



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE REFRIGERAÇÃO ÓPTICA EM
VIDROS DOPADOS COM ITÉRBIO PELO MÉTODO DE LENTE
TÉRMICA**

BRUNO DE SOUZA

Maringá/PR
Dezembro de 2022



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE REFRIGERAÇÃO ÓPTICA EM
VIDROS DOPADOS COM ITÉRBIO PELO MÉTODO DE LENTE
TÉRMICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física

Acadêmico: Bruno de Souza

Orientador: Nelson Guilherme Castelli Astrath

Coorientador: Vitor Santaella Zanuto

Maringá/PR
Dezembro de 2022

BRUNO DE SOUZA

INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE REFRIGERAÇÃO ÓPTICA EM VIDROS DOPADOS COM ITÉRBIO PELO MÉTODO DE LENTE TÉRMICA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 30 de setembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Pato Branco

Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S729i	<p>Souza, Bruno de</p> <p>Investigação do efeito de refrigeração óptica em vidros dopados com itérbio pelo método de lente térmica / Bruno de Souza. -- Maringá, PR, 2023. 77 f.: il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath. Coorientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.</p> <p>1. Refrigeração óptica. 2. Espectroscopia Lente Térmica (ELT). 3. Vidros ópticos. 4. Itérbio. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Zanuto, Vitor Santaella, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 23.ed. 530.4</p>
-------	--

Se você busca muito alguma coisa, é de certo que deixará outras no meio do caminho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo cuidado no decorrer desta jornada;

Aos meus pais pelo apoio e incentivo;

Aos professores que me instruíram nas disciplinas obrigatórias;

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto pelo auxílio no decorrer do curso;

Ao meu orientador Nelson Guilherme Castelli Astrath;

Ao Dr. Gabriel Antonio Flizikowski Siqueira, pelo aconselhamento em meio à pesquisa;

Aos moradores da última residência da qual frequentei, dos quais me permitiram morar e me deram apoio em meu trabalho;

Ao meu amigo Hugo que me ajudou quanto as disciplinas obrigatórias;

A Capes pelo suporte financeiro durante a realização do curso;

A minha amiga Jade que me apoiou em momentos difíceis;

A todos que contribuíram tanto direta quanto indiretamente durante os dois últimos anos para a realização deste trabalho.

Dedico aos meus pais.

Gildo e Vanuza

Resumo

Neste trabalho, realizamos uma análise acerca do efeito de refrigeração óptica em sólidos vítreos, sendo um efeito que pode ser obtido para algumas matrizes dopadas com íons luminescentes. Utilizamos como ferramenta de pesquisa a técnica de Lente Térmica (LT) para investigar a possível presença do efeito de refrigeração óptica em matrizes vítreas dopadas com Itérbio, além de caracterizar parâmetros fundamentais para materiais emissores com o intuito de aplicação em fotônica, sendo esses, parâmetros térmicos, ópticos e espectroscópicos. A investigação foi realizada para duas matrizes vítreas, a aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e o telureto (TLZ), dopadas com diferentes concentrações de Yb^{3+} , no intuito de analisar o sinal de LT obtido variando o comprimento de onda do laser de excitação para cada amostra, dentro da banda de absorção do Yb^{3+} . Desse modo, visando constatar se as amostras analisadas são viáveis ao efeito de refrigeração óptica, buscamos obter principalmente a eficiência quântica de luminescência η , visto que uma eficiência tão próxima quanto possível da unidade garante uma maior possibilidade de obtenção do resfriamento óptico. Embora as amostras analisadas apresentem uma taxa de relaxação não radiativa bastante pequena (menores que 15%), além de uma eficiência quântica de luminescência bastante próxima da unidade (entre 0,90 e 0,99), nenhuma das amostras testadas apresentou qualquer sinal de um possível resfriamento. No entanto, ainda existe a possibilidade de haver algum resfriamento para as matrizes de LSCAS e TLZ, talvez para concentrações diferentes de seus componentes, para dopagens menores de Yb_2O_3 ou talvez para amostras que apresentem um maior grau de pureza.

Palavras-chave: LSCAS, TLZ, refrigeração, Lente Térmica,

ABSTRACT

In this work, we performed an analysis about the effect of optical cooling in glassy solids, an effect that can be obtained for some matrices doped with luminescent ions. We used the Thermal Lens (LT) technique as a research tool to investigate the possible presence of the optical cooling effect in ytterbium-doped vitreous matrices, in addition to characterizing fundamental parameters for emitting materials with the intention of application in photonics, these being parameters thermal, optical and spectroscopic. The investigation was carried out for two vitreous matrices, calcium aluminum silicate with low concentration of silica (LSCAS) and tellurite (TLZ), doped with different concentrations of Yb^{3+} , in order to analyze the LT signal obtained by varying the excitation laser wavelength for each sample, within the absorption band of Yb^{3+} . Thus, in order to verify whether the analyzed samples are viable for the effect of optical cooling, we mainly sought to obtain the quantum luminescence efficiency η , since an efficiency as close as possible to unity guarantees a greater possibility of obtaining cooling optical. Although the analyzed samples show a very small non-radiative relaxation rate (less than 15%), in addition to a quantum luminescence efficiency very close to unity (between 0.90 and 0.99), none of the tested samples showed any signal of possible cooling. However, there is still the possibility of some cooling for the LSCAS and TLZ matrices, perhaps for different concentrations of their components, for lower Yb_2O_3 doping or perhaps for samples that have a higher degree of purity.

Keywords: LSCAS, TLZ. cooling, Thermal Lens.

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de níveis de energia eletrônico para o processo de resfriamento a laser para o modelo ideal (a) e para o modelo realista (b), considerando as taxas de relaxamento multifônico. Adaptado da Ref. [1]	8
2.2	Esquemática dos processos de entrada e saída que controlam o balanço da energia durante o processo de refrigeração óptica. Adaptado da Ref. [2].	10
2.3	Esquema de níveis de energia eletrônico para íons de Yb^{3+} . Flechas contínuas ascendentes representam o transições de excitação, flechas contínuas descendentes representam transições radiativas, e flechas tracejadas descendentes representam transições não radiativas. Adaptado da Ref. [3].	13
3.1	Desdobramento do nível f^n [4].	19
3.2	Esquema de níveis de energia para íons de Yb^{3+}	20
4.1	Esquema de feixes da técnica de LT no modo duplo feixe descasado. Reproduzido de Ref. [5].	26
4.2	Esquema geométrico e de posicionamento dos feixes para um sistema em LT no modo duplo feixe descasado. Reproduzido de Ref. [5].	27
4.3	Modos transversais de propagação. Reproduzido de Ref. [6].	29
4.4	Representação da variação do caminho óptico na amostra na aproximação de baixa absorção. O índice de refração e a espessura da amostra podem variar, resultando em uma mudança do caminho óptico. Reproduzido de Ref. [7].	33
5.1	Esquemático da montagem experimental da técnica de Lente Térmica. E_i e L_i descrevem espelhos e lentes, respectivamente.	38
5.2	Esquema de medição do perfil de intensidade para a obtenção dos raios. Reproduzido da Ref. [8].	39
6.1	Espectros do coeficiente de absorção óptica para as amostras de LSCAS e TLZ dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3	42
6.2	Espectro de emissão para a amostra de LSCAS dopada com 4% de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão. Reproduzida da Ref. [9].	43
6.3	Espectro de emissão para a amostra de TLZ dopada com 0,5% de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão.	44

6.4	Espectro de emissão para as amostras de TLZ dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão para a amostra dopada com 0,5% de Yb_2O_3	45
6.5	Sinal característico de LT para a amostra de LSCAS dopadas com 5% Yb_2O_3	46
6.6	Parâmetro (θ) em função da potência de excitação incidente (P) para diferentes concentrações de Yb_2O_3 nas amostras de LSCAS e TLZ.	47
6.7	Tempo característico de formação da lente térmica em função do comprimento de onda de excitação.	49
6.8	Variação do raio do feixe de excitação na superfície da amostra em função do comprimento de onda	50
6.9	Parâmetro θ/P proveniente da amplitude do sinal de LT para as amostras de LSCAS e TLZ em função do comprimento de onda para diferentes concentrações de Yb_2O_3	51
6.10	Potência de aquecimento depositada nas amostras de LSCAS e TLZ para diferentes concentrações de Yb_2O_3 , sendo cada curva obtida para uma potência aproximada de 200 mW	56

Lista de Tabelas

3.1	Configuração eletrônica, configuração eletrônica trivalente dos lantanídeos [10].	18
4.1	Parâmetros geométricos do arranjo da técnica de Lente Térmica.	27
5.1	Espessuras das amostras vítreas após os processos de corte e polimento	40
6.1	Difusividade térmica das amostras.	48
6.2	Eficiência quântica de luminescência.	54

Sumário

Resumo	8
ABSTRACT	9
1	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	4
2 Refrigeração Óptica	5
2.1 Breve revisão histórica	5
2.2 Fundamentação teórica	7
2.3 Transições eletrônicas	9
2.4 Esquema termodinâmico de absorção e emissão em sistema com resfriamento óptico	10
2.5 Modelo de quatro níveis	12
3 Propriedades dos materiais	17
3.1 Terras-raras	17
3.2 Itérbio	20
3.3 Matrizes Vítreas	21
3.3.1 Telureto	22
3.3.2 Aluminossilicato de cálcio	23
4 Lente Térmica	25
4.1 O Efeito de Lente Térmica	25
4.2 Propagação de um feixe Gaussiano	28
4.3 Perfil de temperatura pelo método das transformadas	29
4.4 Variação do caminho percorrido pelo feixe de prova	33
4.5 Mudança de fase do feixe de prova	34
4.6 Propagação do feixe de prova ao detector	35
5 Descrição Experimental	37
5.1 Arranjo Experimental	37
5.2 Esquema de Montagem	37
5.3 Preparo das amostras	39
6 Resultados e discussão	41
6.1 Absorção óptica	41
6.2 Transientes	45

6.3	Avaliação do sinal	50
6.4	Eficiência quântica de luminescência	52
6.5	Potência de aquecimento	53
7	Conclusão	57
	References	59

Capítulo 1

1.1 Introdução

A construção do primeiro laser na década de 1960 por Theodore Maiman [11] foi a base propulsora para o desenvolvimento tecnológico em diversas áreas do conhecimento, sendo algo que incentivou uma geração de cientistas a estudarem de forma aprofundada a interação da radiação eletromagnética com a matéria, viabilizando a criação e fabricação de novos materiais viáveis ao seu uso, principalmente em se tratando de materiais possíveis de serem utilizadas como meio ativo em lasers de estado sólido. A possibilidade de aplicar o laser em variados comprimentos de onda e intensidades em diversos tipos de materiais, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos, permitiu a criação de um conjunto de técnicas e teorias baseadas nos efeitos ocasionados pela interação entre a radiação eletromagnética com a matéria [12, 13].

Quando a radiação eletromagnética incide sobre um dado material, vários efeitos podem ser observados com base nas características do material. Os fenômenos mais básicos e diretos são: a transmissão, a reflexão, e a absorção da radiação. Parte da energia da radiação absorvida pode conduzir aos mais diversos efeitos, como por exemplo: luminescência, efeitos fotoquímicos, fotovoltaicos, dentre outros. O restante da energia absorvida pode ser convertida em calor por meio de processos de decaimento, sejam eles radiativos ou não radiativo. Além disso, o calor gerado na estrutura pode ter também contribuições e repostas em diversas propriedades do material. Em meio a isso, foi desenvolvido um extenso conjunto de técnicas fototérmicas e teorias aplicadas com base nos fenômenos relacionados à absorção da radiação incidente no material [7].

Aqui, utilizaremos o método denominado espectroscopia de Lente Térmica (LT), sendo esta uma técnica fototérmica que se destaca dentre as demais por não ser destrutiva, ser remota e de alta sensibilidade, possibilitando a obtenção de informações acerca das propriedades termo-ópticas dos materiais [7]. O fenômeno de LT foi inicialmente observado em 1964 [14], quando Gordon e colaboradores utilizaram um feixe de laser de He-Ne para incidir em líquidos orgânicos no intuito de realizar estudos focados em espectroscopia Raman. De modo geral, o efeito de LT se trata de um fenômeno obtido quando um feixe laser incide sobre um material, tendo parte de sua energia absorvida convertida em calor, sendo depositada em uma pequena região do material. A variação de temperatura local pode provocar uma deformação superficial em escala nanométrica em materiais sólidos, induzir uma variação em seu índice de refração além de gerar *stresses* termo-ópticos, devido à diferença de expansão, visto que em meio a

incidência de um feixe gaussiano, o aquecimento gerado na superfície do material se dá de forma mais intensa na região central incidida, gerando uma tensão entre cada região. A deformação superficial e a variação do índice de refração ao longo do material podem ser medidas por um segundo feixe, denominado de feixe de prova, colinear ao feixe de excitação. Ao passar pela região termicamente alterada, o feixe de prova tem sua fase alterada pela variação no índice de refração e possivelmente pela deformação superficial, o que permite determinar as propriedades termo-ópticas do material analisado. A técnica da lente térmica tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, sejam eles sólidos [15], líquidos [16] ou gasosos [17], podendo ser utilizada para determinar alguns parâmetros importantes na caracterização dos materiais analisados, tais como a difusividade térmica, o coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura, o coeficiente de absorção óptica, dentre outros.

Neste trabalho, usaremos o método de LT para a caracterização quanto à eficiência quântica de luminescência de matrizes vítreas de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e um vidro telureto de sistema ternário ($\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$), sendo este denominado como TLZ, onde ambas foram dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 . Ainda temos o intuito de constatar a presença de um possível resfriamento. De modo geral, embora o aquecimento gerado em matrizes vítreas em meio à interação com a radiação eletromagnética seja o tipo de interação mais comum, algumas matrizes vítreas ou cristalinas dopadas com elementos terras raras, dispõem da possibilidade de apresentarem um efeito de refrigeração. Tendo como uso o método da LT, buscaremos investigar se as amostras analisadas são viáveis à obtenção de um possível resfriamento a laser, ou, como também é conhecido na literatura, refrigeração óptica, ou do inglês *Laser Cooling* [18].

O efeito de refrigeração óptica foi observado pela primeira vez em materiais sólidos em 1995, em amostras de vidro ZBLAN dopadas com variadas concentrações de Yb_2O_3 [19]. A partir da primeira verificação do efeito, diversas combinações entre matrizes hospedeiras e íons dopantes foram testadas no decorrer dos anos, sendo o íon de itérbio trivalente (Yb^{3+}), um dos íons dopantes mais utilizados quanto à constatação de matrizes viáveis a obtenção do resfriamento [18]. De modo geral, o efeito de refrigeração óptica é descrito como um fenômeno no qual um dado material fotoluminescente, ao ser incidido por um feixe de excitação, emite fótons contendo uma energia superior àquela advinda do feixe incidente, sendo a energia adicional presente na emissão obtida por meio de fônons contidos na estrutura do material, o que acarreta em seu resfriamento. Desse modo, quando um dado material emite fótons contendo uma energia superior aos fótons que incidiram, é dito que o mesmo sofreu um deslocamento anti-Stokes. Normalmente, para a obtenção de um possível resfriamento, é requerido que os materiais dopados apresentem uma eficiência quântica tão próxima quanto possível da unidade [20]. Quanto às possíveis aplicações para esses materiais, tem-se a criação de dispositivos que refrigeram sistemas de precisão, estando livres de vibrações mecânicas [2].

Embora o efeito de LT seja causado pela mudança no índice de refração, a qual é gerada por meio do aquecimento induzido pelo uso de um laser de excitação Gaussiano, é bem conhecido que a variação na temperatura não é o único mecanismo responsável pela mudança no índice de refração. Dito isso, no contexto das matrizes dopadas com elementos terras-raras, como é o caso deste trabalho, é comum se ter o conhecido efeito de Lente de População (LP), o qual exibe uma contribuição na variação do índice de

refração devido a mudança fotoinduzida entre os estados fundamental e excitado presente nos íons dopantes, o que por meio dessa diferença de polarizabilidade, gera uma mudança no índice de refração [21]. Em meio a isso, é interessante que ambas as contribuições sejam discriminadas, de modo a obter um resultado mais preciso. As equações relacionadas a ambas as contribuições dos efeitos de LT e LP foram discriminadas em um trabalho apresentado por Silva em 2012 [9], o qual realizou experimentos em amostras de ZBLAN, LSCAS e CAS dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 , tendo como objetivo principal averiguar a obtenção do resfriamento a laser nesses materiais por meio do uso do método de LT. No entanto, tal efeito apenas foi obtido para a amostra de ZBLAN, visto que já haviam trabalhos prévios acerca desse material, indicando que o efeito poderia ser obtido. Segundo Silva, o resultado desejado para as outras amostras foi obtido devido a fatores como a indisponibilidade de comprimentos de onda maiores na emissão do laser disponível a ele, ou seja, até o fim da banda de absorção do Yb^{3+} , além da possibilidade de haver impurezas presentes nas amostras, reduzindo assim a eficiência de refrigeração, tendo em vista que esse é um parâmetro considerado essencial para a obtenção do resfriamento a laser [9]. Atualmente o Centro de Investigação da Interação Luz-Matéria, da Universidade Estadual de Maringá possui lasers de excitação que podem ser capazes de incidir sobre os materiais nos comprimentos de onde desejados, o que viabiliza a realização deste trabalho. Atualmente o Centro de Investigação da Interação Luz-Matéria, da Universidade Estadual de Maringá possui lasers de excitação que podem ser capazes de incidir sobre os materiais nos comprimentos de onde desejados, de modo que, para a realização deste trabalho, buscaremos obter estes efeitos observando como base o modelo teórico proposto por Silva, que discrimina ambas as contribuições dos efeitos de lente térmica (LT) e lente de população (LP), dos quais podem ser obtidos simultaneamente [9].

O modelo proposto por Silva tem como base o modelo previamente apresentado por Shen e colaboradores em 1992, o qual foca apenas no efeito de lente térmica para o modelo de feixe duplo descasado, onde se tem a incidência de um feixe de excitação seguido por um feixe de prova colinear ao primeiro [9, 22]. A proposta de Silva consiste em levar em consideração o efeito de LP no modelo previamente apresentado para o efeito de LT, incluindo ambas as contribuições na variação de fase do feixe. No entanto, é importante ressaltar que as equações propostas por ele apenas levarão em consideração materiais com baixo coeficiente de absorção [9, 22].

Quanto a disponibilidade dos materiais usados, obtivemos as amostras de LSCAS através do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF), grupo este que vem a alguns anos preparando um conjunto variado de amostras, além de realizarem pesquisas acerca de suas propriedades físicas, tendo um foco em particular em amostras de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) [23]. Já as amostras de TLZ foram doadas pela Profa. Dra. Andressa Novatski da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). A escolha do aluminossilicato de cálcio para o estudo da refrigeração óptica não é por acaso, visto que esse material apresenta um conjunto extenso de propriedades que o tornam viável e que nos atentaremos de forma mais detalhada no decorrer deste trabalho [23]. Já a escolha do (Yb^{3+}) como íon dopante foi feita levando em conta suas propriedades espectroscópicas das quais serão necessárias para a realização desse trabalho, e que o destaca dentre outros íons luminescentes, tais como a presença de apenas um estado excitado, estando este na faixa

do infravermelho próximo, seu tempo de vida de emissão característico relativamente longo, além de comprimentos de emissão e absorção bastante próximos [24].

1.2 Objetivos

A realização deste trabalho tem como objetivo analisar as propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas das amostras vítreas dopadas com Yb^{3+} . Em específico, estudar aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e do vidro telureto em sistema ternário $TeO_2 - Li_2O - ZnO$ (TLZ) dopadas com variadas concentrações de itérbio, de modo a constatar se as mesmas são candidatas adequadas à obtenção do efeito de refrigeração óptica. Ainda, tentar complementar o trabalho previamente realizado por Silva [9]. Em sua pesquisa, Silva realizou variados testes em amostras de LSCAS, CAS e ZBLAN, no intuito de não apenas verificar a presença de um possível resfriamento, como também constatar se o método de LT seria viável a aplicações envolvendo o resfriamento a laser. Desse modo, tendo em vista que as amostras de ZBLAN já haviam apresentado algum resfriamento em trabalhos mais antigos [19], o resfriamento foi obtido para a amostra de ZBLAN, mas sem sucesso para as amostras de LSCAS e CAS. Segundo seus resultados, a amostra de CAS não seria adequada para a obtenção de um possível resfriamento, enquanto que a amostra de LSCAS poderia apresentar algum resfriamento caso possuísse um maior grau de pureza, além da disponibilidade de um laser cuja banda de incidência incluísse toda a banda de absorção do íon itérbio dopado na amostra, visto que o laser que lhe era disponível, poderia alcançar um intervalo aproximado entre 800 e 1025 nm [9]. Em meio a isso, serão realizadas as devidas investigações incluindo um intervalo espectral que vai de aproximadamente 850 a 1100 nm, de modo a verificar a presença de um possível resfriamento nas amostras de LSCAS e TLZ.

