Yb ³⁺	2,3	1,17
^[56,59] Silica:Yb ³⁺	2,8	9

4.5. Refrigeração óptica

4.5.1. ZBLAN: Yb^{3+}

Desde a primeira observação experimental do efeito de refrigeração óptica no vidro ZBLAN:Yb³⁺, algumas técnicas têm sido utilizadas para se investigar o potencial de materiais candidatos a este tipo de aplicação. Os primeiros métodos utilizados foram o de deflexão fototérmica e a câmera de detecção de radiação infravermelha. No entanto, estes sistemas de detecção apresentaram limitações que inviabilizam a utilização no processo de caracterização e na obtenção de valores quantitativos dos parâmetros físicos envolvidos no processo. Para a técnica de deflexão fototérmica a competição entre várias contribuições para o efeito dificultam a interpretação do sinal [29]. Já a câmera de detecção de radiação infravermelha torna-se ineficaz em temperaturas menores do que 250 K [60].

O vidro ZBLAN:Yb³⁺ tem sido muito estudado desde o final da década de 90, provavelmente, por ter sido o primeiro material que se observou o efeito de refrigeração óptica. Em nosso trabalho, propusemos a utilização da espectrometria de LT para estudar materiais promissores à refrigeração óptica e utilizamos este vidro para validar o método.

A Figura 4.19 mostra a amplitude do sinal de LT no vidro ZBLAN:Yb³⁺, normalizada pela potência de excitação, para diferentes comprimentos de onda de bombeio ao longo da banda de absorção do Yb³⁺. Novamente, os ajustes foram feitos incluindo-se os efeitos de LT e de LP. Como o efeito de LP é sempre positivo, utilizamos a avaliação do comportamento do efeito de LT para verificar se houve ocorrência de refrigeração óptica. Ou seja, se houver inversão no transiente do sinal é porque haverá diminuição de temperatura na amostra. Notase que o comportamento do parâmetro θ_{LT}/P é semelhante ao da figura no detalhe à esquerda, a qual foi medida por Mungan e Gosnell utilizando o método de deflexão fototérmica [19]. Observando-se a curva experimental para o comprimento de onda de emissão médio em 995 nm, vê-se que há cruzamento da linha de zero, demonstrando haver inversão de sinal de uma lente

divergente para uma convergente para comprimentos de onda maiores do que aproximadamente 1000 nm. Quando o vidro é excitado de 840 até 995 nm os transientes possuem θ_{LT} positivo porque a matriz ZBLAN tem ds/dT < 0. Por outro lado, ao excitar entre 1000 e 1020 nm foram observados transientes com sinais invertidos, revelando a ocorrência de processo de refrigeração na amostra [1,51,19].



Figura 4.19: Comportamento de θ_{LT}/P do vidro ZBLAN: Yb³⁺ em diferentes comprimentos de onda de bombeio ao longo da banda de absorção do íon Yb³⁺. A figura à esquerda mostra a curva obtida por Mungan e Gosnell a partir do método de deflexão fototérmica [5]. Os transientes mostrados foram obtidos para λ sintonizado em 980 nm e em 1015 nm, com P = 200 mW.

Por ser esta a primeira vez que a técnica de LT evidência este fenômeno em amostras vítreas, a equação (4.6) foi utilizada para melhor interpretação dos resultados, como segue.

$$\frac{\theta_{LT}}{P} = -\frac{AL_{ef}}{k\lambda_n} \varphi \frac{ds}{dT}$$
(4.21)

Nota-se da equação (4.21) que a única possibilidade da razão θ_{LT}/P trocar de sinal é por meio da mudança de φ , uma vez que todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente.

A Figura 4.20 apresenta os níveis de energia para os íons de Yb³⁺ e ilustra os processos que devem ocorrer na amostra durante os experimentos. Nota-se que ao bombear a amostra em torno de 937 nm, os íons de Yb³⁺ são excitados da parte de baixo do estado fundamental para o topo do estado excitado (Figura 4.20 (a)). A relaxação para níveis com energias menores, no estado excitado, gera calor, conforme indicado pela seta. Supondo-se que no retorno dos íons para o estado fundamental, a partir do nível metaestável, todo decaimento seja radiativo, o que é uma boa aproximação neste caso, o valor medido para φ equivale somente à fração de energia convertida em calor a partir do decaimento dos íons do topo para o fundo do estado excitado. Relembrando que $\varphi = 1-\eta(\lambda/<\lambda_{em}>)$, verifica-se que esta quantidade deve ser pequena, como apresentado na Tabela 4.1 da seção 4.3.



Figura 4.20: Níveis de energia dos íons de Yb^{3+} . A figura (a) mostra o processo de geração de calor, enquanto que a (b) exemplifica um processo de resfriamento no material.

A explicação para a inversão de sinal da razão θ_{LT}/P após 995 nm pode ser entendida observando-se a Figura 4.20 (b). Quando bombeamos o vidro ZBLAN:Yb³⁺, por exemplo em torno de 1007 nm, íons de Yb³⁺ são excitados dos níveis superiores do estado fundamental para os níveis de menor energia do estado excitado, e um desequilíbrio térmico é criado. O equilíbrio térmico no meio é restabelecido quando fônons da rede do material são absorvidos pelos íons de Yb³⁺. Este processo ocorre em um período de tempo muito curto, bem menor do que o tempo de vida de emissão, e dá origem a conhecida emissão anti-Stokes [2]. Note-se que caso a razão de íons que decaem para o estado fundamental, por processos radiativos, se aproxime da unidade, φ apresentará valores negativos. Isto significa que a energia térmica está sendo removida do material durante a emissão, como explicitado na ilustração da Figura 4.20 (b).

O método de LT é remoto porque permite medir a variação de temperatura sem nenhum contato físico entre o detector e a amostra. Além disso, permite avaliar o efeito em função do tempo de ocorrência do mesmo e até uma distância *r* do centro do feixe. A equação que nos permite medir esta variação de temperatura foi apresentada por Shen e colaboradores [40], e pode ser escrita em termos de θ_{LT} como segue:

$$\Delta T(r,t) = \frac{\theta_{LT}\lambda_p}{4\pi L_{ef}} \left[Ei\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) - Ei\left(-\frac{2r^2t_c}{\omega^2(2t+t_c)}\right) \right]$$
(4.22)

A Figura 4.21 mostra o comportamento da variação de temperatura, normalizada pela potência de bombeio, como uma função do comprimento de onda de excitação no vidro ZBLAN:Yb³⁺, calculada a partir da equação (4.22). A variação de temperatura medida em 1015 nm, utilizando t = 15 min., foi $\Delta T = (0,26 \pm 0,06)$ K. Os parâmetros utilizados neste cálculo foram: $\theta_{LT}/P = (0,021 \pm 0,001)$ W⁻¹, $\lambda_P = 632,8$ nm, $t_c = (0,015 \pm 0,001)$ s, $L_{ef} = (0,89 \pm 0,04)$ cm, $ds/dT = -(5,3 \pm 0,7) \times 10^{-6}$ K⁻¹, $\omega = (124 \pm 1)$ µm e r = 1 µm. O resultado obtido está em bom acordo com o medido por Epstein e colaboradores, $\Delta T = 0,3$ K, o qual foi determinado utilizando-se uma câmera infravermelha calibrada [5]. Isto demonstra que o método de LT permite quantificar parâmetros relacionados com o processo de caracterização de materiais candidatos à refrigeração óptica. Além disso, a potência de aquecimento, P_{aqu} , ou resfriamento, P_c , e a eficiência de resfriamento, η_c , também podem ser determinadas utilizando-se a espectrometria de LT, como mostra-se a seguir.



Figura 4.21: Variação de temperatura normalizada pela potência de excitação em função do comprimento de onda de bombeio para o vidro ZBLAN:Yb³⁺. Os dados foram calculados para t = 15 min..

Na seção 2.3 foi apresentado o sistema de quatro níveis de energia proposto por Sheik-Bahae e Epstein [61], em 2008, para descrever um refrigerador óptico. O modelo fornece equações analíticas para os parâmetros P_c e η_c . Estas equações podem ser obtidas a partir do modelo da espectrometria de LT, permitindo a avaliação de tais parâmetros a partir do uso direto do método.

Observa-se que a equação (4.21) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\theta_{LT}k\lambda_p}{\frac{ds}{dT}} = P_{abs}\left(\eta \frac{\lambda}{\langle \lambda_{em} \rangle} - 1\right)$$
(4.23)

na qual $P_{abs} = PAL_{ef}$. Comparando-se (4.23) com (2.16) tem-se que $\lambda_F = \langle \lambda_{em} \rangle$, $\eta = \eta_q \eta_{abs}$, e $P_c = (\theta_{LT} k \lambda_p) / (ds/dT)$. Assim, pode-se determinar P_{aqu} , lembrando que $P_c = -P_{aqu}$.