Capítulo 2

Refrigeração Óptica

2.1 Breve revisão histórica

No fenômeno da luminescência, após a incidência de fótons sobre um material, parte desses fótons são absorvidos, de modo que, parte de sua energia luminosa seja convertida em energia térmica no material. A energia desses fótons, sendo relacionada ao seu comprimento de onda incidente, é capaz de elevar os elétrons contidos no material de um estado fundamental (referente ao estado natural de menor energia) para um estado excitado (referente a quaisquer estados cujo nível de energia seja superior ao nível fundamental). Por não ser um estado estável para a permanência dos elétrons, eles tendem a relaxar para seu estado fundamental, podendo ocorrer via processos não radiativos (processos que geram aquecimento), ou processos radiativos, ou seja, processos de relaxação com a liberação de energia via emissão de fótons. Estes fótons emitidos podem possuir uma energia inferior a energia dos fótons que incidiram sobre o material, sendo este, um processo denominado como fluorescência Stokes [25]. No entanto, em 1929 [26], foi observado que alguns materiais luminescentes, ao serem incididos por um feixe de luz, emitiam fótons contendo uma energia superior à energia dos fótons incidentes, processo este denominado como fluorescência anti-Stokes, sendo este, um nome utilizado como uma oposição a fluorescência de Stokes. Apesar disso, embora o efeito de fluorescência anti-Stokes tenha sido bastante observado na época, era bastante comum se ter o argumento de que tal efeito violaria a Segunda Lei da Termodinâmica, visto que o rendimento não deveria superar a unidade, como foi proposto por Lenard, Schmidt e Tomascheck em 1928 [27].

É importante ressaltar que devido à crença na violação da Segunda Lei da Termodinâmica, antes dessas discussões a respeito do efeito de refrigeração óptica se intensificarem, os estudos acerca dessa área permaneceram estagnados por um bom tempo. Foi apenas em 1929 que Pringsheim contestou tal violação ao realizar um *Gedankenexperiment* ("experimento pensado") [26], onde ele usava uma fonte de luz branca para estimular a transição do sódio para um nível eletrônico mais elevado, da qual era seguida por uma relaxação espontânea para o estado fundamental com a emissão de fótons mais energéticos do que os da fonte de luz branca. Desse modo, os fótons emitidos levavam uma parte da energia presente no material, o que resultava em um resfriamento do material [28].

A ideia de ser possível refrigerar um sólido por meio de sua interação com luz instigou uma discussão a respeito entre Vavilov e Pringsheim, onde segundo Vavilov, o resfriamento de sólidos por fluorescência anti-Stokes seria uma contradição a Segunda Lei da Termodinâmica, visto que um ciclo de excitação seguido de fluorescência onde os fótons emitidos pelo material possuem mais energia que os incidentes seria um processo reversível e o rendimento de energia seria equivalente à completa conversão do calor em trabalho [28]. Como resposta, Pringsheim propôs que no processo de resfriamento anti-Stokes, a luz incidente seria unidirecional e monocromática, se convertendo em uma fluorescência de banda larga e isotrópica, resultando em um aumento na entropia, sendo um processo irreversível [26]. Além disso, Pringsheim complementou sua resposta ao citar que nesse processo, uma eficiência quântica de luminescência suficientemente alta e um equilíbrio térmico deveriam ser obtidos para que a emissão fosse otimizada [26].

Em meio a essa discussão, em 1964 Landau [29] forneceu uma teoria quanto à termodinâmica acerca do resfriamento, visando concluir a contradição que havia entre o resfriamento e a segunda lei da termodinâmica. A segunda lei da termodinâmica implica que a entropia de um sistema isolado não pode diminuir. A partir disso, Landau considerou a entropia tanto da luz incidida quanto da luz transmitida, sugerindo que no processo de resfriamento, o feixe de excitação possui uma baixa entropia e uma largura de banda estreita e isotrópica, sendo convertida em uma fluorescência isotrópica de banda larga, aumentando a entropia no processo [30]. Posteriormente nos atentaremos à teoria proposta por Landau, da qual quantifica os processos de emissão e absorção de energia por meio de um material fluorescente, onde se é indicado os fluxos de energia e entropia que entram e saem de um refrigerador óptico.

Uma observação importante proposta por Pringsheim é quanto ao fato de que o pico do espectro de absorção das matrizes fluorescentes está sempre em energias mais altas do espectro de emissão, de modo que a refrigeração de um material pode ser obtida por meio de um feixe incidente cujo intervalo de comprimentos de onda seja relativamente longo e o deslocamento anti-Stokes seja da ordem de $K_B T$, sendo K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do material [31]. Outra observação é a de que, para que seja possível haver alguma refrigeração do sólido, é necessário que a eficiência quântica seja sempre tão próxima quanto possível da unidade, de modo a evitar a reabsorção dos fótons emitidos pelo material. Além disso, deve-se levar em conta que o resfriamento por luminescência anti-Stokes é sempre muito baixo, equivalente à eficiência quântica de refrigeração, que também é sempre muito pequena [32].

A proposta de se utilizar íons terras-raras como dopantes em matrizes fluorescentes para a obtenção do efeito de resfriamento anti-Stokes foi inicialmente proposta por Kastler em 1950 [33], e posteriormente por Yatsiv em 1961. Eles enunciaram alguns dos materiais que apresentam alta eficiência, além das respectivas divisões de níveis de excitação. Fizeram isso tendo em vista que transições realizadas em matrizes dopadas com íons terras-raras envolvem elétrons da camada 4f que são blindados pelas camadas 5s e 6s, o que limita suas interações com redes externas. Isso faz com que os decaimentos não radiativos devido às relaxações por multi-fônons sejam suprimidas.

Posteriormente, diversas tentativas de se obter o resfriamento à laser foram realizadas, e uma dessas tentativas, foi executada em 1968 por Kushida e Geusic, que tentaram resfriar um cristal dopado com Nd^{3+} ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$) por meio de um feixe incidente com comprimento de onda de 1064nm, em ressonância com a própria emissão do

Nd^{3+} . Todavia, não é claro se o resfriamento do material foi obtido ou não, apenas que houve uma redução no aquecimento gerado no material por meio do feixe incidente [34].

Trabalhos posteriores só vieram a acontecer em 1995, onde o resfriamento a laser de um material sólido foi obtido por Epstein e um grupo de colaboradores no Laboratório Nacional de Los Alamos (LANL), onde foi refrigerada uma matriz de ZBLAN dopada com íons de itérbio trivalente (Yb^{3+}), tendo sido obtido um resfriamento de aproximadamente 0,3K em relação à temperatura ambiente [30, 35]. Tal sucesso motivou inúmeros pesquisadores a estudar o resfriamento óptico de sólidos, de modo que diversos trabalhos vieram a ser realizados acerca do tema, principalmente quanto à busca por outros íons dopantes. O recorde atual de resfriamento adquirido até o momento para amostras sólidas foi obtido neste mesmo ano para uma amostra cristalina de $\text{LiYF}_4 : 5\% \text{Yb}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$. O material em questão possuía uma alta qualidade e pureza, sendo algumas das causas para obtenção do recorde [36].

2.2 Fundamentação teórica

Como mencionado previamente, no processo de resfriamento óptico de materiais sólidos dopados com íons luminescentes, a radiação incidente, caso seja correspondente ao espectro de absorção do material, é absorvida, sendo seguida por uma emissão espontânea, cujos fótons emitidos pelo material possuem uma energia superior a energia dos fótons que o incidiram, sendo o espectro de emissão do material deslocado para comprimentos de onda menores. Essa energia adicional, é obtida por meio dos fônons da rede hospedeira, ou, de modo mais simples, por meio da energia vibracional da rede cristalina da matriz hospedeira, onde a energia térmica está contida [37]. Comumente, o resfriamento óptico em matrizes sólidas, tais como vidros ou cristais, é observado quando essas matrizes são dopadas com íons luminescentes, tais como os íons terras-raras. Segundo estudos realizados pela *Ball Aerospace and Technologies Corp* [38], o resfriamento óptico envolvendo matrizes sólidas dopadas com itérbio é eficiente o bastante para superar os refrigeradores termoelétricos e mecânicos convencionais, operando em baixas temperaturas.

No ciclo de resfriamento apresentado na Figura 2.1 (a), é mostrado um modelo ideal, onde se tem a excitação de um material por meio de um bombeio de fótons sintonizados em um comprimento de onda λ . Tendo inicialmente, a absorção dos fótons pelo multipletto do estado fundamental, o que leva à excitação dos elétrons, promovendo os mesmos ao estado excitado. Por terem em média, uma energia térmica menor se comparado ao multipletto do estado excitado, os elétrons excitados interagem com a rede vibracional da matriz hospedeira, levando a um processo de termalização do estado excitado, e conseqüentemente, a um equilíbrio térmico, seguido de uma emissão espontânea de fótons do multipletto, cujo comprimento de onda é representado pelo comprimento de onda médio de emissão $\langle \lambda_{em} \rangle$. O ciclo é finalizado com a termalização do multipletto do estado fundamental [1, 39]. A diferença de energia entre os estados fundamental e excitado é dada por δE . A energia adicional obtida por meio dos fônons da rede hospedeira durante a termalização, é obtida tanto no estado

excitado quanto no estado fundamental. Esse acréscimo de energia que ocorre por meio da aniquilação de fônons da rede hospedeira em meio a termalização, gera um resfriamento no material, visto que há a redução na energia térmica do mesmo [1].

A Figura 2.1 (b), diferente da Figura 2.1 (a), ilustra um modelo mais realista, incluindo as taxas de relaxamento multifônico, onde podem estar presentes, processos de decaimento não radiativo a partir do estado excitado gerados pela relaxação multifônica, cujas taxas de decaimento radiativo e não radiativo são dadas respectivamente por W_r e W_{nr} . Além disso, mais a direita em (b), é apresentado o decaimento não radiativo de impurezas, que podem ser excitadas por meio do laser. Os processos de decaimento não radiativo geram um aquecimento indesejado no material, em meio aos ciclos de refrigeração, reduzindo a eficiência e gerando uma constante competição entre as taxas de decaimento radiativo e não radiativo [1].

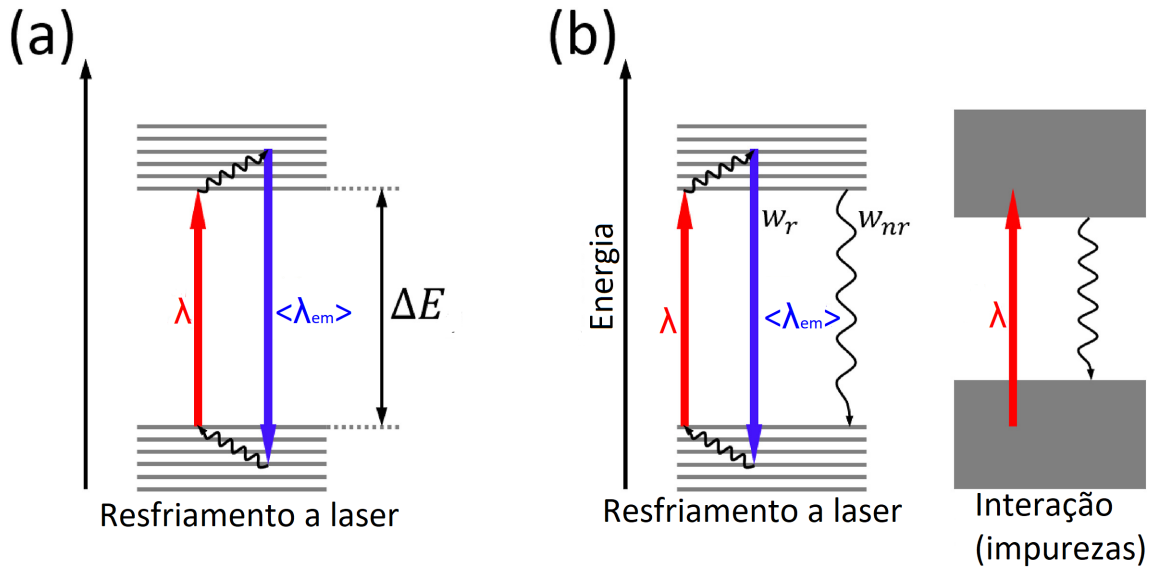


Figura 2.1: Diagrama de níveis de energia eletrônico para o processo de resfriamento a laser para o modelo ideal (a) e para o modelo realista (b), considerando as taxas de relaxamento multifônico. Adaptado da Ref. [1]

Para que haja tal resfriamento de um material sólido, é desejável que, em meio a interação entre os íons do estado excitado com a rede vibracional da matriz hospedeira, as taxas de decaimento não radiativo sejam muito inferiores às taxas de decaimento radiativo. A escolha dos íons de Yb^{3+} é de grande importância, visto que viabilizam tal requisito de forma eficiente, por mérito da blindagem do nível 4f pelas camadas 5s e 5p, o que limitam suas interações com a rede hospedeira, suprimindo o decaimento não radiativo. Além disso, em meio às interações de matrizes dopadas com íons luminescentes com o feixe de excitação, é cobiçado que o material apresente uma eficiência quântica de luminescência suficientemente alta, além de perdas ópticas mínimas [10]. Ademais, como mencionado previamente, o Yb^{3+} possui apenas dois níveis eletrônicos, um estado fundamental $^2F_{7/2}$ e um estado excitado $^2F_{5/2}$, o que torna fácil a compreensão de suas transições, facilitando a realização de possíveis análises [2].

Mais à frente, nos atentaremos ao modelo proposto por Landau, que quantifica os processos de emissão e absorção, e seguidamente, utilizaremos da abordagem proposta

por Sheik-Bahae e Epstein quanto ao modelo de quatro níveis, que pode ser usado para quantificar e explicar as transições entre os subníveis presentes no íon dopante [3].

2.3 Transições eletrônicas

Os processos de transferência de energia, seja por absorção ou emissão de luz, são inteiramente ligados à interação entre os fótons e os elétrons contidos na estrutura atômica. Dito isso, é importante argumentar quanto aos processos de transferência de energia, e destacar os estados fundamental e excitado de um sistema atômico. Dizemos que o estado fundamental de um átomo corresponde ao seu estado natural de menor energia possível, sendo os estados excitados, quaisquer estados cujo nível de energia seja superior ao nível fundamental [23]

Para cada estrutura atômica, seus níveis de energia são quantizados em valores bem definidos, de modo que, ao fornecer energia a um átomo por meio de fótons, a energia necessária para que haja a excitação de um elétron contido em sua estrutura para um estado mais elevado, deverá ser igual a diferença de energia entre seus respectivos níveis eletrônicos. Ao atingir um estado excitado, o mesmo se manterá por um tempo característico, correspondente ao tempo associado a cada material, além da situação específica em que o material está inserido, podendo decair logo após isso de forma espontânea ou de forma estimulada. Em ambos os casos, a energia recebida pelo elétron de modo a fazer com que o mesmo atinja um estado excitado será liberada via decaimento, podendo a energia recebida se manifestar de variadas formas, seja por meio de processos radiativos ou não radiativos [40].

Em processos radiativos, teremos a emissão de fótons a partir do estado excitado, onde a energia emitida é exatamente igual a energia perdida pelo elétron. Já os processos não radiativos, ocorrem mediante a interação dos íons com as vibrações da rede, podendo em meio a esse processo, haver a conversão da radiação absorvida em energia térmica no material, acarretando na geração de calor em sua estrutura. Alguns processos de decaimento não radiativo podem suprimir a luminescência, de modo a reduzir a eficiência da fluorescência. Além disso, só é possível haver fluorescência quando a separação entre os níveis fundamental e excitado for em aproximadamente três ou quatro vezes a energia de fônon da rede cristalina hospedeira, visto que, em valores inferiores, a probabilidade de transição não radiativa por emissão de fônons acaba por ser superior a probabilidade de transição radiativa, o que vem a suprimir a fluorescência, de modo a até não haver a fluorescência por meio do material ¹ [41].

¹Entenderemos fônon como sendo uma partícula quântica quantizada pela diferença de energia entre dois níveis vibracionais de uma rede

2.4 Esquema termodinâmico de absorção e emissão em sistema com resfriamento óptico

A descrição teórica proposta por Landau é a base para quantificar os processos de absorção e emissão de energia por um material fluorescente como possível refrigerador óptico. A Figura 2.2 ilustra o modelo proposto por Mungan e Gosnell, que generaliza os processos de refrigeração óptica de sólidos do ponto de vista termodinâmico, elucidando os fluxos de energia e entropia que entram e saem de um conversor, que atua como nosso refrigerador óptico, sendo os respectivos fluxos de entropia e energia que entram dados por W_B e P_B enquanto que os fluxos de entropia e energia que saem dados por W_Q e P_Q [30, 42]. Já o calor transferido pelos fluxos de entropia e energia que saem do reservatório frio, sendo levados para fora pelas taxas de saída, são dados respectivamente por W_C e P_C .

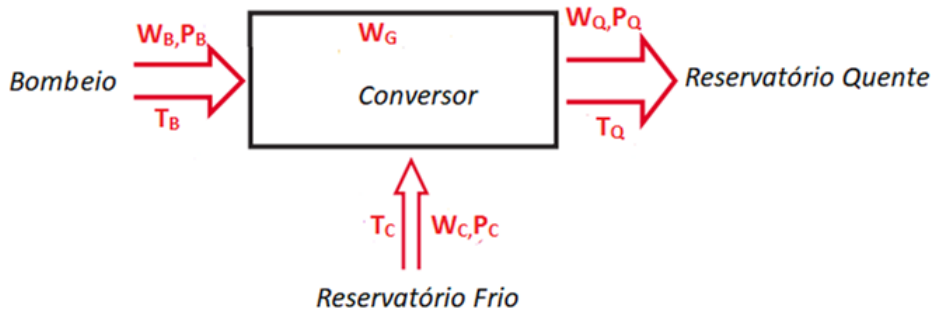


Figura 2.2: Esquemática dos processos de entrada e saída que controlam o balanço da energia durante o processo de refrigeração óptica. Adaptado da Ref. [2].

Associando o esquema da Figura 2.2 aos processos da refrigeração óptica, tem-se que cada dispositivo presente no esquema ilustrado na figura exerce o seu devido papel, atuando como dispositivos específicos presentes no processo de refrigeração. A fonte de bombardeio atua como o feixe de excitação, os íons terras-raras atuam como o conversor, o reservatório frio é a própria matriz e o reservatório quente corresponde à própria luminescência advinda da emissão do material. O termo W_G remete à taxa de entropia que ocorre de forma irreversível em qualquer lugar do sistema, sendo referente a processos não especificados [2, 30].