A Figura 4.22 mostra o comportamento da potência de aquecimento em função do comprimento de onda de excitação, obtida por meio da espectrometria de LT em comparação à curva simulada a partir do espectro do coeficiente de absorção óptica. A curva obtida a partir dos experimentos de LT foi calculada usando, $P_{aqu} = -(\theta_{LT}k\lambda_p)/(ds/dT)$, na qual $k = (7,7 \pm 0,7)x10^{-3}$ W/K.cm, $\lambda_P = 632,8$ nm e $ds/dT = -(5,3 \pm 0,7)x10^{-6}$ K⁻¹. Para a curva obtida a

partir do espectro do coeficiente de absorção óptica, utilizamos a equação (2.16), sabendo-se que $P_c = -P_{aqu}$ e $\lambda_F = 995$ nm. O valor usado para o produto $\eta_q \eta_{abs}$ foi obtido do ajusto linear dos pontos experimentais apresentados na Figura 4.23. A Figura 4.22 mostra que as duas curvas são concordantes. A ausência de dados no início da curva obtida a partir do coeficiente de absorção se deve aos baixos valores da absorção nesta região, inviabilizando a determinação de P_{aqu} por este método. Embora as barras de erro mostrem que as duas curvas estão em bom acordo entre 880 a 911 nm, o uso da lei de Beer-Lambert é inadequado para as regiões onde o coeficiente de absorção óptica é menor do que 1 cm⁻¹. Por outro lado, os valores negativos após 995nm mostram que o material está sendo refrigerado. Usando uma potência de bombeio de 200 mW obtivemos um valor para P_c de ~ 0,4 mW em 1015 nm.



Figura 4.22: Potência de aquecimento em função do comprimento de onda de excitação no vidro ZBLAN:Yb³⁺. Os dados representados pelas circulos em preto foram obtidos nas medidas de LT e os dos quadrados em vermelho a partir dos valores do coeficiente de absorção óptica. As duas curvas foram calculadas para P = 200 mW.

Nota-se ainda que é possível obter a equação (2.17) a partir da teoria de LT, normalizando-se a equação (4.23) pela P_{abs} . Assim, obtém-se:

$$\eta_c = \left(\eta \frac{\lambda}{\langle \lambda_{em} \rangle} - 1\right) \tag{4.24}$$

na qual $\eta_c = [(\theta_{LT}k\lambda_p)/(ds/dT)]/P_{abs}.$

A Figura 4.23 mostra a eficiência de resfriamento calculada tanto a partir das medidas de LT como do espectro do coeficiente de absorção óptica. Ajustando-se os pontos obtidos a partir dos experimentos de LT com a equação (4.24), encontra-se $\eta = \eta_q \eta_{abs} = (0,995 \pm$ 0,003). Este resultado está em bom acordo com os valores calculados nas seções anteriores deste capítulo. Utilizando-se este resultado e os valores do espectro do coeficiente de absorção óptica na equação (2.17), é possível obter a curva simulada apresentada na Figura 4.23. Nota-se que as duas curvas estão em bom acordo, exceto nas extremidades. A explicação para a falta de linearidade para os pontos entre 900 e ~920 nm e em 1020 nm, obtidos a partir das medidas de LT, talvez possa ser atribuída à possível presença de impurezas na amostra, tais como íons de Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e OH [36]. Assim, o aquecimento extra devido à presença dessas impurezas deve ser o responsável pela discordância entre as curvas simulada e experimental. A eficiência de resfriamento calculada para a amostra ZBLAN:Yb³⁺ em 1015 nm foi de quase 2%, como pode ser visto na Figura 4.23. Um resultado semelhante foi obtido por Epstein e colaboradores, que também observaram ausência de linearidade para $\lambda \ge 1020 nm$ [5]. Devido às limitações do laser de Ti:Safira utilizado em nossos experimentos, não foi possível avaliar o vidro ZBLAN: Yb $^{3+}$ em comprimentos de onda maiores do que 1020 nm.



Figura 4.23: Eficiência de resfriamento em função do comprimento de onda de excitação para o vidro ZBLAN:Yb³⁺. A curva obtida a partir dos experimentos de LT foi ajustada utilizando-se a equação (4.24). A simulação foi feita utilizando-se o espectro do coeficiente de absorção óptica.

4.5.2. $LSCAS:Yb^{3+}$

Entre as duas matrizes com as diferentes concentrações de Yb_2O_3 , a amostra que apresentou menor geração de calor, quando bombeada na região anti-Stokes, foi a de LSCAS com 4% de Yb_2O_3 . Por isso, foi a escolhida para as medidas de detecção de possível refrigeração óptica.

Embora várias matrizes já tenham apresentado efeito de refrigeração óptica quando dopadas com íons de Yb^{3+} , Tm^{3+} ou Er^{3+} , até o momento, nenhum vidro óxido tem apresentado tal efeito.

A Tabela 4.3 mostra algumas características das matrizes LSCAS e ZBLAN. Apesar de o vidro LSCAS apresentar maior energia de fônons do que o vidro ZBLAN, de acordo com a Figura 2.6, a matriz LSCAS pode alcançar efeito de refrigeração óptica, desde que dopada com íons de Yb³⁺. Além disso, maiores valores para o índice de refração e a condutividade térmica, podem conduzir a temperaturas mais baixas dentro do processo de resfriamento do material [1]. E ainda, por apresentar maior dureza do que o vidro ZBLAN, a matriz LSCAS pode suportar maiores intensidades de bombeio, as quais devem ser requeridas em aplicações que exigem temperaturas criogênicas.

Material	ZBLAN	LSCAS
$\hbar\omega_{max} (cm^{-1})$	506	850
n	1,50	1,66
k (10 ⁻³ W/Kcm)	7,4 - 9	13,1 - 15,5
H (GPa)	2,2	8,3

Tabela 4.3: Comparação entre os parâmetros da matriz ZBLAN e LSCAS, na qual $h \omega_{max}$ é a energia de fônon máxima, n é o índice de refração linear, H é a dureza e k é a condutividade térmica. Os valores apresentados foram obtidos das referências 47, 53, 62-64.

O procedimento utilizado nas medidas do vidro LSCAS:Yb³⁺ foi o mesmo adotado para o vidro ZBLAN:Yb³⁺, apresentado nas seções anteriores. A Figura 4.24 mostra a potência de aquecimento normalizada pela espessura para o vidro LSCAS dopado com 4% de Yb₂O₃ e para a amostra base, isto é, não-dopada. Para calcular P_{aqu} usou-se $\lambda_p = 632,8$ nm, $ds/dT = (12 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ e } k = (15.5 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ W/K.cm}$ [49,63]. Como discutido anteriormente, refrigeração óptica teria sido observada se a curva para o vidro LSCAS:Yb³⁺ tivesse apresentado pontos abaixo de zero na linha vermelha. Isto deveria ocorrer após o comprimento de onda de emissão médio, que para este material foi em 1011nm, como indicado pela linha pontilhada na figura. Além disso, resfriamento poderia ter ocorrido se a curva para a amostra dopada tivesse apresentado dados abaixo daquela da não-dopada. No entanto, nenhuma medida no vidro LSCAS:Yb³⁺ apresentou menor potência de aquecimento do que aquelas feitas no vidro base. Embora nenhuma refrigeração tenha sido de fato detectada, é importante notar que se as medidas forem realizadas em maiores comprimentos de onda do que 1025 nm, talvez o resfriamento possa ser observado, uma vez que a potência de aquecimento do vidro LSCAS:Yb³⁺ apresenta diminuição à medida que os comprimentos de onda aumentam. Infelizmente, não foi possível em nossos experimentos medirmos as amostras até o fim da banda de absorção dos íons de Yb³⁺, em torno de 1040 nm, devido às limitações do laser de Ti:Safira utilizado.



Figura 4.24: Potência de aquecimento, normalizada pela espessura, em função do comprimento de onda de bombeio no vidro LSCAS dopado e não-dopado.