Partindo da ilustração apresentada na Figura 2.2, podemos definir um conjunto prático de relações importantes e que serão utilizadas no decorrer de nossos estudos. Em alguns trabalhos, é considerado o acúmulo de entropia e energia no conversor, mas para ilustração proposta no esquema e para as equações que nos atentaremos a seguir, iremos considerar uma condição de estado estacionário, onde o acúmulo de energia e entropia no sistema é desprezível. Desse modo, podemos fazer o balanço dos fluxos de energia e entropia no sistema, dos quais podem ser respectivamente escritos como,

$$P_Q = P_B + P_C, \quad (2.1)$$

e

$$W_Q = W_B + W_C + W_G. \quad (2.2)$$

Considerando a relação $T_j=P_j/W_j$ associada às temperaturas de fluxo, substituindo 2.1 em 2.2, podem-se obter a relação,

$$\frac{P_B + P_c}{T_Q} = \frac{P_B}{T_B} + \frac{P_C}{T_C} + W_G. \quad (2.3)$$

Sendo T_B e T_Q as temperaturas induzidas pelo bombeio e pela fluorescência respectivamente. A partir da relação acima, pode-se determinar a eficiência de refrigeração, sendo relativamente prático definir a eficiência de resfriamento em um material como a capacidade de conversão da energia absorvida em uma possível elevação de calor ou refrigeração. Para a situação abordada, a eficiência de refrigeração é usualmente definida para um refrigerador como [9, 30].

$$\eta_c = \frac{P_c}{P_B}. \quad (2.4)$$

De modo a facilitar os nossos cálculos, substituímos $W_B = P_B/T_B$, visando simplificar os nossos cálculos, e em seguida, utilizamos a expressão 2.4 na equação 2.3, realizando as devidas simplificações, de modo a obter a expressão;

$$\frac{T_B}{T_Q} (1 + \eta_c) = 1 + \eta_c \frac{T_B}{T_C} + \frac{W_G}{W_B}. \quad (2.5)$$

Multiplicando a expressão 2.5 acima pela relação $\frac{T_C T_Q}{T_B}$ e por fim realizando as devidas simplificações, obtemos;

$$\frac{T_C T_Q}{T_B} \left(\frac{W_G}{W_B} + 1 \right) = \eta_c (T_C - T_Q) + T_C. \quad (2.6)$$

Substituindo a relação $\Delta T = (T_C - T_Q)/T_B (W_G/W_B + 1)$ na equação 2.6 e isolando o termo correspondente à eficiência de refrigeração, é adquirido o resultado,

$$\eta_c = \frac{T_C - \Delta T}{T_C - T_Q}. \quad (2.7)$$

A entropia do conversor W_G é obtida por meio de processos de decaimentos não radiativos, tais como a transferência de energia para impurezas presentes na matriz hospedeira e por meio da interação entre os elétrons com a rede multifônica da matriz hospedeira a partir do estado excitado. Assim, nota-se que, comparando as equações 2.6 e 2.7, as taxas de decaimento não radiativo tem uma influencia direta na eficiência de refrigeração.

Deve-se deixar claro que em situações reais, a busca por um mecanismo eficiente é bastante complicada, visto que normalmente se tem a perda da energia via processos de decaimento não radiativo, além do aquecimento induzido pela absorção óptica por impurezas presentes no material. Desse modo, podemos considerar em nossos cálculos a média de aquecimento depositada na amostra. Definiremos E_Q como sendo a energia do fóton emitido multiplicada pelo número de íons excitados na amostra, e assim, podemos definir o fluxo de energia emitido via luminescência como $P_Q = E_Q/\tau_R$, onde τ_R é a constante de tempo de vida radiativo e a média de aquecimento depositada na amostra $P_A = E_Q/\tau_{NR}$, onde τ_{NR} é a constante de tempo de vida não-radiativo [30].

A partir daqui, torna-se acessível a expressão para a eficiência quântica de luminescência, da qual pode ser escrita como [30],

$$\frac{\frac{1}{\tau_R}}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}} = \frac{P_Q}{P_Q + P_A}. \quad (2.8)$$

Considerando a quantidade de energia de saída que é transformada em calor, torna-se interessante introduzir uma relação para W_G que é descrito como a diferença entre a energia depositada a uma temperatura T_C e a energia que é emitida via luminescência a uma temperatura T_Q [30],

$$W_G = (P_Q + P_C) \left(\frac{1 - \eta_q}{\eta_q} \right) \left(\frac{1}{T_Q} - \frac{1}{T_F} \right). \quad (2.9)$$

A partir desse ponto, obtém-se uma expressão que relaciona ambas as eficiências quânticas de luminescência e de refrigeração. Para isso, substitui-se o termo $\Delta T = \frac{T_C T_Q}{T_B}$ ($\frac{W_G}{W_B} + 1$) na equação 2.7, e em seguida substitui-se 2.9 em 2.7, considerando a relação $\eta_c = \frac{P_c}{P_B}$ no lado direito da equação, de modo a se obter,

$$\eta_c = \frac{1}{T_C - T_Q} \left[T_C - \frac{T_C T_Q}{T_B} - \frac{T_C T_Q}{P_B} (P_B + P_C) \left(\frac{1 - \eta_q}{\eta_c} \right) \left(\frac{1}{T_Q} - \frac{1}{T_F} \right) \right]. \quad (2.10)$$

Utilizando $\Delta T' = \frac{T_C T_Q}{T_B}$ pode-se simplificar a relação acima, de modo a se obter

$$\eta_c = \left(\frac{T_C - \Delta T'}{T_F - T_Q} \right) \eta_q - 1 + \eta_q. \quad (2.11)$$

Aqui observamos que a eficiência de refrigeração pode ser traçada como uma função da eficiência de luminescência, de modo que ambos os termos possuam uma relação linear. Temos ainda que, segundo a alegação de Ruan e Kaviany [30], a partir da equação 2.11, nota-se que, para a condição onde T_B é maior que T_Q e T_C , tanto a primeira quanto a segunda lei da termodinâmica permitem que a eficiência de refrigeração seja superior a unidade. Além disso, para valores de $\eta_q = 0$, se é obtido $\eta_c = -1$, referente ao caso onde toda energia advinda do feixe de excitação é convertida em calor [30].

2.5 Modelo de quatro níveis

Uma abordagem proposta por Sheik-Bahae e Epstein em 2008 [3] foi a formulação do modelo de quatro níveis, do qual descreve de forma simples as transições entre os estados fundamental e excitados, sendo um esquema bastante eficiente para a descrição das transições eletrônicas do Yb^{3+} entre seus níveis. A ilustração do modelo pode ser observada na Figura 2.3, onde nela temos os subníveis do estado fundamental $^2F_{7/2}$ que são representado pelos níveis E_1 e E_0 com diferença de energia δE_g e os subníveis do estado excitado $^2F_{5/2}$, que são representado pelos níveis E_2 e E_3 , cuja diferença

de energia é δE_u [3]. Nessa abordagem, consideramos a interação com um laser de excitação, do qual pode ser regulado de modo a atingir o material a uma frequência ν que deve ser ressonante com a diferença entre os níveis E_1 e E_2 , correspondente ao nível superior do estado fundamental e o primeiro estado excitado. Além disso, considera-se que as transições radiativas e não radiativas dos níveis E_3 e E_2 até os níveis E_1 e E_0 tem respectivamente as taxas W_r e W_{nr} [2]. Já as taxas w_1 e w_2 correspondem as respectivas interações elétron-fônon dos estados fundamental e excitado, sendo responsáveis por estabelecer o quase-equilíbrio dentro dos intervalos entre os níveis fundamental e excitado.

Considerando o modelo apresentado na Figura 2.3, podemos descrever de forma resumida um ciclo de resfriamento, tendo inicialmente a absorção da energia advinda de um feixe de bombeio, seguido da excitação do estado fundamental para o estado excitado, termalização do estado excitado, sendo este um ponto onde se atinge o equilíbrio, fluorescência anti-Stokes (onde no processo de resfriamento a fluorescência deve ter uma energia superior àquela presente no feixe de bombeio) e por fim, a termalização do estado fundamental.

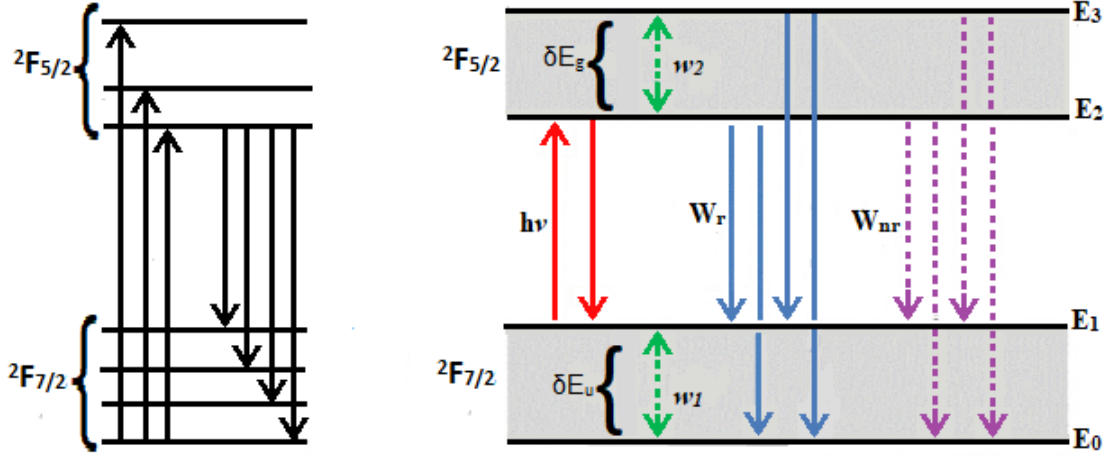


Figura 2.3: Esquema de níveis de energia eletrônico para íons de Yb^{3+} . Flechas contínuas ascendentes representam o transições de excitação, flechas contínuas descendentes representam transições radiativas, e flechas tracejadas descendentes representam transições não radiativas. Adaptado da Ref. [3].

A evolução das densidades de população para cada um dos níveis descritos na ilustração acima, podem ser representadas pelas respectivas equações de taxas,

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{I}{h\nu} + \frac{R}{2} (N_2 + N_3) - \omega_1 \left(N_1 - \frac{g_1}{g_0} N_0 e^{\frac{-\delta E_g}{k_B T}} \right), \quad (2.12)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{I}{h\nu} - RN_2 + \omega_2 \left(N_3 - \frac{g_3}{g_2} N_2 e^{\frac{-\delta E_u}{k_B T}} \right), \quad (2.13)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -RN_3 - \omega_2 \left(N_3 - \frac{g_3}{g_2} N_2 e^{\frac{-\delta E_u}{k_B T}} \right), \quad (2.14)$$

$$N_0 + N_1 + N_2 + N_3 = N_t, \quad (2.15)$$

em que N_i é a população dos respectivos níveis $i=0, 1, 2$ e 3 , σ_{12} é a seção de choque de absorção relacionada a transição entre os níveis E_1 e E_2 , I é a intensidade do feixe incidente, g_i corresponde ao fator de degenerescência de cada nível e R é a taxa de decaimento total do estado mais elevado, da qual pode ser obtida por meio da relação [43],

$$R = 2W_r + 2W_{nr}. \quad (2.16)$$

Como mencionado previamente, em sistemas reais devemos considerar que parte da energia é absorvida enquanto que outra parte é irradiada. Desse modo, podemos calcular a potência líquida de aquecimento que é depositada no material, da qual será dada pela diferença entre a fração das contribuições de energia absorvida e irradiada pelo material, sendo escrita da seguinte forma [44],

$$P_{aqu} = \sigma_{12}I \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2}N_2 \right) - W_{rad} [N_2(E_{21} - E_{20}) + N_3(E_{31} - E_{30})] + \alpha_b I. \quad (2.17)$$

Sendo α_b relacionado à taxa de absorção da energia proveniente do feixe incidente por meio de impurezas presentes no material. A equação 2.17 também pode ser escrita como,

$$P_{aqu} = \sigma_{12}I \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2}N_2 \right) - W_{rad} [(N_2 + N_3)(2h\nu_p + \delta E_g) + 2N_3\delta E_u] + \alpha_b I. \quad (2.18)$$

A partir daqui, iremos ignorar a saturação e considerar a condição de estado estacionário para a densidade de população, igualando as derivadas 2.12, 2.13 e 2.14 a zero e resolvendo-as para N_0 , N_1 , N_2 e N_3 . Desse modo, levando em consideração a relação $\eta_q = W_r/(W_r + W_{nr})$, para eficiência quântica de luminescência, e introduzindo a energia de fluorescência média do feixe incidente como [43],

$$h\nu_F = h\nu + \frac{\delta E_g}{2} + \frac{\delta E_u}{1 + \left(1 + \frac{R}{\omega_2}\right) e^{\frac{\delta E_u}{k_B T}}}. \quad (2.19)$$

Utilizando a relação abaixo para a absorção ressonante do estado fundamental, da qual acarreta na excitação dos elétrons do nível E_1 para o nível E_2 ,

$$\alpha = \frac{\alpha_{12}N}{1 + e^{\frac{\delta E_g}{k_B T}}}, \quad (2.20)$$

podemos reescrever a equação 2.18 para a densidade de potência líquida de aquecimento depositada no sistema,

$$P_{aqu} = \alpha I \left(1 - \eta_q \frac{h\nu_F}{h\nu} \right) + \alpha_b I. \quad (2.21)$$

Como mencionado previamente, o modelo de quatro níveis se adequa perfeitamente às transições obtidas pelo Yb^{3+} devido à simplicidade das suas transições. Em meio a isso, tal modelo nos revela informações importantes quanto a critérios necessários para a obtenção de um resfriamento no sistema. Ao analisar a equação 2.20, nota-se que para temperaturas suficientemente baixas, ao ponto em que $k_B T < \delta E_g$, se tem uma diminuição na absorção do nível superior do estado fundamental da energia proveniente do feixe de excitação. Desse modo, torna-se fundamental que a largura de banda do estado fundamental, referente à diferença de energia de seus múltiplos receptores (δE_g), seja estreita o bastante, de modo a obter um resfriamento com boa eficiência [45]. Outra observação importante é quanto à equação 2.19, nota-se que a energia média da fluorescência obtida através do material é desviada para o vermelho em baixas temperaturas, o que vem a reduzir ainda mais a eficiência de refrigeração.

Tomando a relação 2.22 referente a potência total absorvida pelo sistema, da qual é dada por,

$$P_{abs} = (\alpha + \alpha_b)I. \quad (2.22)$$

podemos obter uma relação para a eficiência de refrigeração, da qual inclui tanto a potência total absorvida quanto a potência líquida de aquecimento depositada no sistema ao dividir 2.21 por 2.22,

$$\eta_c = -\frac{P_{aqu}}{P_{abs}} \quad (2.23)$$

Desse modo, pode-se reescrever a relação 2.23 substituindo os termos correspondentes às equações 2.22 e 2.21, que leva a uma relação para a eficiência de refrigeração que inclui as eficiências de absorção e eficiência quântica de luminescência,

$$\eta_c = \eta_q \eta_{abs} \frac{\lambda}{\lambda_F} - 1, \quad (2.24)$$

sendo λ o comprimento de onda do feixe incidente e λ_F o comprimento de onda da luminescência emitida pelo material.

Além disso, quando consideramos a refrigeração de um material, levando em conta apenas a potência extraída da amostra, sem considerar nenhuma absorção ou aprisionamento, e excluindo a radiação de corpo negro, a potência de refrigeração P_c gerada no sistema é dada por $-P_{aqu}$, de modo que, ao considerar as relações anteriores, podemos introduzir uma equação para a potência de refrigeração, da qual pode ser escrita como [44, 46],

$$P_c = P_{abs} \left(\eta_q \eta_{abs} \frac{\lambda}{\lambda_F} - 1 \right). \quad (2.25)$$

Como mencionado previamente, embora não inclua todos os subníveis presentes no Yb^{3+} , o modelo de quatro níveis se adequa perfeitamente as suas transições eletrônicas, permitindo descrever de forma simples a dependência com a temperatura. Ao retomar as equações 2.21 e 2.20, nota-se que, à medida que a temperatura diminui, se tem uma emissão em comprimentos de onda maiores, além de uma diminuição na potência absorvida, como pode ser observado ao retomar as equações 2.21 e 2.20, o que leva a uma diminuição na eficiência quântica de refrigeração. Em meio a isso, torna-se

necessário a introdução de uma temperatura mínima alcançável (T_{min}), que pode ser diminuída ao reduzir a absorção de fundo do material (sintetizando o mesmo em alta pureza) [30, 35].

Em meio ao resfriamento óptico, a relaxação multi-fônon do estado excitado compete com a relaxação radiativa, de modo a fazer com que as energias de bombeio (E_P) e as energias de emissão (E_F) difiram. Desse modo, podemos analisar a dependência das respectivas energias com a eficiência de refrigeração de forma mais clara reescrevendo a equação 2.24 em função das respectivas energias [37],

$$\eta_c = \eta_q \eta_{abs} \frac{E_F}{E_P} - 1, \quad (2.26)$$

onde observa-se que, à medida que a energia de bombeio diminui, a eficiência de refrigeração aumenta. Vale ressaltar que embora a escolha dos íons ativos para a dopagem com base em suas respectivas eficiências pareça uma proposta relativamente viável, deve-se considerar a disponibilidade de lasers de bombeio, o que limita as opções [37]. Sendo os íons de Yb^{3+} bastante sensíveis à presença de impurezas, em meio a um ciclo de refrigeração, caso haja uma taxa de decaimento não radiativo superior à taxa de decaimento radiativo, uma energia equivalente à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado é liberada no material, sendo necessário um grande número de ciclos para compensar o aquecimento indesejado no material [37].

Capítulo 3

Propriedades dos materiais

3.1 Terras-raras

Embora sejam usualmente conhecidos como “terras-raras”, esses elementos são na realidade bastante comuns, tendo sido inicialmente chamados de “terras” devido a uma classificação utilizada no século XVIII para óxidos de metais, visto que na época acreditava-se que esses elementos eram na verdade terras simples. A nomeação “terra-rara” só veio a surgir quando dois dos primeiros terras-raras, Cério (Ce) e Ítrio (Y), foram encontrados misturados a um elemento do qual era considerado raro, sendo previamente considerado como um único elemento, devido à dificuldade que se tinha em separar os elementos dos diversos minerais contidos em sua estrutura, sendo descoberto apenas depois de alguns anos que na realidade se tratava de uma mistura de óxidos [47].

A partir do momento em que o elementos terras-raras começaram a ser separados de uma forma mais pura, passaram a surgir uma extensa gama de aplicações, tais como seu uso em lâmpadas fluorescentes, lasers de estado sólido, amplificadores ópticos e dentre outras, sendo em sua maioria relacionadas à dopagem de seus íons em determinadas matrizes sólidas, devido às transições eletrônicas nas camadas 4f trivalentes [10]. Tais aplicações se devem a determinadas características que estão presentes nos materiais ao serem dopados com os íons terras-raras, e que os diferem de outros materiais ópticamente ativos, tais como um intervalo próximo entre as bandas de absorção e emissão, das quais se situam entre o visível e o infravermelho no espectro eletromagnético, um alto tempo de vida dos estados excitados, da ordem de microssegundos a milissegundos, uma elevada eficiência quântica de luminescência, e dentre outras.

Dentre os integrantes dos elementos terras-raras, estão dois membros do grupo IIIB, sendo estes o Escândio (Sc) de número atômico 21 e o Ítrio (Y) de número atômico 39 e mais os quinze membros da série dos lantanídeos, dos quais compreendem a série de elementos da sexta linha da tabela periódica, cujos números atômicos vão do 57 ao 71. Quanto as propriedades físicas e químicas dos terras-raras, estas derivam de suas configurações eletrônicas, sendo as respectivas configurações do Escândio e do Ítrio escritas como $[\text{Ar}]3d^14s^2$ e $[\text{Kr}]4d^15s^2$, enquanto que as distribuições eletrônicas dos lantanídeos tem como base a mesma configuração do gás nobre Xenônio [Xe], sendo Xe: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2$, seguido do preenchimento sequencial da camada 4f,

tendo normalmente dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d^16s^2$), como pode ser observado na Tabela 3.1 abaixo [48]. A configuração eletrônica dos lantanídeos também pode ser denotada como $[\text{Xe}] 4f^N$, sendo N correspondente ao preenchimento progressivo da camada. Quando incorporados em uma matriz hospedeira, estes íons perdem um elétron na camada $4f^N$ e dois elétrons da camada $6s^2$, tornando-se íons (3+), ou seja, adotando uma forma iônica trivalente, podendo também serem encontrados em uma forma bivalente ou monovalente.

N° atômico	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica	Configuração eletrônica (íon 3+)
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}] 4f^05d^16s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}] 4f^26s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}] 4f^36s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$
60	Promécio	Pm	$[\text{Xe}] 4f^46s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
61	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}] 4f^56s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}] 4f^66s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}] 4f^76s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}] 4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}] 4f^96s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
70	Itérbio	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

Tabela 3.1: Configuração eletrônica, configuração eletrônica trivalente dos lantanídeos [10].