A Figura 4.25 mostra a eficiência de resfriamento em função do comprimento de onda de bombeio, calculada a partir da espectrometria de LT, além da simulação obtida a partir do espectro do coeficiente de absorção óptica. Obviamente, em acordo com o resultado apresentado na Figura 4.24, nenhum efeito de refrigeração é observado. Contudo, por meio do ajuste linear dos pontos experimentais deste parâmetro, utilizando-se a equação (4.24), encontrou-se $\langle \eta \rangle = \langle \eta_q \eta_{abs} \rangle = (0.97 \pm 0.01)$. Este resultado indica que este material está próximo ao limiar do efeito de refrigeração óptica, já que segundo Sheik-Bahae e Epstein, o produto $\eta_q \eta_{abs}$ deve apresentar um valor maior do que 97% para que algum efeito de resfriamento possa ser alcançado [61]. O resultado obtido também foi usado para simular os pontos calculados a partir do espectro do coeficiente de absorção óptica. Note-se que os pontos experimentais medidos no vidro LSCAS:Yb³⁺ por meio da LT mostraram um comportamento menos preciso do que aqueles obtidos no vidro ZBLAN:Yb³⁺ (Figura 4.23). Assim, dois ajustes foram realizados em diferentes intervalos de λ , sendo o primeiro de 900 a 980 nm e o segundo de 980 a 1025 nm. Na primeira parte obtivemos $\eta = \eta_q \eta_{abs} = (0.983 \pm$ 0,003) e na segunda $\eta = \eta_q \eta_{abs} = (0,964 \pm 0,004)$. Este resultado mostra que a eficiência quântica de luminescência varia ao longo do comprimento de onda de excitação, o que não foi observado no caso do vidro ZBLAN:Yb³⁺. O fato dos dados experimentais obtidos pela LT na Figura 4.25 não terem o mesmo comportamento linear após o pico ressonante, em torno de 976 nm, pode indicar a presença de impurezas no material tais como íons de Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ou ainda a presença de cristalitos, que podem causar aquecimento, competindo com o processo de resfriamento óptico [1,36]. Isto explicaria a diminuição da eficiência de resfriamento na região anti-Stokes. Portanto, os resultados sugerem que este material deve ser preparado com maior nível de pureza para se tentar obter refrigeração óptica.



Figura 4.25: Eficiência de resfriamento em função do comprimento de onda de bombeio no vidro LSCAS dopado com 4% de Yb₂O₃. As curvas foram obtidas por meio das medidas de LT e do espectro do coeficiente de absorção óptica. As duas linhas, em vermelho e em verde, representam os ajustes lineares em diferentes intervalos na curva de LT.

Dois trabalhos reforçam a idéia de que se fabricarmos este vidro com mais alto nível de pureza e qualidade óptica, para evitarmos aquecimentos indesejados, poderia resultar na observação do efeito de refrigeração óptica. Um deles foi publicado em 2000 por Bowman e Mungan [51]. A Figura 4.26 (a) mostra os resultados que eles obtiveram para quatro matrizes diferentes dopadas com íons de Yb³⁺. Dois materiais apresentaram efeito de refrigeração óptica, entre eles o vidro ZBLAN. Já as outras duas matrizes não apresentaram o efeito, e, além disso, mostram certa imprecisão para a eficiência de resfriamento, da mesma forma como observado em nosso vidro. Uma das matrizes que naquele trabalho não se obteve resfriamento óptico é o cristal de YAG. Os autores argumentaram que maiores esforços

deveriam ser realizados no processo de refinamento dos materiais para que a refrigeração óptica pudesse ser alcançada nas matrizes de YAG e YLF, ambas dopadas com Yb³⁺. No ano seguinte, Richard I. Epstein e colaboradores reportaram refrigeração óptica em um cristal de YAG dopado com íons de Yb³⁺. O resultado pode ser visto na Figura 4.26 (b) [65]. Vale lembrar que o cristal de YLF:Yb³⁺ que também não havia alcançado refrigeração óptica nos experimentos do ano 2000, não só apresentou o efeito posteriormente, como atualmente pode atingir redução de temperatura para até ~110 K [29].



Figura 4.26: Eficiência de resfriamento de vidros e cristais dopados com íons de Yb³⁺. Figuras extraídas das referências 51 e 65.

Assim, novas amostras do vidro LSCAS dopado com Yb_2O_3 foram produzidas utilizando-se reagentes mais puros. Infelizmente estas novas amostras apresentaram qualidade óptica inferior àquelas utilizadas nas medidas apresentadas anteriormente. As medidas de LT não evidenciaram o efeito de refrigeração esperado. A nosso ver, novas tentativas para se obter efeito de refrigeração óptica neste vidro devem considerar o uso de materiais mais puros e amostras de melhor qualidade óptica.
Capítulo 5

Conclusão

Em conclusão, os resultados deste trabalho mostraram que a espectrometria de lente térmica pode ser empregada para a detecção de resfriamento óptico em vidros dopados com íons terras-raras.

Foi desenvolvida uma nova formulação teórica para descrever os resultados experimentais, na qual o efeito de lente de população foi incorporado ao de lente térmica. A equação obtida foi utilizada nos ajustes dos dados experimentais fornecendo valores absolutos dos parâmetros termo-ópticos e não-lineares. O método permitiu quantificar, com boa precisão, os parâmetros potência de aquecimento e eficiência de resfriamento, fornecendo, para um bombeio de 200mW, os valores de 0,4 mW e de ~2%, respectivamente. Foi possível determinar ainda a variação de temperatura induzida na amostra durante o processo de refrigeração óptica, sendo obtido o valor de $(0,26 \pm 0,06)$ K, que está em bom acordo com o da literatura, de 0,3 K. Os resultados obtidos para estes parâmetros, os quais são considerados essenciais no processo de caracterização de materiais candidatos a meio ativo para refrigeração óptica, estão em bom acordo com a literatura, e, portanto, sugerem o uso da técnica de lente térmica para estudos e análises nesta área.

A inclusão do efeito de lente de população no modelo de lente térmica permitiu a determinação de parâmetros não-lineares como a diferença de polarizabilidade eletrônica e o índice de refração não-linear. Os valores calculados para o vidro ZBLAN:Yb³⁺ foram $\Delta \alpha_P = (0,6 \pm 0,1) \times 10^{-26}$ cm³ e $n_2 = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-9}$ cm²/W e para o vidro LSCAS:Yb³⁺, $\Delta \alpha_P = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-26}$ cm³ e $n_2 = (4 \pm 1) \times 10^{-9}$ cm²/W. Estes resultados são da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura para outros materiais dopados com Yb³⁺, indicando que o método pode também ser usado para se determinar parâmetros de efeitos não-lineares, quando estão presentes nos experimentos.

As características e os resultados apresentados para o vidro LSCAS:Yb³⁺ indicam que refrigeração óptica pode ser alcançada neste material se amostras com maior grau de pureza e qualidade óptica forem produzidas.

Finalmente, os resultados deste trabalho sugerem que a espectrometria de lente térmica é uma técnica que pode ser utilizada durante a busca por novos materiais para refrigeração óptica.

Capítulo 6

Referências bibliográficas

- 1. R. I. Epstein and M. Sheik-Bahae, Optical Refrigeration (Wiley, Weinheim, 2009).
- G. Lei, J. E. Anderson, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I. Epstein, M. T. Murtagh, and G. H. Sigel, "Spectroscopic evaluation of Yb³⁺-doped glasses for optical refrigeration," IEEE J. Quantum Elect. 34, 1839-1845 (1998).
- 3. B. C. Edwards, M. I. Buchwald and R. I. Epstein, "Development of the Los Alamos solid-state optical refrigerator," Rev. Sci. Instrum. **69**, 2050-2055 (1998).
- G. Nemova and R. Kashyap, "Laser cooling of solis," Rep. Prog. Phys. 73, 086501 (2010).
- R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell and C. E. Mungan, "Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid," Nature 377, 500-503 (1995).
- N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, and M. L. Baesso, "Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics," Opt. Lett. 34, 3460-3462 (2009).
- L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, 1 L. S. Herculano, M. L. Baesso, P. R. B. Pedreira, J. Shen, Q. Wen, K. H. Michaelian, and C. Fairbridge, "Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating," Opt. Express 19, 4047-4058 (2011).
- 8. P. Pringsheim, "Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung," Z. Physik. **57**, 739-746 (1929).
- A. Kastler. "Some suggestions concerning the production and detection by optical means of inequalities in populations of levels of spatial quantization in atoms," J. Phys. Radium. 11, 255-265 (1950).
- N. Djeu and W. T. Whitney, "Laser cooling by spontaneous anti-Stokes scattering," Phys. Rev. Lett. 46, 236-239 (1981).
- 11. S. Vavilov, "Some remarks on the Stokes law," J. Phys. 9, 68-73 (1945).