Ao serem incorporados em uma matriz hospedeira, os metais terras-raras sofrem perturbações devido ao campo elétrico de sua vizinhança na matriz. No entanto, para os lantanídeos, os orbitais da camada 4f são fracamente afetados pela matriz hospedeira, o que se deve à blindagem eletrônica sobre os elétrons dessa camada, sendo exercida pelas subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, o que protege a camada 4f do ambiente externo, reduzindo a interação com o campo elétrico de sua vizinhança. Essa blindagem da camada 4f se deve à chamada contração lantanídea, termo este introduzido em 1925 por Goldschmidt, usado para caracterizar a diminuição das nuvens eletrônicas em cristais ou sólidos amorfos. De forma simplificada, conforme avançamos na série dos lantanídeos, à medida que o número atômico aumenta, tem-se um aumento na carga efetiva do núcleo, atraindo mais fortemente os elétrons da camada de valência e consequentemente atraindo os elétrons da camada 4f da qual possui um preenchimento incompleto, em direção ao núcleo. Como os elétrons dos orbitais 4f possuem uma natureza mais interna e uma menor capacidade de blindagem se comparado aos orbitais s, p e d, a repulsão eletrônica interna é superada pela atração da carga nuclear, o que resulta em uma diminuição do raio atômico [49].

Essa proteção da camada 4f pelos níveis mais externos, reduzem a interação com o campo cristalino da matriz hospedeira, suprimindo o relaxamento por multi-fônons,

além de fazer com que os elétrons da camada 4f não participem das ligações com a matriz hospedeira [50]. Embora os íons terras-raras sofram uma interação fraca em meio a rede multi-fônica da matriz hospedeira, seu efeito não pode ser considerado desprezível. A Figura 3.1 apresenta uma ilustração que pode ser usada para descrever as interações entre os elétrons dos elementos terras-raras para o nível 4f com a rede hospedeira, bem como os seus respectivos níveis de degenerescência em meio a cada tipo de interação. No entanto, antes de nos atentarmos a essas interações, é importante situar a nomenclatura usada para descrever os níveis de degenerescência apresentados. De forma simplificada, cada elétron da camada 4f apresenta um determinado número quântico orbital L que assume valores discretos (0, 1, 2, 3, ...), dos quais correspondem às subcamadas (s, p, d e f) e um número quântico de spin S , do qual pode assumir os valores $1/2$ e $-1/2$. Por meio desses números, se obtém o momento angular total J , onde por meio do acoplamento spin-órbita, seus termos são subdivididos em níveis ($J = L + S, L + S - 1, \dots$), sendo $(L - S)$ correspondente ao estado de menor energia.

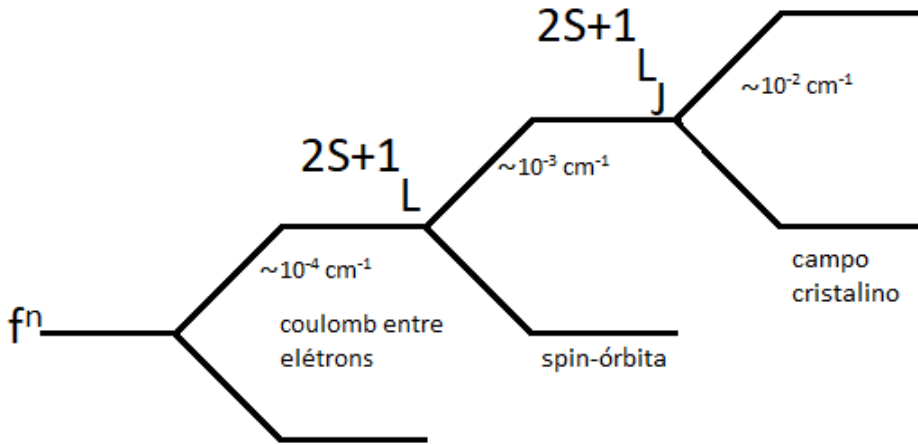


Figura 3.1: Desdobramento do nível f^n [4].

Na Figura 3.1, observa-se que, a partir da interação coulombiana, se tem o desdobramento dos níveis de energia atômicos ^{2S+1}L , o que é obtido a partir do campo eletrostático externo, sendo neste caso obtido por meio da interação com o campo proveniente da matriz hospedeira [4]. A partir desse ponto, se tem o desdobramento em novos níveis a partir da interação spin-órbita, que decompõe os termos J em estados, cuja nomenclatura é apresentada como $^{2S+1}L_J$. Por fim, a interação com o campo cristalino, o que é resultado da interação coulombiana entre os átomos da matriz hospedeira (Efeito Stark), gera uma degenerescência dos níveis eletrônicos em até $2J + 1$ subníveis, podendo seu valor apresentar um número inteiro ou semi-inteiro, o que dependerá da simetria local da matriz e da quantidade de elétrons envolvidos [4].

Também ilustrado na Figura 3.1, a magnitude da interação com o campo cristalino é muito menor do que as interações coulombianas e spin-órbita, o que se deve ao fato dos elétrons 4f estarem protegidos de interações com o campo cristalino, fazendo com que seus elétrons adotem interações semelhantes aquelas obtidas para íons livres. Essa fraca interação com o campo cristalino de matrizes hospedeiras em meio à dopagem pode tornar os lantanídeos bastante eficientes em aplicações envolvendo o resfriamento óptico.

3.2 Itérbio

O itérbio é um lantanídeo de número atômico 70, tendo sua configuração eletrônica escrita como $[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$, sendo normalmente encontrado na natureza como íon trivalente ($[\text{Xe}] 4f^{13}$), mas podendo também apresentar estados de oxidação +2 ($[\text{Xe}] 4f^{14}$) [10]. Dentre os elementos terras-raras disponíveis para dopagem nas matrizes escolhidas, optamos pela escolha do itérbio trivalente (Yb^{3+}), visto que em sua dopagem, tanto em vidros quanto em cristais dopados com Yb^{3+} representam a maioria dos materiais utilizados para o estudo do resfriamento óptico. Dito isso, sua interação com matrizes receptoras se dá de forma bastante simples, visto que o itérbio possui apenas dois níveis de energia, sendo estes o estado fundamental ${}^2F_{7/2}$ e o nível excitado ${}^2F_{5/2}$, dos quais se desdobram por meio da interação com o campo cristalino levando à degenerescência em três subníveis para o nível ${}^2F_{5/2}$ e quatro subníveis para o nível ${}^2F_{7/2}$, sendo o intervalo entre os níveis fundamental e excitados correspondente ao seu intervalo de absorção que fica entre 800 à 1100 nm [10]. A Figura 3.2 ilustra o diagrama de energia do Yb^{3+} , apresentando seus níveis e subníveis em decorrência de cada interação.

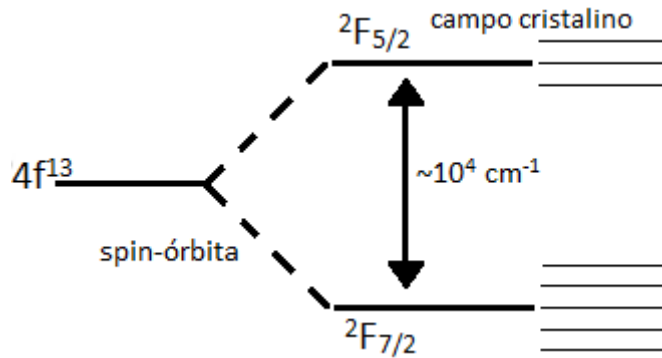


Figura 3.2: Esquema de níveis de energia para íons de Yb^{3+} .

As seções de choque de absorção dos níveis ${}^2F_{7/2}$ para ${}^2F_{5/2}$ são relativamente grandes se comparado as transições de outros lantanídeos no nível 4f, o que se deve ao seu acoplamento elétron-fônon relativamente forte, o que facilita a absorção da luz em meio a interação com um feixe luminoso que incide o material. A diferença entre seus níveis fundamental e excitados é dada por aproximadamente 10.000 cm^{-1} , sendo uma energia relativamente grande se comparado aos fônons de energias mais altas de muitos vidros óxidos e cristais [27]. Em meio a isso, as taxas de relaxamento multi-fônico no estado excitado são relativamente pequenas se comparado ao relaxamento radiativo, ou seja, a luminescência pode ter uma eficiência quântica suficientemente alta, de modo a maximizar a eficiência de refrigeração, o que torna Yb^{3+} um elemento terra-rara bastante eficaz na dopagem para a obtenção da fluorescência anti-Stokes [27].

Quando dopado em sólidos vítreos, a estrutura de nível do Yb^{3+} é deslocada por diferentes quantidades do local ocupado pelos íons na matriz receptora, resultando em espectros de luminescência e absorção de bandas largas [10]. Em razão de sua seção de choque de absorção ser relativamente alta, o itérbio é bastante usado não

apenas na dopagem como na codopagem com outros íons terras-raras, por exemplo, para vidros codopados com érbio, cujas bandas de absorção são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550 nm, onde adiciona-se o íon Yb^{3+} na matriz, visando aumentar sua banda de absorção sobrepujando a banda de absorção do érbio [10].

3.3 Matrizes Vítreas

Desde a primeira demonstração do resfriamento óptico realizada em 1995 por Epstein e colaboradores [19], extensas pesquisas vieram a ser realizadas, no intuito de se adquirir um mecanismo mais eficiente, de modo a conquistar algo cada vez mais próximo de um processo de resfriamento. Em meio a isso, um conjunto extenso de matrizes, bem como seus respectivos íons dopantes, vieram a ser explorados, e até o momento, o resfriamento foi observado para uma ampla variedade de vidros e cristais, sendo dopados principalmente com elementos terras-raras [38, 44].

O uso de matrizes vítreas em aplicações envolvendo resfriamento óptico se mostra algo bastante benéfico, visto que além de terem um baixo custo comparado com matrizes cristalinas, as matrizes vítreas também apresentam uma boa transparência, homogeneidade e grande disponibilidade em variados tamanhos e formas, o que varia de acordo com as exigências necessárias em sua aplicação. Além disso, quando dopados com íons terras-raras, as matrizes vítreas apresentam uma linha de emissão mais larga do que quando dopadas em matrizes cristalinas, o que se deve ao fato de que cada íon, ao ser dopado de forma espacialmente aleatória nas matrizes vítreas, sentem as perturbações sofridas pelos campos em sua vizinhança de forma distinta. Algumas das características que classificam as matrizes vítreas como viáveis à dopagem com íons luminescentes é o seu elevado índice de refração, visto que é um indicativo de uma maior eficiência em sua fluorescência e a sua baixa energia de fônon [51]. Dada sua importância, nos últimos anos, os vidros dopados com íons terras-raras trivalentes vêm tendo grande atenção no meio científico, principalmente em se tratando de suas possíveis aplicações fotônicas que incluem amplificadores, lasers, sensores, displays coloridos e entre outros [52].

Vidros como os utilizados nesse trabalho são produzidos por meio da fusão de seus componentes, adquirindo uma forma líquida, o que é seguido de um rápido resfriamento, onde adquire sua forma sólida. Nesse processo, sua estrutura é definida de acordo com a taxa cujo qual é resfriado, podendo assim trilhar diferentes caminhos. Se o vidro é resfriado lentamente, ocorrerá um processo de cristalização, devido à orientação de pequenas unidades. Caso o vidro seja resfriado rapidamente, não haverá tempo necessário para a cristalização, sendo formado um sólido composto por uma rede não cristalina, sendo bastante aleatória e não periódica, típica de materiais amorfos, característica fundamental dos sólidos vítreos [48].

A definição de vidro é algo controverso, visto que, embora sejam usualmente produzidos por meio da fusão de seus componentes, existe um conjunto extenso de técnicas utilizadas para sua obtenção, bem como uma dificuldade em explicar o seu arranjo

estrutural. No decorrer dos anos, um conjunto variado de definições foram abordadas, havendo uma continua atualização. Desse modo, considerando a variedade de técnicas disponíveis e a continua atualização na definição do que é um vidro, atualmente se tem uma definição em particular que é considerada como sendo a mais satisfatória, onde se é definido que, vidro é um material sólido e amorfo, cujo qual apresenta o fenômeno de transição vítrea, tendo uma estrutura amorfa, pobremente cristalina e com ausência de periodicidade, podendo ser composto por diversos tipos de materiais, sejam eles inorgânicos, orgânicos ou metálicos [53].

3.3.1 Telureto

A partir da década de 50, os vidros óxidos de telúrio começaram a ser estudados por Stanworth, época em que passaram a surgir inúmeras pesquisas acerca das interações entre lasers e sólidos vítreos. Desse modo, com o decorrer dos anos, diversas pesquisas envolvendo dispositivos ópticos e acústicos vieram a ser realizadas, tendo o telureto recebido um amplo destaque, principalmente devido a sua ampla faixa de transmissão [54]. Posteriormente, os vidros de telureto se mostraram ser bons receptores para altas concentrações de íons de érbio, possibilitando diversas aplicações como seu uso na fabricação de amplificadores ópticos, guias de onda, lasers de estado sólido, dentre outras [54].

Quando comparado a vidros convencionais como os silicatos e boratos, os teluretos apresentam uma boa capacidade de incorporar concentrações de íons terras-raras como dopantes em sua estrutura, tendo uma ampla faixa de transmissão óptica ao ser dopado (400-6000 nm). Outra característica que os destacam dentre os demais vidros é a sua baixa energia de fônon ($600-850 \text{ cm}^{-1}$), visto que ao ser dopado com íons luminescentes, os teluretos apresentam uma baixa taxa de decaimento multi-fônon, o que possibilita baixas taxas de decaimento não radiativo. Sua baixa energia de fônon também possibilita uma ampla janela de transmissão na região do infravermelho [55].

É importante nos atentarmos a outras de suas características que são tidas como fundamentais, tais como o seu elevado índice de refração (1,8-2,3), sua alta constante dielétrica, baixa temperatura de transição vítrea, boa solubilidade de íons terras-raras, o que permite facilmente tanto a dopagem quanto a codopagem em sua estrutura e dentre outras [56,57]. Vale ressaltar que quanto ao seu preparo, as matrizes de telureto são bastante sensíveis, sendo facilmente danificadas caso não sejam manuseadas com cuidado, sendo uma matriz facilmente desgastada ao ser polida.

Os vidros de telureto são vidros produzidos por meio do dióxido de telúrio (TeO_2), sendo esta a sua forma mais estável, visto que tanto o TeO quanto o TeO_3 se decompõem facilmente em altas temperaturas, tendo uma temperatura de fusão aproximada em $730 \text{ }^\circ\text{C}$ para sua composição mais estável. Devido ao fato do telureto não se vitrificar facilmente sob as condições usuais de resfriamento, o mesmo exige a adição de certos modificadores de rede, tais como o óxido de fósforo (P_2O_3), óxido de boro (B_2O_3), óxido de zinco (ZnO), dentre outros [55]. O sistema vítreo para o telureto utilizado neste trabalho possui dois modificadores de rede, sendo eles o óxido de lítio e o óxido de zinco,

tendo seu sistema vítreo escrito como $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, podendo ser simplificado como TLZ. Com o acréscimo destes modificadores, o sistema apresenta uma maior durabilidade, solubilidade de íons terras-raras, facilitando a incorporação de íons dopantes, uma variação pouco relevante na temperatura de transição vítrea, um aumento na energia de banda e uma diminuição no índice de refração, tendo um valor aproximado de 1,94 [58].

As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais - GPEViM da Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, fornecidas gentilmente pela Professora Doutora Andressa Novatski.

3.3.2 Aluminossilicato de cálcio

No ano de 1909, Shepherd e seus colaboradores sintetizaram a primeira composição do vidro aluminato de cálcio, tendo sido produzido em pequena escala ao estudar o sistema binário de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [59]. Partindo dessa composição, Stanworth e Sum sugeriram adicionar pequenas concentrações de sílica, de modo a tornar o sistema algo mais estável, o que viria a possibilitar a obtenção de maiores quantidades do vidro [60]. Desse modo, tendo essa composição como base, no ano de 1968, Worrall utilizou uma concentração aproximada de 7% em mol de SiO_2 no sistema $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, sendo assim obtida a primeira composição do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica [61]. Utilizando esse composto, em 1978, o método de formação do vidro foi aprimorado, sendo utilizado o processo de fusão à vácuo, o que servia para eliminar pequenas concentrações de água presentes no vidro, eliminando a banda de absorção do radical OH^- , na região que vai dos 2,7 a 3,8 μm [61].

Uma das características que destacam o aluminossilicato de cálcio se comparado a outros sólidos vítreos, é a sua capacidade de apresentar determinados atributos ajustáveis mediante a concentração de sílica em sua estrutura. Um exemplo disso é a mudança em sua transmitância no ultravioleta, redução no índice de refração, e variação da temperatura de fusão conforme se aumenta a concentração de sílica [40,62]. Além disso, aumentar a concentração de sílica não só torna o material mais estável, como também aumenta o seu intervalo de transição vítrea, embora seja importante ressaltar que existem certos limites para cada composto presente em sua formação [63].

As matrizes de aluminossilicato de cálcio possuem uma ampla capacidade de incorporar íons dopantes em sua estrutura, podendo ser incorporada não só na dopagem como na codopagem com íons terras-raras, possuindo uma energia de fônon entre 800 e 1100 cm^{-1} , o que lhe proporciona baixas taxas de decaimento não radiativo, além de uma ampla janela de transmissão que vai entre 300 a 5000 nm. No entanto, vale ressaltar que existe uma limitação quanto a quantidade de íons dopantes que podem ser incorporados à sua estrutura, visto que em excesso, podem gerar uma cristalização no material [63]. Considerando as matrizes de aluminossilicato de cálcio em baixas concentrações de sílica, outras de suas propriedades que valem ser destacadas é quanto à sua janela de transparência, partindo do infravermelho ($\sim 5,5 \mu\text{m}$) até o ultravioleta

~ 230 nm), sua dureza (7,7-8,4 GPa), sua condutividade térmica (14,3-8,4 mW) e as respectivas temperaturas de transição vítrea e fusão (800 °C e 1400 °C) [63].

Nos últimos anos, o Grupo de Estudos de fenômenos Fototérmicos (GEFF), da Universidade Estadual de Maringá (UEM) vem caracterizando vidros com matriz vítrea baseada no sistema $\text{Al}_2\text{CaOSiO}_2\text{MgO}$, tendo sido realizados inúmeros trabalhos acerca de suas propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e espectroscópicas [64].

Capítulo 4

Lente Térmica

4.1 O Efeito de Lente Térmica

Os efeitos fototérmicos ocorrem quando um feixe luminoso incide sobre um material, tendo parte de sua energia absorvida por ele e convertida em calor. Após a absorção, variados processos de decaimento podem ocorrer no material, gerando um aquecimento em sua estrutura. A partir dessa variação na temperatura, diversos fenômenos podem ser induzidos, tais como dilatação, variação do índice de refração, variação do coeficiente de absorção óptica, ou até modificação estrutural. Aqui nos atentaremos apenas à geração de calor obtida em meio a luminescência, tendo, parte da sua energia convertida em fluorescência e a outra parte convertida em energia térmica [65].

Se dentre os processos de decaimento, luminescência e calor são as únicas opções de conversão de energia no material, o monitoramento fototérmico pode fornecer informações acerca da eficiência quântica de luminescência, o que é essencial para constatar se determinados materiais são candidatos adequados para a obtenção do efeito de refrigeração óptica [65].

Uma técnica utilizada para estudar os efeitos fototérmicos é a espectroscopia de Lente Térmica (LT). Esta é uma técnica que vem se destacando, não apenas devido à sua interação remota com as amostras estudadas, como também devido à sua interação não destrutiva e sua alta sensibilidade quanto à obtenção de informações termo-ópticas, principalmente em amostras cujo coeficiente de absorção óptica seja relativamente baixo, tais como as amostras estudadas nesse trabalho, sendo um método altamente viável para o estudo das propriedades físicas de vidros e cristais [66].

A observação do efeito de lente térmica se deu pela primeira vez em 1964 quando Gordon e colaboradores utilizaram um feixe de laser He-Ne sintonizado em 632,8 nm para incidir em uma amostra de líquidos orgânicos no intuito de realizar estudos focados na espectroscopia Raman [14,67]. Em meio a isso, observaram uma breve mudança na intensidade do feixe, o que ocorria na ordem de milissegundos, e que segundo Gordon, se devia à variação da temperatura da amostra, visto que o efeito obtido era de curta duração. Essa variação na temperatura obtida pelo aquecimento produzido na amostra gerava uma mudança no índice de refração do material, que era sentida pelo próprio feixe transmitido, sendo a resposta do efeito semelhante ao de uma lente, o que levou a nomeação desse efeito como Lente Térmica (LT) [14,68]. Esse resultado levou Gordon

a desenvolver um modelo teórico, onde segundo ele, após a absorção da energia e conversão em calor advindo de um feixe de perfil espacial de intensidade Gaussiano, uma LT seria gerada no volume do material [14, 68].