- 12. L. E. Erickson, "On anti-Stokes luminescence from Rhodamine 6G in ethanol solutions," J. Lumin. 5, 1-13 (1972).
- M. S. Chang, S. S. Elliott, T. K. Gustafson, C. Hu and R. K. Jain, "Observation of anti-Stokes fluorescence in organic dye solutions," IEEE J. Quantum Electron. 8, 527-528 (1972).
- 14. C. Zander and K. H. Drexhage, "Cooling of a dye solution by anti-Stokes fluorescence," in Advances in Photochemistry, Vol. 20, D. C. Neckers, D. H. Volman, and G. von Bünau, eds. (Wiley, New York, 1995), pp. 59–78.
- 15. J. L. Clark and G. Rumbles, "Laser cooling in the condensed phase by frequency upconversion," Phys. Rev. Lett. **76**, 2037-2040 (1996).
- 16. C. E. Mungan and T. R. Gosnell, "Comment on laser cooling in the condensed phase by frequency up-conversion," Phys. Rev. Lett. **77**, 2840 (1996).
- 17. J. L. Clark and G. Rumbles, "Reply to comment," Phys. Rev. Lett. 77, 2841 (1996).
- J. L. Clark, P. F. Miller and G. Rumbles, "Red edge photophysics of ethanolic rhodamine 101 and the observation of laser cooling in the condensed phase," J. Phys. Chem. A. 102, 4428-4437 (1998).
- 19. C. E. Mungan and T. R. Gosnell, "Laser cooling of Solids," Adv. At., Mol., Opt. Phys.
 40, 161-228 (1999).
- S. Yatsiv, "Anti-Stokes Fluorescence as a Cooling Process," in Advances in Quantum Electronics, Vol. 26, J. D. Singer, ed. (Columbia Univ. Press, New York, 1961), pp. 200-204.
- T. Kushida and J. E. Geusic. "Optical refrigeration in Nd-doped yttrium aluminium garnet," Phys. Rev. Lett. 21, 1172-1175 (1968).
- H. Gauck, T. H. Gfroerer, M. J. Renn, E. A. Cornell and K. A. Bertness, "External radiative quantum efficiency of 96% from a GaAs/ GaInP heterostructure," Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 64, 143-147 (1997).
- E. Finkeissen, M. Potemski, P. Wyder, L. Vina and G. Weimann, "Cooling of a semiconductor by luminescence up-conversion," Appl. Phys. Lett. 75, 1258-1260 (1999).
- 24. M. P. Hasselbeck, M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, "Effect of high carrier density on luminescence thermometry in semiconductors," Proc SPIE **6461**, 646107 (2007).
- 25. P. Pringsheim, "Some remarks concerning the difference between luminescence and temperature radiation: Anti-Stokes fluorescence," J. Phys. **10**, 495-498 (1946).

- 26. S. Vavilov, "Photoluminescence and thermodynamics," J. Phys. 10, 499-501 (1946).
- L. Landau, "On the thermodynamics of photoluminescence," J. Phys. 10, 503-506 (1946).
- X. L. Ruan, S. C. Rand and M. Kaviany, "Entropy and efficiency in laser cooling of solids," Phys. Rev. B 75, 214304 (2007).
- D. V. Seletskiy, S. D. Melgaard, R. I. Epstein, A. Di Lieto, M. Tonelli and M. Sheik-Bahae, "Local laser cooling of Yb:YLF to 110K," Opt. Express 19, 18229-18236 (2011).
- M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, "Optical Refrigeration," Nat. Photonics 1(12), 693-699 (2007).
- 31. B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths (Wiley, New York, 1965).
- 32. G. Liu and B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005).
- J. Fernadez, A. J. Garcia-Adeva and R. Balda, "Anti-Stokes Laser Cooling in Bulk Erbium-Doped Materials," Phys. Rev. Lett. 97, 033001 (2006).
- M. P. Hehlen, "Novel materials for laser refrigeration," Proc. SPIE 7228, 72280E (2009).
- A. Rayner, "Laser Cooling of Solids," Ph.D. dissertation (University of Queensland, Queesland, 2002).
- M. P. Hehlen, R. I. Epstein and H. Inoue, "Model of laser cooling in the Yb³⁺ -doped fluorozirconate glass ZBLAN," Phys. Rev. B. 75, 144302 (2007).
- 37. J.H. Rohling, "Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio", Tese de Doutorado (Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, 2004).
- M. Gaft, R. Reisfeld and G. Panczer, *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005).
- 39. P. T. Udo, "Tese de Doutorado: Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio," Tese de Doutorado (Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, 2008).
- 40. J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, "A model for cw laser induced modemismatched dual-beam thermal lens spectrometry," Chem. Phys. **165**, 385-396 (1992).