De forma resumida, podemos sintetizar a formação de uma LT em um material ao incidir um feixe de laser Gaussiano no modo TEM_{00} , de modo a fazer com que o material absorva a energia do feixe incidente e converta em energia térmica, da qual se difunde radialmente gerando um gradiente de temperatura. Em meio ao volume da amostra incidida pelo feixe de excitação, o calor gerado se dá de forma mais intensa no centro do que nas bordas, o que acarreta em uma deformação superficial e a uma mudança do índice de refração no volume cujas formas se assemelham a uma lente [4, 69]. Embora existam várias configurações que são usadas para a espectrometria de LT, o modelo de duplo feixe descasado, do qual foi proposto por Shen e colaboradores em 1992 [22], juntamente com o modelo teórico definitivo para LT, será algo bastante viável para a configuração proposta neste trabalho. Esse modelo consiste em detectar o efeito de LT utilizando um segundo feixe, sendo este, um feixe de prova, que deve incidir sobre a amostra de forma colinear ao feixe de excitação, de modo a atravessar o material e assim provar o efeito de LT gerado [70–72].

A mudança detectada pelo feixe de prova em meio a geração do sinal de LT, pode ser relacionada à uma convergência ou divergência do feixe ao atravessar a amostra, o que dependerá basicamente do coeficiente térmico de variação do caminho óptico do material (ds/dT), termo este que definirá o tipo de lente formada no material, tendo usualmente um valor positivo para a formação de uma lente convergente e negativo para a formação de uma lente divergente. É claro que, embora esse seja o referencial usual, o sinal do parâmetro ds/dT pode ser invertido, caso seja adotado um referencial diferente para as lentes convergente e divergente, adotando um valor positivo para a formação de uma lente divergente e negativo para a formação de uma lente convergente. De modo geral, o termo (ds/dT) descreve a distorção do feixe de prova induzida pela variação da temperatura no meio ativo, sendo fundamental para a caracterização dos materiais, principalmente quanto à obtenção de informações importantes quanto as suas propriedades termo-ópticas.

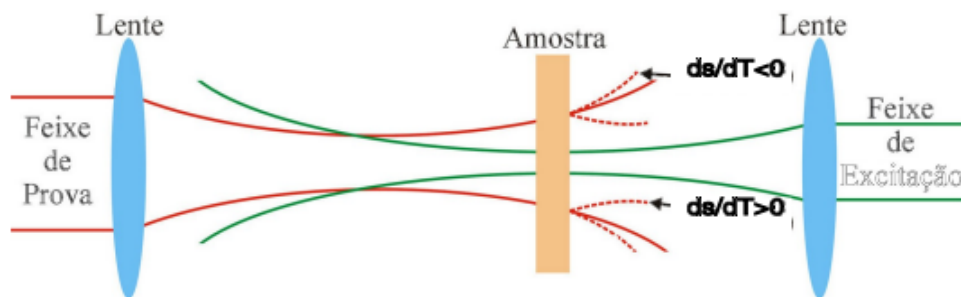


Figura 4.1: Esquema de feixes da técnica de LT no modo duplo feixe descasado. Reproduzido de Ref. [5].

A Figura 4.1 mostra como o caminho do feixe de prova é afetado pelo efeito de TL gerado no material. Na ilustração abaixo, o caminho do feixe de prova é representado pelas linhas vermelhas, que indicam o percurso e o comportamento do feixe ao atravessar o material. Ao passar por uma lente convergente, o feixe de prova é focalizado,

apresentando seu menor raio na região focal da lente, e após passar por essa posição, o feixe volta a ser desfocado e a passar pela amostra. O feixe de excitação é representado pelas linhas verdes, passando por uma lente convergente, que focaliza o feixe na posição da amostra, correspondente a região onde o feixe de excitação apresenta o seu menor raio. Ao incidir o feixe de excitação na amostra, essa apresentará o efeito de LT, sendo sentido pelo feixe de prova. Essa resposta é apresentada por linhas tracejadas, que dependem do sinal (positivo ou negativo) e da magnitude do parâmetro ds/dT .

Já a Figura 4.2 ilustra as distâncias e configurações do método de LT para o modo duplo feixe descasado. Na ilustração, ω_{0e} e ω_{1p} são respectivamente os raios dos feixes de excitação e prova na região central da amostra, ω_{0p} é o raio na cintura do feixe de prova, sendo a região tida como origem das coordenadas e as posições Z_1 e Z_2 são respectivamente a distância da cintura do feixe de prova até a amostra e a distância da amostra até o detector. Na Tabela 4.1, apresentamos alguns dos parâmetros e medidas que são tidas como fundamentais, e que devem ser mensurados antes de serem realizadas outras medidas. Vale ressaltar que o método de LT poderia ser utilizado com apenas um feixe, sendo ele de excitação e prova ao mesmo tempo, no entanto, o uso de um feixe de prova colinear ao feixe de excitação maximiza a sensibilidade da técnica.

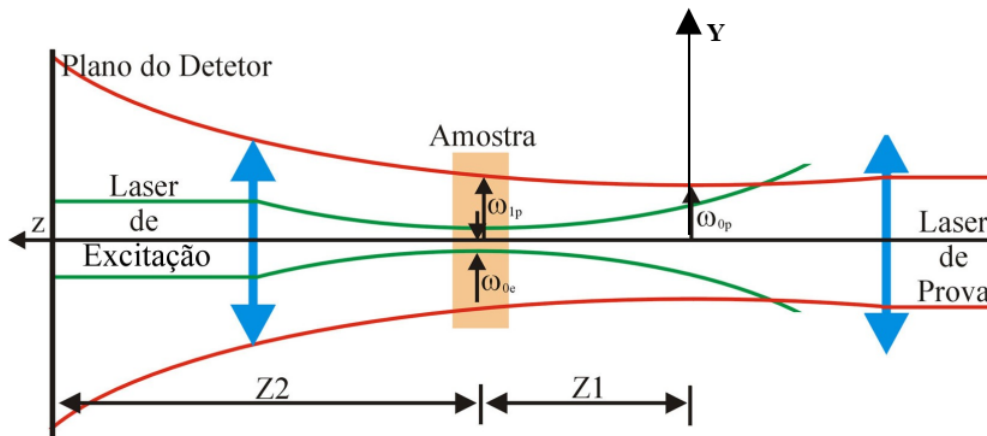


Figura 4.2: Esquema geométrico e de posicionamento dos feixes para um sistema em LT no modo duplo feixe descasado. Reproduzido de Ref. [5].

[5]

Z_{0e}	Distância focal do feixe de excitação
Z_{0p}	Distância focal do feixe de prova
Z_1	Distância da cintura do feixe de prova até a amostra
Z_2	Distância da amostra até o detector
ω_{0p}	Raio na cintura do feixe de prova
ω_{1p}	Raio do feixe de prova no meio da amostra
ω_{0e}	Raio na cintura do feixe de excitação

Tabela 4.1: Parâmetros geométricos do arranjo da técnica de Lente Térmica.

A distância da cintura do feixe de prova em relação a amostra, assim como ilustrado

na Figura 4.2, pode ser variada de modo a alterar o raio do feixe de prova que incide no material, permitindo encontrar a configuração espacial de feixe com maior sensibilidade. Além disso, esse controle de tamanho do feixe, facilita obter arranjos capazes de medir amostras muito pequenas, com excesso de dopagem e impurezas ou até mesmo incidir o feixe de prova de modo a evitar certas imperfeições presentes no material, visto que podem vir a prejudicar as medições. Além disso, a posição da amostra é definida de modo a mantê-la na cintura do feixe de excitação, sendo esta a posição onde se tem a maior intensidade. Como os raios dos respectivos feixes de excitação e prova são diferentes, sendo neste modelo, o raio do feixe de prova superior ao do feixe de excitação, essa configuração é denominada como “modo descasado”.

O modelo teórico que representa as variações temporais da amplitude do sinal de LT tem como dependência os parâmetros geométricos do sistema, sendo eles m e V , os quais são determinados por meio dos parâmetros geométricos dos respectivos feixes de excitação e prova. De modo geral, esses parâmetros podem ser obtidos por meio das seguintes relações [73],

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2, \quad (4.1)$$

e

$$V = \frac{z_1}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{Z_2} \left(\left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 + 1 \right), \quad (4.2)$$

sendo Z_c a distância confocal do feixe dado por $\pi\omega_{0p}^2 / \lambda_p$, onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. O parâmetro m é a razão entre os raios dos feixes de prova e excitação na amostra, indicando o grau de descasamento entre ambos.

4.2 Propagação de um feixe Gaussiano

Desde a sua criação, os lasers vêm sendo aplicados em diversas áreas da ciência, sendo a base para um amplo desenvolvimento tecnológico. Em meio a isso, grande parte de suas aplicações envolvem lasers que possuem como característica fundamental, a capacidade de emitir um feixe conhecido como feixe Gaussiano. Neste trabalho em específico, utilizaremos um feixe Gaussiano em modo TEM_{00} , sendo essencial nos capítulos posteriores o entendimento de suas características fundamentais.

De modo geral, é definido como um feixe Gaussiano um feixe laser cuja distribuição espacial de sua intensidade, sendo esta perpendicular a direção de propagação, se dá de forma mais intensa no centro do feixe e é reduzida de forma exponencial conforme se aproxima das extremidades. No entanto, há diversos modos de emissão, sendo eles representados por meio da terminologia TEM_{mm} , que é referente as ondas eletromagnéticas transversais, onde n e m correspondem a um determinado modo transversal. A Figura 4.3 apresenta alguns dos modos de emissão de lasers Gaussianos [74].

Comumente, para a aplicação do método de LT, se utiliza de um feixe gaussiano de modo TEM_{00} , o que se deve a geração de um gradiente de temperatura em meio ao

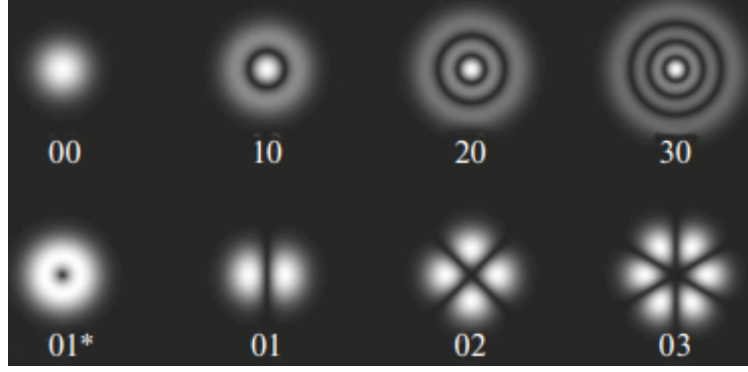


Figura 4.3: Modos transversais de propagação. Reproduzido de Ref. [6].

seu perfil de intensidade. O gradiente de temperatura obtido pela incidência em modo TEM₀₀, possui uma dependência quadrática com a dimensão radial do feixe incidente, sendo a distribuição de calor no volume do material radial. Desse modo, a distribuição de intensidade no modo fundamental ao longo do eixo z sobre o volume da amostra é descrita por meio da seguinte função Gaussiana cilíndrica [74],

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi\omega(z)^2} e^{-2\frac{r^2}{\omega(z)^2}}, \quad (4.3)$$

sendo P_0 a potência do feixe de excitação, r a posição radial e $\omega(z)$ o raio do feixe em função da coordenada azimutal z , o qual pode ser obtido por meio da função,

$$\omega(z)^2 = \omega_{0e}^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right). \quad (4.4)$$

4.3 Perfil de temperatura pelo método das transformadas

Para as amostras de TLZ e LSCAS, das quais apresentam um coeficiente de absorção relativamente baixo, o perfil de aquecimento obtido por um feixe de perfil Gaussiano pode ser adquirido pela solução da Equação Diferencial de Difusão de Calor 4.5, sendo escrita em coordenadas cilíndricas como [5, 75],

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - \frac{k}{\rho c_p} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z), \quad (4.5)$$

onde k , c_p e ρ são respectivamente, a condutividade térmica, o calor específico a pressão constante, e a densidade de massa do material. A constante que multiplica o segundo termo da equação acima corresponde a difusividade térmica do material, sendo $D = k/c_p\rho$. O termo ∇^2 corresponde ao Laplaciano em coordenadas cilíndricas, sendo utilizado devido à simetria cilíndrica do feixe de excitação.

O termo $Q(r, z)$ da equação 4.5 corresponde ao calor induzido na amostra por um laser Gaussiano TEM₀₀, podendo ser escrito como,

$$Q(r, z) = Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} Q(z). \quad (4.6)$$

Desse modo, o termo Q_0 pode ser obtido por meio da relação,

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c_p \pi \omega_{0e}^2} \varphi, \quad (4.7)$$

onde P_e é a potência do laser de excitação, A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra, ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na amostra e φ é a fração da energia absorvida e convertida em calor.

O termo correspondente à fração de energia convertida em calor pode ser escrito como,

$$\varphi = 1 - \eta_q \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}, \quad (4.8)$$

onde λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação incidente no material, $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio feixe emitido pelo material e η_q é a eficiência quântica de luminescência.

Para a solução da variação de temperatura, $T(r, z, t)$, tomaremos $z = 0$ como sendo a superfície da amostra e utilizaremos como condições de contorno $T(r, z, 0) = 0$, $T(\infty, z, t) = 0$ e $\partial T(r, z, 0)/\partial z = 0$, para $z = 0$, onde estaremos desprezando a condutividade térmica do ar, visto que esta é muito pequena se comparada à da amostra [76]. Desse modo, por meio das condições de contorno, resolveremos a equação 4.5 utilizando o método das transformadas, que consiste em reescrever a equação de uma forma mais simples aplicando as transformadas de Laplace, Fourier cosseno e Hankel, e seguidamente, tomando a transformada inversa de cada uma delas. É importante ressaltar que para a solução desejada, buscaremos um modelo correspondente ao caso limite para um baixo coeficiente de absorção.

Nessa forma de resolução da equação de difusão de calor, a transformada de Laplace será resolvida em relação à coordenada temporal, a de Fourier cosseno em relação à coordenada z , de modo a atender as condições de contorno para a superfície da amostra (em $z = 0$) e a transformada de Hankel será aplicada considerando uma superfície com simetria radial. Sendo a transformada de Laplace dada por,

$$F(s) = L[f(t)] = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt. \quad (4.9)$$

Realiza-se a transformada na equação 4.5 termo a termo de modo a obter,

$$sT(r, z, s) - D\nabla^2 T(r, z, s) = \frac{Q(r, z)}{s}. \quad (4.10)$$

Antes de realizarmos a transformada de Fourier cosseno, devemos reescrever a equação 4.10 em termos de coordenadas cilíndricas, utilizando $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$,

$$sT(r, z, s) - D\nabla_r^2 T(r, z, s) - D \frac{\partial^2 T(r, z, s)}{\partial z^2} = \frac{Q(r, z)}{s}. \quad (4.11)$$

Então, utiliza-se a transformada de Fourier cosseno,

$$F_c(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty f(z) \cos(\lambda z) dz \quad (4.12)$$

Desse modo, tomando a transformada de Fourier cosseno na equação 4.11, obtém-se

$$sT(r, \lambda, s) - D \nabla_r^2 T(r, \lambda, s) + D \lambda^2 \frac{\partial^2 T(r, \lambda, s)}{\partial z^2} = \frac{Q(r, \lambda)}{s}. \quad (4.13)$$

Antes de seguirmos com os próximos passos, para realizar a transformada de Hankel, devemos utilizar a função 4.7 na equação 4.13, de modo a deixar explícita a dependência em r e utilizar a relação $\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ para coordenadas cilíndricas,

$$sT(r, \lambda, s) - D \frac{\partial^2 T(r, \lambda, s)}{\partial r^2} - D \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, \lambda, s)}{\partial r} + D \lambda^2 T(r, \lambda, s) = \frac{Q(\lambda) Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}}{s}. \quad (4.14)$$

Utilizando a transformada de Hankel de ordem zero,

$$H\{f(r)\} = F(\alpha) = \int_0^\infty f(r) J_0(\alpha r) r dr, \quad (4.15)$$

juntamente com a propriedade,

$$H\left\{\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) f(r)\right\} = -\alpha^2 f(\alpha), \quad (4.16)$$

realiza-se a transformada sobre a equação 4.14, aplicando a propriedade 4.16 no lado esquerdo da equação e integrando o lado direito sobre o termo exponencial, que depende da variável r ,

$$sT(\alpha, \lambda, s) + D(\alpha^2 + \lambda^2)T(\alpha, \lambda, s) = Q_0 \frac{Q(\lambda)}{4s} e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}} \omega_{0e}^2. \quad (4.17)$$

Então, pode-se reescrever a equação acima de uma forma mais simples,

$$T(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q(\lambda) Q_0 e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}} \omega_{0e}^2}{4s(s + D(\alpha^2 + \lambda^2))}. \quad (4.18)$$

Agora toma-se o caminho inverso, de modo a determinar a solução. Para isso, inicia-se realizando a transformada inversa de Laplace, aplicando a transformada inversa sobre o termo $1/s(s + D(\alpha^2 + \lambda^2))$ do qual depende de s , obtendo

$$L^{-1}\left[\frac{1}{s(s + D(\alpha^2 + \lambda^2))}\right] = \frac{1}{D(\alpha^2 + \lambda^2)} - \frac{e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)t}}{D(\alpha^2 + \lambda^2)}. \quad (4.19)$$

Solução que pode ser reescrita como,

$$\frac{1}{D(\alpha^2 + \lambda^2)} - \frac{e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)t}}{D(\alpha^2 + \lambda^2)} = \int_0^t e^{D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau. \quad (4.20)$$

Substituindo o resultado obtido na função principal, obtém-se,

$$T(\alpha, \lambda, t) = Q(\lambda)Q_0 \frac{1}{4} e^{-\frac{1}{8}\alpha^2\omega_{0e}^2\omega_{0e}^2} \int_0^t e^{-D(\alpha^2+\lambda^2)\tau} d\tau. \quad (4.21)$$

Aplicando a transformada inversa de Hankel para os termos dependentes de α ,

$$f(t) = H^{-1}\{F(\alpha)\} = \int_0^\infty F(\alpha)J_0(\alpha r)\alpha d\alpha \quad (4.22)$$

obtem-se o resultado,

$$T(r, \lambda, t) = \int_0^t Q(\lambda)Q_0 e^{-\frac{\omega_{0e}^2\lambda^2 2\tau}{8t_c}} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2\left(\frac{2\tau}{t_c}+1\right)}}}{\frac{2\tau}{t_c} + 1} \right) d\tau, \quad (4.23)$$

sendo $t_c = \omega_{0e}^2/4D$ o tempo característico, referente ao tempo necessário para a formação do efeito de LT. Antes de realizar a transformada inversa de Fourier cosseno, deve-se levar em conta o limite para amostras pouco absorvedoras, visto que estamos considerando valores muito pequenos para o coeficiente de absorção. Desse modo tomaremos que a variável $Q(z)$ tende a 1 para A_e tendendo a zero.

Assim, antes de obter o resultado para a transformada inversa de Fourier cosseno sobre a equação 4.23, obtem-se $Q(\lambda)$ aplicando a transformada de Fourier cosseno sobre o termo $Q(z)$ em seu caso limite, o que nos leva a

$$Q(\lambda) = F_c\{Q(z)\} = F_c\{1\} = \sqrt{2\pi}\delta(\lambda). \quad (4.24)$$

Substituindo 4.24 em 4.23,

$$T(r, \lambda, t) = \int_0^t \sqrt{2\pi}\delta(\lambda)Q_0 e^{-\frac{\omega_{0e}^2\lambda^2 2\tau}{8t_c}} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2\left(1+\frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{1 + \frac{2\tau}{t_c}} \right) d\tau. \quad (4.25)$$

Utilizando a transformada inversa de Fourier cosseno, da qual é dada por,

$$f(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty F_c(\lambda) \cos(\lambda z) d\lambda, \quad (4.26)$$

obtem-se a transformada para a equação 4.25,

$$T(r, z, t) = \int_0^t Q_0 t_c \frac{e^{-\frac{2r^2 t_c}{(2\tau+t_c)\omega_{0e}^2}}}{2\tau + t_c} d\tau. \quad (4.27)$$

Substituindo 4.7 em 4.27 no resultado acima, obtem-se a equação para a temperatura considerando o modelo de baixa absorção, da qual é escrita como,

$$T(r, t) = \int_0^t \frac{2P_e A_e}{\rho c_p \pi \omega_{0e}^2} \varphi t_c \frac{e^{-\frac{2r^2 t_c}{(2\tau+t_c)\omega_{0e}^2}}}{2\tau + t_c} d\tau. \quad (4.28)$$

4.4 Variação do caminho percorrido pelo feixe de prova

Como mencionado anteriormente, em meio à incidência de um feixe de laser sobre um material semitransparente, parte da energia luminosa é convertida em energia térmica, levando a uma variação em sua temperatura, e conseqüentemente, uma variação na densidade do material. Essa variação de densidade leva a uma deformação e a uma mudança no índice de refração do material, conseqüentemente, a uma variação no caminho óptico do feixe utilizado para provar o efeito de LT gerado no material, como ilustrado na Figura 4.4.

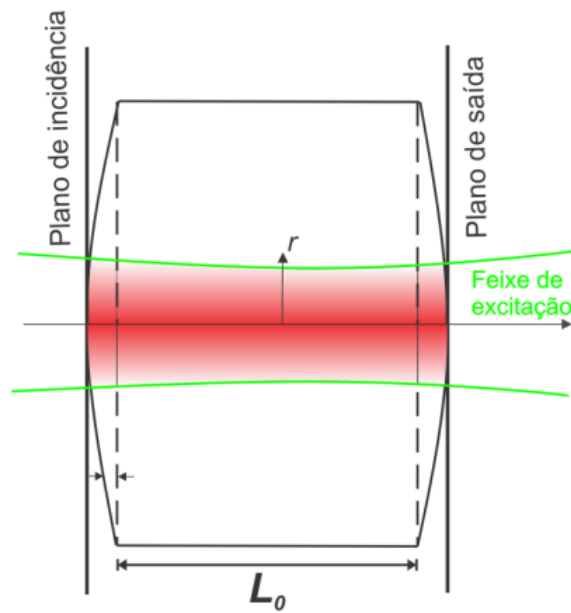


Figura 4.4: Representação da variação do caminho óptico na amostra na aproximação de baixa absorção. O índice de refração e a espessura da amostra podem variar, resultando em uma mudança do caminho óptico. Reproduzido de Ref. [7].

Para os limites de amostra fina ou grossa, onde a aproximação de *plane-stress* ou *plane-strain* são válidas, podemos descrever a variação do caminho óptico dentro da amostra com a temperatura por meio da função [68],

$$S(r, z, t) = s_0 + \frac{dS}{dT}T(r, z, t), \quad (4.29)$$

onde S_0 é o caminho óptico para a temperatura inicial e dS/dT é o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura, também conhecido como coeficiente termo-óptico do caminho óptico. Em se tratando de uma amostra sólida e homogênea, podemos tomar a variação do caminho $S(r, z, t)$ com relação à temperatura, gerada pela variação na densidade do material, e assim, expressar essa função como,

$$\Delta S(r, z, t) = \frac{dS}{dT} (T(r, z, t) - T(0, z, t)) \quad (4.30)$$

4.5 Mudança de fase do feixe de prova

O fato de haver uma variação no caminho óptico percorrido pelo feixe de prova devido ao efeito de LT gerado no material, acarreta em uma variação na frente de onda do feixe de prova. Essa mudança pode ser representada como uma diferença de fase adicional $\phi(r, t)_{LT}$, que pode ser representada por meio da função [22],

$$\phi(r, t)_{LT} = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L \Delta S(r, z, t) dz, \quad (4.31)$$

que pode ser reescrita como,

$$\phi(r, t)_{LT} = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{dS}{dT} \int_0^L (T(r, z, t) - T(0, z, t)) dz, \quad (4.32)$$

Desse modo, podemos substituir 4.28 em 4.32 e assim reescrever a equação acima em termos da equação da variação de temperatura, já realizando a integração em z ,

$$\phi(r, t)_{LT} = \frac{4PA_e L}{\lambda_p \rho c_p \omega_{0e}^2} \frac{dS}{dT} \varphi \int_0^t \frac{1}{1 + (\frac{2t'}{t_c})} \left[e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + (\frac{2t'}{t_c})}} - 1 \right] dt'. \quad (4.33)$$

Podemos tomar a relação anteriormente apresentada para difusividade como,

$$D = \frac{k}{\rho c_p} = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_c}, \quad (4.34)$$

desse modo, isolando o termo t_c na equação 4.34, obtendo $t_c = \rho c_p \omega_{0e}^2 / 4k$, e assim, substituindo em 4.33, adquirimos,

$$\phi(r, t)_{LT} = \frac{P_e A_e L}{\lambda_p k t_c} \frac{dS}{dT} \varphi \int_0^t \frac{1}{1 + (\frac{2t'}{t_c})} \left[e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + (\frac{2t'}{t_c})}} - 1 \right] dt'. \quad (4.35)$$

A partir daqui, introduzimos o termo θ_{LT} relacionado à amplitude do sinal de LT, sendo escrito como,

$$\theta_{LT} = -\frac{PA_e L}{\lambda_p K t_c} \frac{dS}{dT} \varphi. \quad (4.36)$$

Desse modo, substituindo 4.36 em 4.35, obtemos,

$$\phi(r, t)_{LT} = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (\frac{2t'}{t_c})} \left[1 - e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + (\frac{2t'}{t_c})}} \right] dt'. \quad (4.37)$$

Nesse ponto, podemos definir o parâmetro m associado ao descasamento dos feixes de excitação e prova, onde o mesmo se torna igual a 1 quando ambos estão casados, sendo m obtido pela relação,

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2. \quad (4.38)$$

Isolando o termo ω_{0e} e substituindo em 4.37, chega-se em

$$\phi(r, t)_{LT} = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \left[1 - e^{-\frac{2mr^2/\omega_p^2}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)}} \right] dt'. \quad (4.39)$$

Podemos ainda fazer uma mudança de variável da função acima, da variável r para g , sendo escrita como,

$$g = \left(\frac{r}{\omega_p} \right)^2. \quad (4.40)$$

Desse modo, a equação referente ao deslocamento de fase do feixe de prova por meio do efeito de LT pode ser reescrita como,

$$\phi(g, t)_{LT} = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \left[1 - e^{-\frac{2mg}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)}} \right] dt'. \quad (4.41)$$

4.6 Propagação do feixe de prova ao detector

O laser de prova utilizado nas aplicações deste trabalho envolvem um feixe Gaussiano em modo TEM₀₀, cuja amplitude complexa do campo elétrico após passar pelo material analisado, em meio à sua variação de caminho, possui uma amplitude complexa, da qual pode ser representada como,

$$U_p(r, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_0}{\pi}} \frac{1}{\omega_p} e^{\frac{-i2\pi z_1}{\lambda_p}} \exp \left[-i \left(\frac{\pi r^2}{\lambda_p R_{1p}} + \phi(r, t)_{LT} \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} \right], \quad (4.42)$$

sendo P_0 a potência do feixe de prova incidente, R_{1p} o raio de curvatura do feixe ao longo do eixo z , z_1 é a distância do ponto usado como origem, ou da cintura do feixe de prova até o interior da amostra e ω_p é o raio do feixe de prova no meio da amostra. Como observado na equação 4.43, a amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova ao passar pelo material tem como dependência a variação na fase do feixe, devido à formação da LT na amostra. Assim como mencionado previamente, consideramos que a geração de calor na amostra por meio do feixe de prova é desprezível, e conseqüentemente, se tem uma variação desprezível entre as potências de entrada e saída do material [77].

Por meio da teoria de difração de Fresnel, se é possível definir a amplitude complexa do feixe de prova na superfície do detector, considerando o caminho do centro do feixe de prova a partir do centro do seu feixe. Desse modo, a amplitude complexa do feixe de prova em coordenadas cilíndricas pode ser descrita como [77],

$$U_p(r, z_1 + z_2, t) = \sqrt{\frac{2P_0}{\pi}} \frac{i\pi\omega_p}{\lambda_p z_2} e^{\frac{-i2\pi(z_2+z_1)}{\lambda_p}} \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\phi_{LT}(g,t)} dg, \quad (4.43)$$

sendo a soma $z_2 + z_1$ a distância da posição da cintura do feixe de prova até o detector. Além disso, os parâmetros z_1 , z_2 e V são os mesmos parâmetros previamente descritos. O termo anterior à integral na equação 4.43 pode ser simplificado como uma constante C , sendo escrita como,

$$C = \sqrt{\frac{2P_0}{\pi}} \frac{i\pi\omega_p}{\lambda_p z_2} e^{-\frac{i2\pi(z_2+z_1)}{\lambda_p}}. \quad (4.44)$$

Desse modo, a equação 4.43 pode ser simplificada para

$$U_p(r, z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\phi_{LT}(g,t)} dg. \quad (4.45)$$

Considerando que a mudança de fase é muito pequena, a integração acima pode ser simplificada, sendo a expansão em primeira ordem da exponencial aproximada em $e^{-\phi_{LT}} \approx 1 - i\phi_{LT}$, e assim, a equação 4.45 pode ser reescrita como,

$$U_p(r, z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\phi_{LT}) e^{(iV-1)g} dg. \quad (4.46)$$

Substituindo 4.41 em 4.48 e integrando inicialmente em relação a g e depois em relação a t' , se é obtida uma relação para a intensidade do feixe de prova que chega no detector, da qual pode ser escrita como,

$$I(t) = I(0) \left[\left[1 - \frac{\theta_{TL}}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(\frac{t_c}{2t}) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \frac{\theta_{TL}}{4} \ln \left(\frac{\left(1 + \frac{2m}{1 + \frac{2i}{t_c}} \right)^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right], \quad (4.47)$$

onde

$$I(0) = \left| \frac{C}{1+iV} \right|^2, \quad (4.48)$$

corresponde ao valor de $I(0)$ para um tempo igual a zero ou para $\theta = 0$. O segundo termo é obtido pela integral de Fresnel, podendo ser desprezado ao analisar a equação pelo método de cálculo numérico, de tal modo que a equação 4.49 pode ser escrita como [78],

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta_{TL}}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(\frac{t_c}{2t}) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2. \quad (4.49)$$

Na equação 4.49 se é obtida a intensidade do centro do feixe de prova na superfície do detector, sendo os parâmetros V e m mantidos fixos em cada configuração utilizada para o modelo de LT, tendo os ajustes teóricos realizados para os dados experimentais obtidos para o método de LT.

Capítulo 5

Descrição Experimental

5.1 Arranjo Experimental

Neste capítulo, será apresentado o arranjo experimental utilizado para a obtenção das medidas de Lente Térmica, referente ao modelo conhecido como feixe duplo des-casado. Neste modelo, utilizamos dois lasers, um de excitação, usado para aquecer o material, gerando um gradiente de temperatura, e outro de prova, usado para medir a mudança sofrida pelo material. Além disso, buscaremos apresentar a forma de obtenção para as medidas dos respectivos raios dos feixes de excitação e prova apresentados anteriormente na Tabela 4.1.

5.2 Esquema de Montagem

A Figura 5.1 ilustra a montagem experimental utilizada neste trabalho para a obtenção das medidas de LT. Nessa montagem, ambos os lasers de excitação e prova utilizados, são do tipo Gaussiano cw no modo TEM₀₀. Para o laser de excitação, utilizamos um laser primário de potência máxima de 15 W com emissão em 532 nm (modelo Millennia ev, Spectra-Physics), que bombeia um segundo laser Ti:safira (modelo 3900S, Spectra-Physics), de estado sólido sintonizável entre os intervalos de comprimentos de onda que variam de acordo com os conjuntos de espelhos internos utilizados em sua montagem, tendo uma região espectral ativa de 700 a 1100 nm. Ao todo são três conjuntos distintos, no entanto, para a montagem experimental, foram utilizados apenas dois, cujos intervalos de emissão estão dentro da banda de absorção do Yb³⁺, dos quais permitem a emissão aproximada de 850 à 1020 nm e 980 à 1100 nm, sendo sua emissão maximizada pelo experimentador por meio de parafusos localizados nas extremidades do laser, permitindo regular a posição de seus espelhos internos, e assim, maximizando a saída de maior potência. Para cada conjunto de espelhos do laser Ti:safira, as posições das lentes L_2 e L_3 (representados na Figura 5.1), e a posição da amostra foram alteradas, devido à mudança de sua posição focal, visto que no modelo de LT, a amostra deve ser posicionada no foco do feixe de excitação. Já para o laser

de prova, foi utilizado um laser He-Ne com emissão em 632,8 nm, operando a uma potência máxima de 20mW, sendo esta, uma potência suficientemente baixa, de modo a não gerar nenhum efeito térmico na amostra.

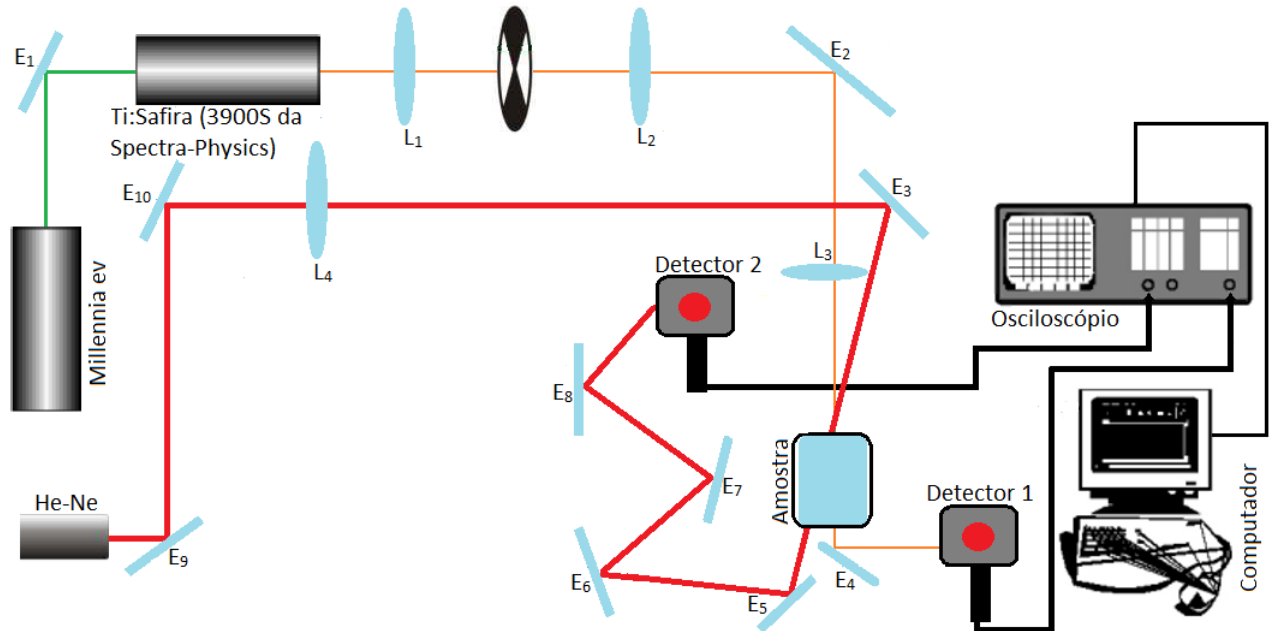


Figura 5.1: Esquemático da montagem experimental da técnica de Lente Térmica. E_i e L_i descrevem espelhos e lentes, respectivamente.

O feixe emitido pelo laser Ti:Safira possui comprimentos de onda específicos, que foram previamente determinados para cada configuração do laser. Ao ser emitido, o feixe é focalizado pela lente L_1 , sendo direcionado para o centro do obturador mecânico, do qual é controlado via computador, permitindo a exposição e bloqueio do feixe em tempos de exposição específicos. Seguidamente o feixe passa pela lente L_2 sendo colimado, e segue até o espelho E_1 que direciona o feixe de excitação até a lente L_3 que focaliza o feixe no interior da amostra, em uma posição que evite o máximo possível as imperfeições que possam estar presentes em sua superfície e volume, e assim prejudicar os resultados obtidos. Após passar pela amostra, o feixe de excitação é refletido pelo espelho E_4 em direção ao Detector 1.

Quanto ao feixe de prova, seu percurso é direcionado pelos espelhos E_9 e E_{10} para a lente L_4 , a qual focaliza o feixe, de modo a apresentar o seu menor raio na região focal da lente, sendo posteriormente defocalizado, e direcionado pelo espelho E_3 , até a amostra de modo a incidir em sua superfície de forma colinear ao feixe de excitação. Para isso, regulamos a posição do feixe de excitação no centro do feixe de prova, de modo a maximizar o sinal obtido posteriormente no osciloscópio. Após passar pela amostra, o feixe de prova é encaminhado pelos espelhos E_5 , E_6 , E_7 e E_8 para o Detector 2. Ambos os detectores 1 e 2 são conectados a um osciloscópio que projeta em sua tela a variação obtida no sinal proveniente de ambos os detectores, cujo intervalo de tempo é correspondente ao tempo de abertura e fechamento do obturador.

Na posição da amostra, o raio do feixe de prova deve possuir um raio ω_{1p} superior ao raio do feixe de excitação ω_{0e} , podendo ω_{1p} ser mudado de acordo com a posição da

L_4 , nos permitindo não apenas concentrar ainda mais o feixe de prova para posições específicas no volume da amostra, como também gerar alterações nos parâmetros m e V . Para cada conjunto de espelhos do laser, as posições das lentes e espelhos anteriores a amostra, bem como a posição da própria amostra foi alterada, de modo a adquirir medidas mais adequadas para os parâmetros m e V , dos quais foram obtidos por meio das respectivas equações 4.1 e 4.2.

As distâncias z_{0e} , z_{0p} , z_1 e z_2 mencionadas anteriormente na Tabela 4.1 foram medidas com uma régua milimetrada. Essas distâncias foram ajustadas de modo que a amostra seja posicionada na cintura do feixe de excitação, visto ser a região com menor raio. Devido ao fato da cintura do feixe variar com a distância z , tendo pequenas variações com base no comprimento de onda utilizado, a posição da cintura do feixe de excitação foi medida para cada comprimento de onda, sendo os dados obtidos, ajustados por meio da equação 4.4, da qual descreve o raio do feixe em função da posição no eixo z .

Para obter as medidas dos raios ω_{0p} , ω_{1p} e ω_{0e} , foi utilizado o medidor de perfil (Beam Profiler ThorLabs, modelo BP104-UV), que ao ser conectado ao computador, nos fornece de forma direta os valores do raio do feixe, seja de excitação ou prova, como é mostrado na Figura 5.2. Por meio da régua posicionada ao lado do medidor de perfil, é observado a posição onde se tem o menor raio.

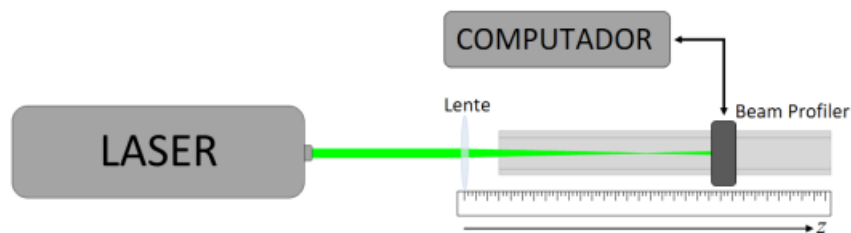


Figura 5.2: Esquema de medição do perfil de intensidade para a obtenção dos raios. Reproduzido da Ref. [8].

5.3 Preparo das amostras

Como mencionado anteriormente, ambas as amostras de LSCAS e TLZ foram disponibilizadas pelo Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF), na própria Universidade Estadual de Maringá (UEM). No entanto, ao contrário das amostras de LSCAS, as amostras de TLZ foram inicialmente doadas ao grupo pela Andressa Novatski da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Dito isso, tendo em vista que não fomos os responsáveis pela fabricação dos materiais, tomaremos como foco o preparo das amostras após a sua fabricação, referente aos processos de limpeza, corte e polimento de cada sólido vítreo, que foi realizado para todas as composições vítreas, exceto para a amostra de LSCAS dopada com 7% de Yb_2O_3 , visto que a mesma já apresentava um polimento adequado para as medições.