- 41. J. R. Silva, "Dissertação de Mestrado: Estudo de Lente Térmica e Ganho Óptico nos vidros Aluminosilicatos de Cálcio dopados com TiO₂," Dissertação de Mestrado (Universidade Estadual de Maringá UEM, Maringá, 2009).
- 42. M. Traiche and et al., "Pseudo-nonlinear and athermal lensing effects on transverse properties of Cr³⁺ based solid-state lasers," Opt. Commun. **284**, 1975-1981 (2011).
- N. Passilly, E. Haouas, V. Ménard, R. Moncorgé and K. Aït-Ameur, "Population lensing effect in Cr:LiSAF probed by Z-scan technique". Opt. Commun. 260, 703-707 (2006).
- 44. M. Terazima and N. Hirota, "Population Lens in Thermal Lens Spectroscopy," J. Phys. Chem. **94**, 7147-7150 (1992).
- 45. S. M. Lima, "Tese de Doutorado: Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em sólidos dopados com íons Terras-raras," Tese de Doutorado (Instituto de Física de São Carlos – IFSC, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2003).
- 46. S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandes, and T. Catunda and M. L. Baesso, "Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd³⁺-doped fluoride glass," Appl. Phys. Lett. 78, 3220-3222 (2001).
- 47. S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandes, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, "Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry," Phys. Rev. B 60, 15173-15178 (1999).
- M. L. Baesso and A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, and T. Catunda, S. Gama, "Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids," Phys. Rev. B 57, 10545-10549 (1998).
- 49. A. A. Andrade, S. M. Lima, V. Pilla, J. A. Sampaio, T. Catunda and M. L. Baesso,
 "Fluorescence quantum efficiency measurements using thermal lens technique," Rev. Sci. Instrum. 74, 857-859 (2003).
- 50. A. Steimacher, "Tese de Doutorado: Desenvolvimento e caracterização de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Nd³⁺," Tese de Doutorado (Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, 2008).
- S.R. Bowman, C.E. Mungan, "New materials for optical cooling," Appl. Phys. B 71, 807-811 (2000).

- 52. R.C. Powell, S.A. Payne, L.L. Payne, G.D. Wilke, "Four-wave mixing of Nd³⁺-doped crystals and classes," Phys. Rev. B **41**, 8593-8602 (1990).
- 53. A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, and A.N. Medina, "Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses," J. Non-Cryst. Solids 352, 3613-3617 (2006).
- 54. Y. Guyot, A. Steimacher, M. P. Belançon, A. N. Medina, M. L. Baesso, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. Brenier, Anne-Marie Jurdyc, and G. Boulon, "Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses," J. Opt. Soc. Am. B 28, 2510-2517 (2011).
- 55. O. L. Antipov, D. V. Bredikhin, O. N. Eremeykin, A. P. Savikin, E. V. Ivakin, and A. V. Sukhadolau, "Electronic mechanism of refractive index changes in intensively pumped Yb:YAG laser crystals," Opt. Lett. **31**, 763-765 (2005).
- 56. D. N. Messias, T. Catunda, J. D. Myers and M. J. Myers, "Nonlinear electronic line shape determination in Yb³⁺-doped phosphate glass," Opt. Lett. **32**, 665-667 (2007).
- 57. A. A. Andrade, E. Tenório, T. Catunda, M. L. Baesso, A. Cassanho and H. P. Jenssen, "Discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of SrAIF₅:Cr⁺³," J. Opt. Soc. Am. B 16, 395-400 (1999).
- D. Shixun, H. Lili, A. Sugiyama, Y. Izawa, L. Zhuping and J. Zhonghong, "Study of a new ytterbium doped phosphate laser glass," Chin. Sci. Bull. 47, 255-259 (2002).
- 59. B. Wu, P. L. Chu, and J. Arkwright, "Ytterbium-Doped Silica Slab Waveguide with Large Nonlinearity," IEEE Phot. Techn. Lett. 7, 1450-1452 (1995).
- D. V. Seletskiy, S. D. Melgaard, S. Bigotta, A. Di Lieto, M. Tonelli, and M. Sheik-Bahae, "Laser cooling of solids to cryogenic temperatures," Nat. Photonics 4, 161-164 (2010).
- M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, "Laser cooling of solids," Laser Photon. Rev. 3, 67-84 (2009).
- 62. S. Bigotta, D. Parisi, L. Bonelli, A. Toncelli, and M. Tonelli and A. Di Lieto, "Spectroscopic and laser cooling results on Yb³⁺-doped BaY₂F₈ single crystal," J. Appl. Phys. 100, 013109 (2006).
- 63. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra, "Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties," J. Appl. Phys. 85, 8112-8118 (1999).

- 64. A. Novatski, A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot, and G. Boulon, "Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses," J. Appl. Phys. 104, 094910 (2008).
- 65. R. I. Epstein, J. J. Brown, B. C. Edwards, and A. Gibbs, "Measurements of optical refrigeration in ytterbium-doped crystals". J. Appl. Phys. **90**, 4815-4819 (2001).