Inicialmente, as amostras vítreas foram cortadas por meio de uma serra mecânica em espessuras suficientemente pequenas, sendo posteriormente polidas por lixas d'água

na sequencia correspondente as granulações de 2500, 2000, 1500, 800 e 400, referente ao número de grãos por centímetro quadrado, sendo o polimento para cada amostra executado em um tempo aproximado de 3 min para cada superfície. Em seguida, foram utilizados panos polímeros contendo pastas de diamante com partículas de 3 e 1 μm respectivamente, das quais foram usadas para a remoção de possíveis riscos presentes na superfície de cada amostra, além e maximizar o espelhamento. Após o polimento, as amostras foram limpas utilizando papel toalha imbuído em acetona. A Tabela 5.1 abaixo mostra as espessuras das amostras, medidas após os processos de corte e polimento.

Amostras	Espessura (μm)
TLZ:0,5%Yb ³⁺	0,89±0,05
TLZ:1%Yb ³⁺	0,89±0,05
TLZ:2%Yb ³⁺	0,90±0,05
LSCAS:4%Yb ³⁺	1,44±0,05
LSCAS:5%Yb ³⁺	3,90 ±0,05
LSCAS:7%Yb ³⁺	8,13 ±0,05

Tabela 5.1: Espessuras das amostras vítreas após os processos de corte e polimento

Capítulo 6

Resultados e discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais acerca de dois conjuntos de amostras, sendo elas amostras de LSCAS e TLZ dopadas em diferentes concentrações de Yb_2O_3 , onde por meio do método da Lente Térmica, apresentaremos algumas de suas propriedades termo-ópticas, além de constatar se os materiais analisados são viáveis a obtenção de um possível efeito de refrigeração óptica. De modo a facilitar a compreensão dos resultados, apresentaremos os mesmos seguindo a ordem de sua obtenção, bem como as respectivas discussões acerca dos resultados adquiridos.

6.1 Absorção óptica

As medidas do coeficiente de absorção foram adquiridas por meio do método da transmitância, onde corrigimos as possíveis perdas por reflexão. Inicialmente, medimos as respectivas potências de incidência (P_i) e transmissão (P_t) em cada amostra para três potências distintas, em variados comprimentos de onda dentro da banda de absorção do Yb^{3+} . Em seguida, utilizamos a relação,

$$T = \frac{P_t}{P_i}, \quad (6.1)$$

para determinar os valores de transmitância, e assim, aplicamos na equação

$$A = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right), \quad (6.2)$$

de modo a obter as medidas do coeficiente de absorção óptica para cada comprimento de onda, onde L é a espessura da amostra e R é a fração da luz refletida na superfície da amostra, sendo expressa por,

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (6.3)$$

em que n é o índice de refração do material em temperatura ambiente.

A Figura 6.1 apresenta os espectros de absorção para ambas matrizes vítreas com as diferentes concentrações de Yb_2O_3 medidas por transmitância com o laser sintonizável.

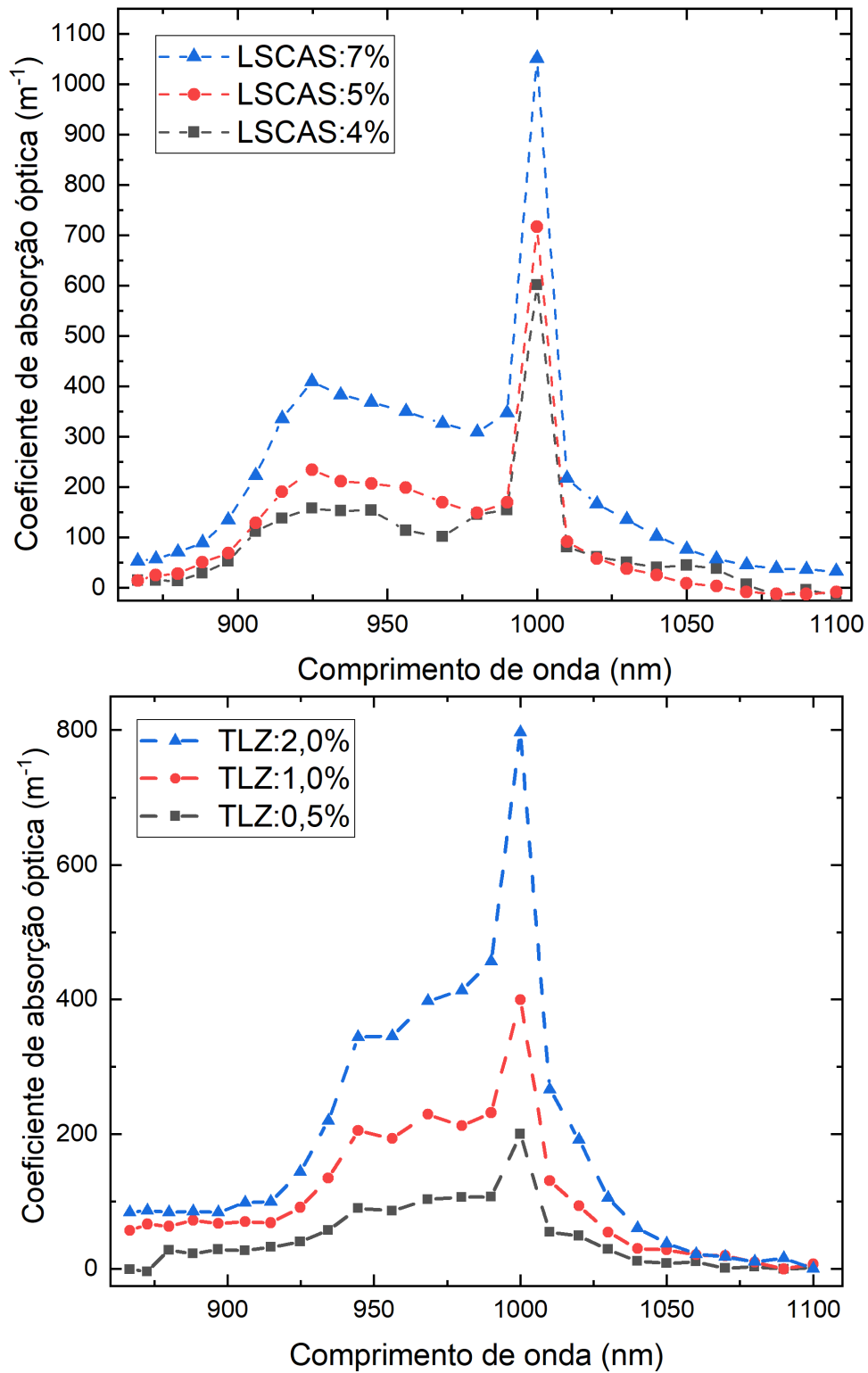


Figura 6.1: Espectros do coeficiente de absorção óptica para as amostras de LSCAS e TLZ dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 .

Tendo as medidas dos índices de refração encontrados na literatura [79, 80] para as

amostras de LSCAS e TLZ, corrigimos as possíveis perdas por reflexão. A matriz vítrea LSCAS apresenta um índice de refração de 1,66 com uma perda de intensidade do feixe por reflexão de 6,1%, enquanto que a TLZ apresenta um valor de índice de refração de 1,96, apresentando assim uma maior perda por reflexão, sendo de 10,5%.

Por meio destes espectros, é perceptível um aumento linear do coeficiente de absorção óptica com o aumento na concentração de Yb_2O_3 para ambas as amostras de LSCAS e TLZ, no entanto, é visível que as amostras de TLZ apresentam uma absorção mais intensa. Além disso, para ambos os espectros, nota-se o pico característico próximo aos 1000 nm, correspondente a região onde se tem a transição eletrônica para os íons de Yb^{3+} , entre os níveis $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ [81]. É importante deixar claro que embora não sejamos responsáveis pelo preparo das amostras analisadas, suas composições foram previamente especificadas, sendo as concentrações de Yb_2O_3 nas amostras de TLZ dadas em mol% enquanto que as concentrações para o LSCAS são obtidas por meio de sua porcentagem em peso.

Como mencionado anteriormente, um dos critérios fundamentais para que haja um possível efeito de refrigeração óptica, são matrizes cuja eficiência quântica de luminescência η_q seja tão próxima quanto possível da unidade. Dito isso, para a obtenção η_q , é necessário ter definido o comprimento de onda médio de emissão ($\langle \lambda_{em} \rangle$). O valor de $\langle \lambda_{em} \rangle$ para as amostras de LSCAS é disponível por meio da literatura, sendo dado em aproximadamente $\langle \lambda_{em} \rangle = (1011 \pm 1)$ nm [18], como mostrado na Figura 6.2. Na Figura 6.2 temos o espectro de emissão da amostra LSCAS dopada com 4% em massa de Yb_2O_3 quando excitada em 875 nm.

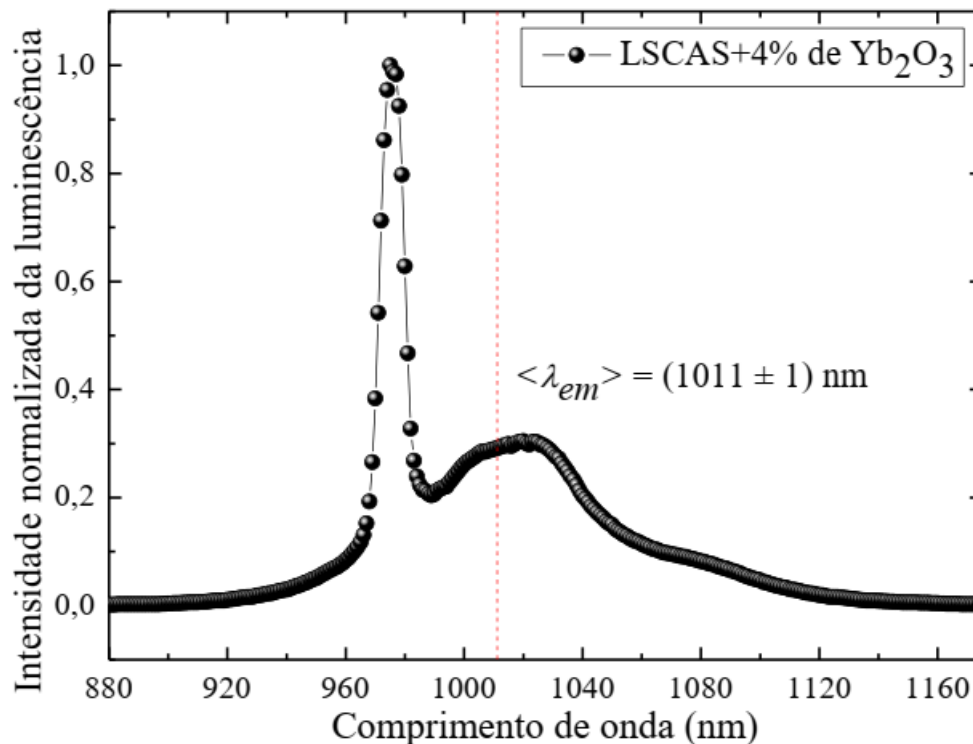


Figura 6.2: Espectro de emissão para a amostra de LSCAS dopada com 4% de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão. Reproduzida da Ref. [9].

Já para as amostras de TLZ, devemos utilizar do espectro de emissão apresentado na Figura 6.3, e com isso utilizar a relação,

$$\langle \lambda_{em} \rangle = \frac{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (6.4)$$

onde λ é o comprimento de onda de emissão e $I(\lambda)$ é a intensidade da emissão nesse dado comprimento de onda. Com isso, obtivemos o valor aproximado de $\langle \lambda_{em} \rangle = (1006 \pm 1)$ nm.

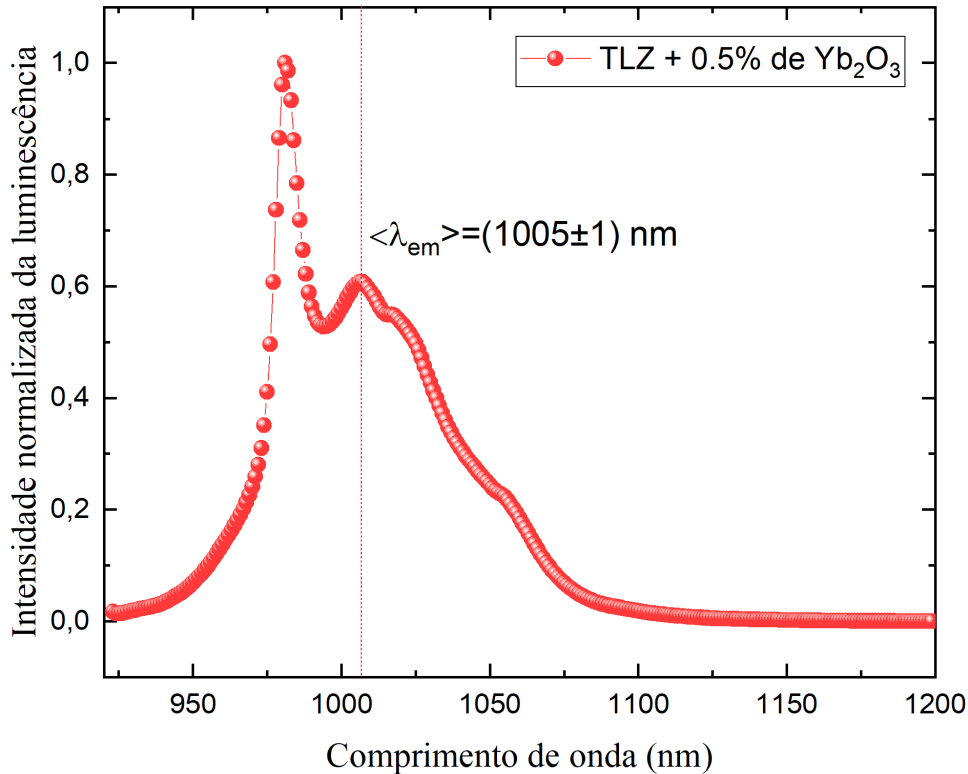


Figura 6.3: Espectro de emissão para a amostra de TLZ dopada com 0,5% de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão.

Além da amostra TLZ dopada com 0,5% de Yb_2O_3 , foram realizadas medidas com as outras concentrações, apresentadas na Figura 6.4.

No espectro de emissão apresentado na Figura 6.4, nota-se que, com o aumento na concentração de Yb_2O_3 , se tem uma alteração na forma da curva de emissão, o que explicado devido à forte reabsorção da emissão por íons próximos, sendo uma interação que cresce com o aumento na dopagem, visto que isso diminui a distância entre os íons. De modo geral, na emissão radiativa, o fóton emitido por um íon, pode ser reabsorvido por outro íon em sua vizinhança, alterando o pico de emissão. Desse modo, para o cálculo do comprimento de onda médio de emissão, utilizamos o espectro de emissão para a amostra de TLZ dopada com 0,5% de Yb_2O_3 , sendo o resultado mais viável para nossas medições.

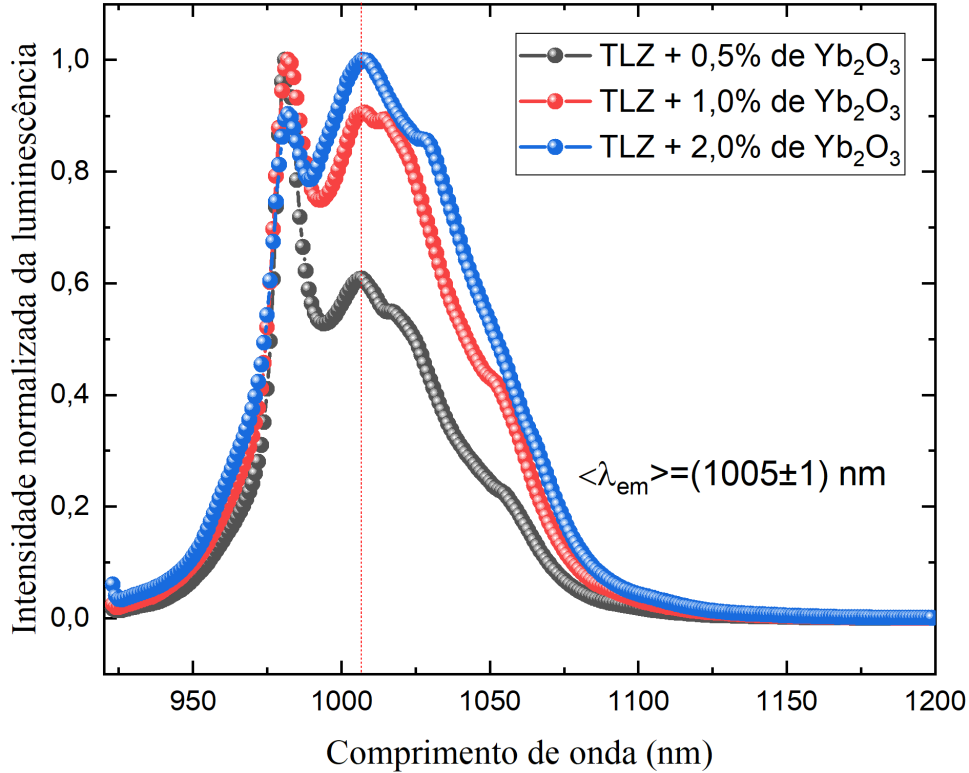


Figura 6.4: Espectro de emissão para as amostras de TLZ dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 . A linha pontilhada em vermelho indica o comprimento de onda médio de emissão para a amostra dopada com 0,5% de Yb_2O_3 .

6.2 Transientes

Partindo do esquema de montagem anteriormente apresentado para a obtenção das medidas de LT, utilizamos o osciloscópio com a opção média para um total de 124 medidas em suas configurações. Desse modo, obtivemos os transientes para as amostras analisadas considerando variados comprimentos de onda dentro da banda de absorção do Yb^{3+} . Os transientes foram normalizados e em seguida, foram delimitadas as regiões inicial e final de cada medida, além de serem realizados os devidos ajustes quanto aos pontos dos transientes experimentais, de modo a determinar os melhores pontos que representam a curva experimental e assim limitar tanto quanto possível os ruídos obtidos devido à baixa intensidade do sinal.

A Figura 6.5 mostra o sinal normalizado característico para uma amostra de LS-CAS dopada com 5% de Yb_2O_3 , sendo o sinal apresentado, adquirido para diferentes potências de excitação utilizando o comprimento de onda de 934 nm. Os mesmos sinais normalizados foram obtidos para todas as outras amostras para cada comprimento de onda utilizado. O ajuste teórico de cada sinal foi feito usando a equação 4.49, levando em conta o modelo de baixa absorção, o que forneceu os valores do tempo característico de formação da lente térmica (t_c) e o parâmetro θ_{LT} . Ainda considerando o sinal apresentado na Figura 6.5, com o uso de uma potência de 300mW, foram obtidos os seguintes resultados $\theta_{LT} = (0,205 \pm 0,01)$ e $t_c = (3,6 \pm 0,2)$ ms.

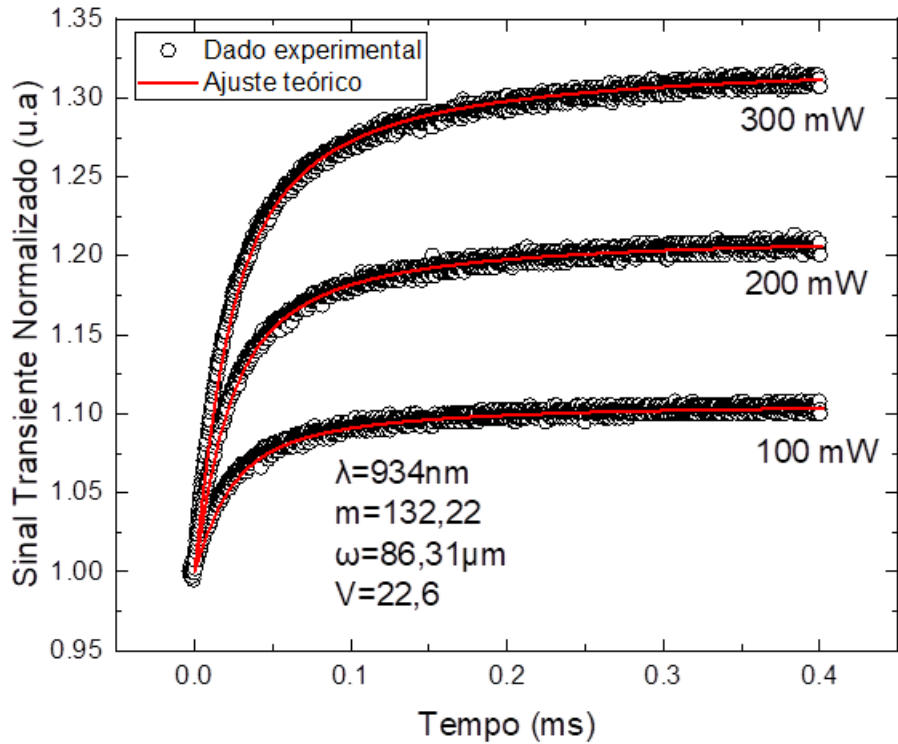


Figura 6.5: Sinal característico de LT para a amostra de LSCAS dopadas com 5% Yb_2O_3

Para o sinal de LT adotado neste trabalho, tomamos como referencial positivo a formação de um efeito de lente térmica divergente, enquanto que para uma possível inversão no sinal, tem-se a formação de uma lente convergente. O referencial adotado foi utilizado para a medição de ambas as composições de LSCAS e TLZ, onde assim como observado na Figura 6.5, cada transiente foi adquirido para pelo menos três potências distintas, para cada comprimento de onda medido.

A Figura 6.6 apresenta alguns dos resultados obtidos para o parâmetro θ_{LT} em função das diferentes potências utilizadas, para o comprimento de onda de 906 nm, levando em conta cada concentração de Yb_2O_3 utilizada nas amostras de LSCAS e TLZ. Por meio da Figura 6.6, nota-se um comportamento praticamente linear do parâmetro θ_{LT} em função da potência, onde se tem um aumento no sinal com o aumento na potência de excitação, o que leva a uma maximização no sinal de LT, sendo um comportamento que se repete em todas as medidas obtidas para cada uma das amostras, para todos os comprimentos de onda estudados. Além disso, a diferença de fase evolui de forma linear com a mudança na concentração de Yb_2O_3 dopado em cada estrutura. A partir de cada gráfico de θ_{LT} em função da potência, é possível obter o parâmetro, θ_{LT}/P , para cada comprimento utilizado, o qual será de grande importância na obtenção da eficiência quântica de luminescência.

Outro resultado que obtemos por meio dos ajustes é o tempo característico de formação da LT (t_c) para cada medida relacionada a um determinado comprimento de onda utilizado. Ao retomar a equação 4.34, nota-se que, o tempo característico de formação da lente térmica varia com a mudança no raio do feixe de excitação, visto que, o próprio raio varia com a mudança no comprimento de onda. A Figura 6.7

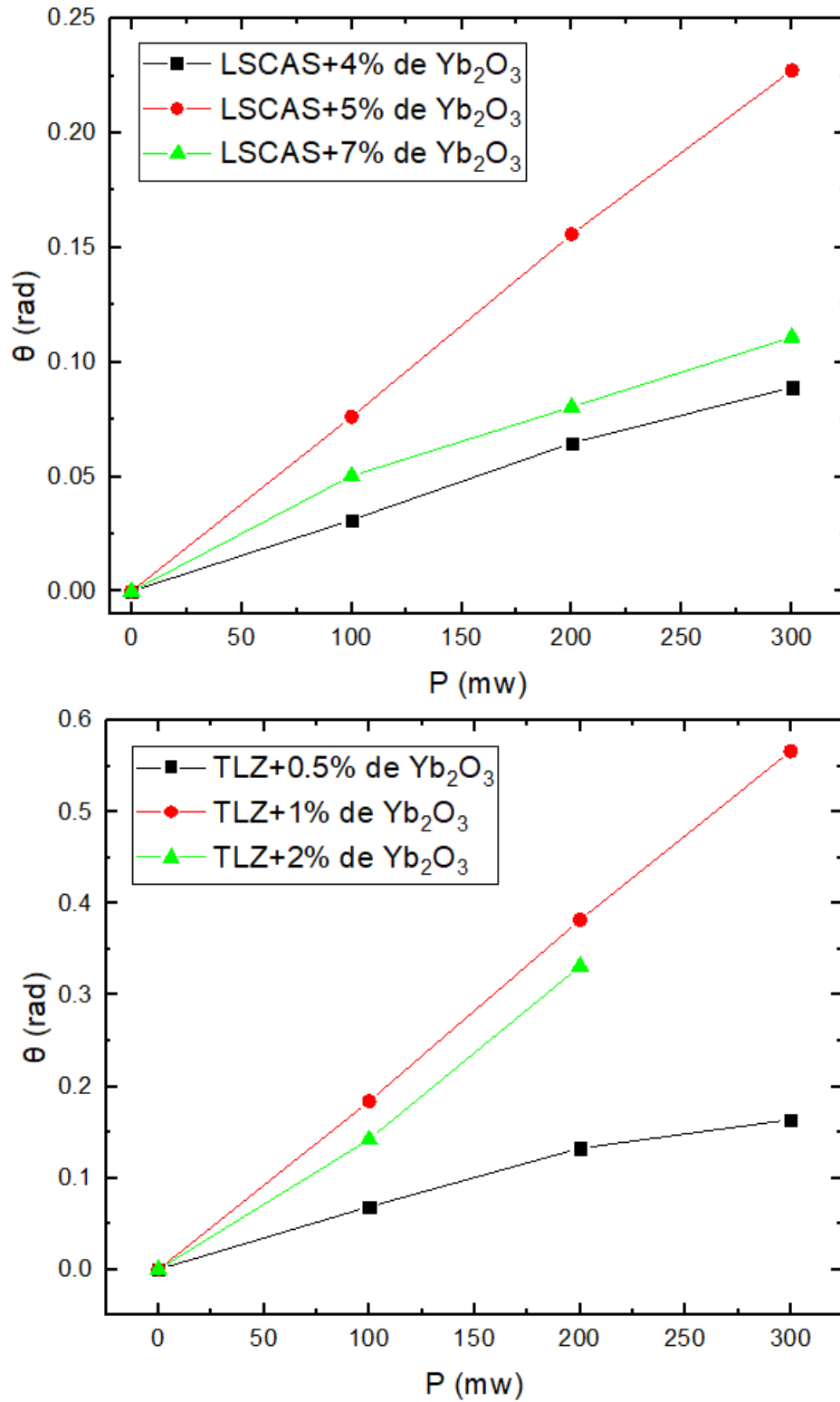


Figura 6.6: Parâmetro (θ) em função da potência de excitação incidente (P) para diferentes concentrações de Yb_2O_3 nas amostras de LSCAS e TLZ.

mostra o comportamento do tempo característico de formação da LT em função de cada comprimento de onda para ambas as amostras de LSCAS e TLZ.

A partir do gráfico do tempo característico de formação de LT na Figura 6.7, nota-se um comportamento quase linear em função da variação no comprimento de onda, além do fato, de que o valor de t_c não parece ter uma mudança muito relevante com o aumento na concentração de Yb_2O_3 em cada estrutura, sendo qualquer variação praticamente irrelevante. Diante disso, torna-se interessante apresentar o comportamento do raio do feixe de excitação na superfície de cada amostra em função de cada comprimento de onda utilizado.

A partir da Figura 6.8, nota-se um comportamento semelhante ao obtido para o tempo característico de formação de LT em função do comprimento de onda, o que é coerente com o comportamento previsto ao analisar a equação 4.34. Utilizando os resultados acerca do tempo característico de formação de LT, novamente retomando a equação 4.34, foram obtidos os resultados para a difusidade térmica de cada uma das amostras. A Tabela 6.1 mostra os resultados adquiridos para a difusividade térmica, sendo os valores apresentados, condizentes com o que é previsto na literatura [58, 61]. Como a difusividade térmica se mantém constante em meio à variação no comprimento de onda, as medidas apresentadas foram obtidas por meio da média dos resultados para cada comprimento de onda emitido pelo feixe de excitação.

Amostras	D (m^2/s) $\times 10^{-7}$
TLZ:0,5% Yb^{3+}	2,74 \pm 0,13
TLZ:1% Yb^{3+}	2,84 \pm 0,14
TLZ:2% Yb^{3+}	2,72 \pm 0,13
LSCAS:4% Yb^{3+}	5,13 \pm 0,25
LSCAS:5% Yb^{3+}	4,93 \pm 0,24

Tabela 6.1: Difusividade térmica das amostras.

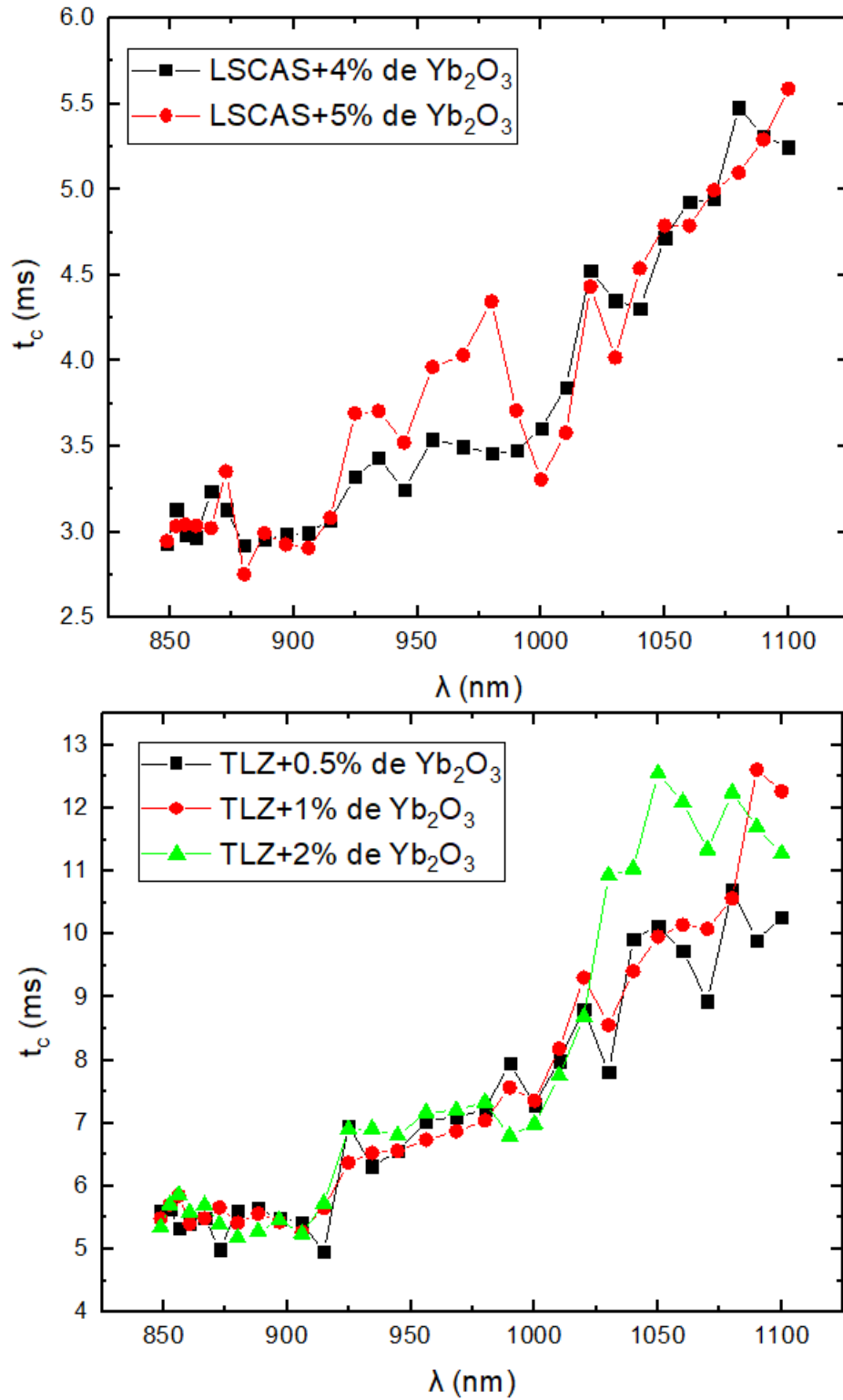


Figura 6.7: Tempo característico de formação da lente térmica em função do comprimento de onda de excitação.

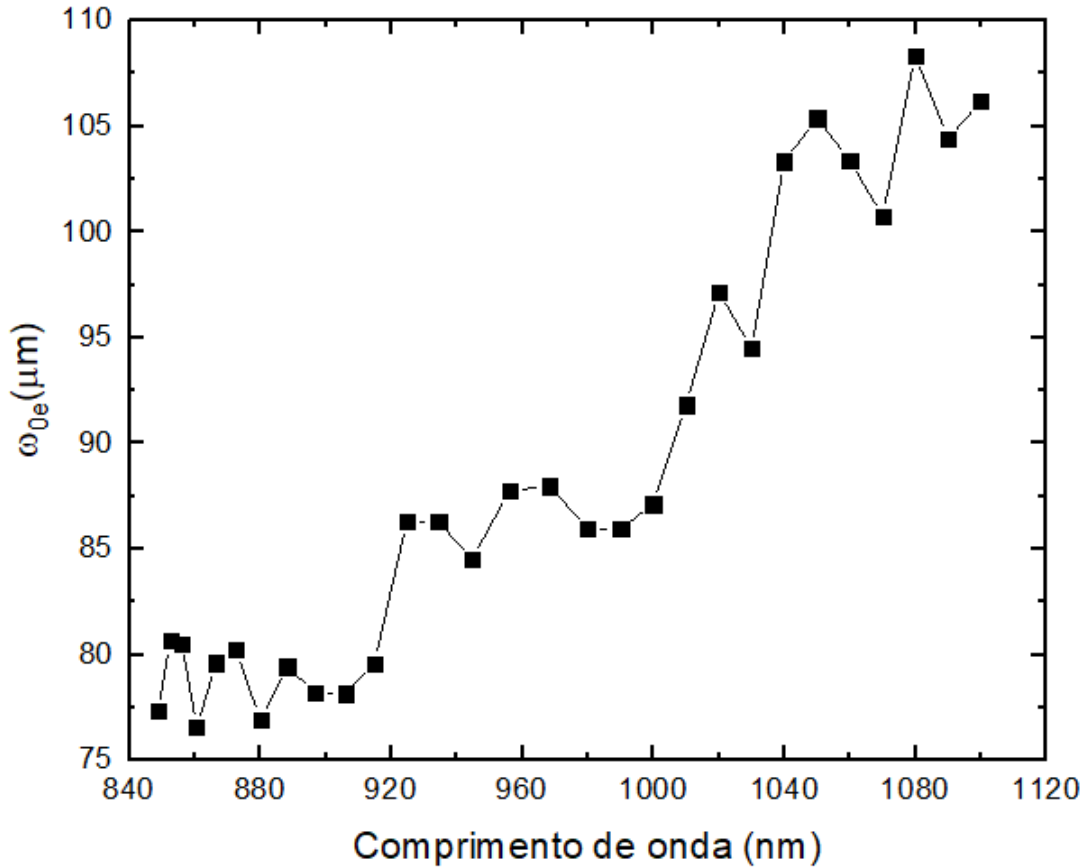


Figura 6.8: Variação do raio do feixe de excitação na superfície da amostra em função do comprimento de onda

6.3 Avaliação do sinal

As matrizes que são candidatas adequadas à obtenção de um possível resfriamento óptico, apresentam valores de η_q tão próximos quanto possível da unidade, além de uma baixa energia de fônon. Em meio a isso, para amostras que apresentam algum resfriamento, o sinal obtido para o efeito de LT, ou seja, em decorrência de contribuições térmicas, é minimizado.

Como mencionamos previamente, o sinal do transiente apresentado anteriormente na Figura 6.5 corresponde à formação de uma lente divergente gerada na amostra. Para o efeito de LT, a concavidade do sinal obtido por meio do transiente, tem como dependência o sinal de dS/dT . Desse modo, retomando à equação θ_{LT} , referente ao sinal de LT, na formação de uma lente divergente obtida em decorrência da excitação dos materiais, teremos um dS/dT positivo, e conseqüentemente, um θ_{LT} negativo, enquanto que, para a formação de uma lente convergente, teremos um dS/dT negativo, e em conseqüência, um θ_{LT} positivo.

Os resultados apresentados na Figura 6.9 mostram basicamente a amplitude do sinal de LT normalizada pela potência, em função do comprimento de onda para as amostras de LSCAS e TLZ para diferentes concentrações de Yb_2O_3 . Devido ao sinal

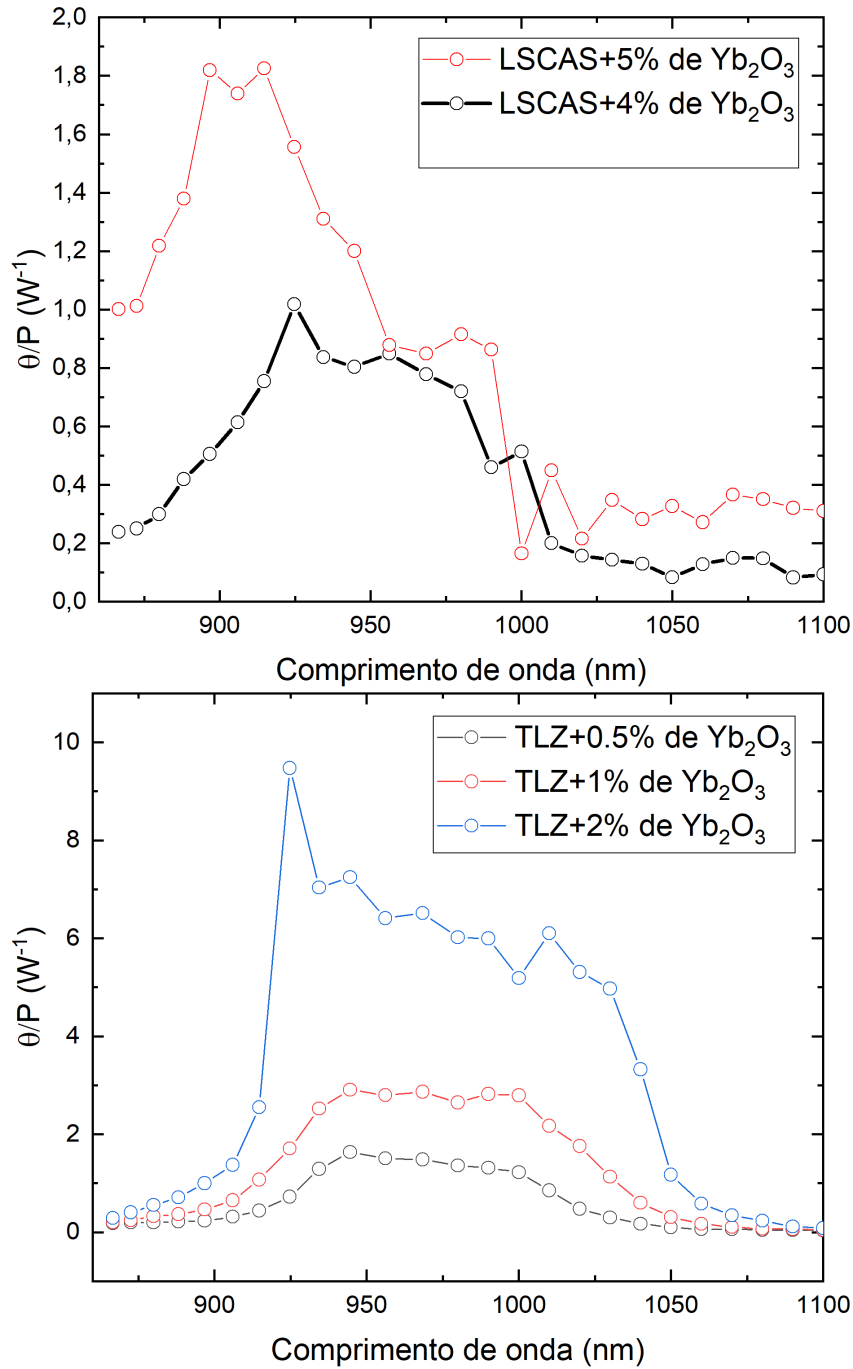


Figura 6.9: Parâmetro θ/P proveniente da amplitude do sinal de LT para as amostras de LSCAS e TLZ em função do comprimento de onda para diferentes concentrações de Yb_2O_3 .

de LP ser praticamente desprezível para as amostras analisadas, realizamos o ajuste teórico considerando apenas o modelo teórico para a contribuição de LT, do qual foi apresentado anteriormente no Capítulo 4.5. Dito isso, considerando que θ_{LT} é sempre negativo para a contribuição de LT, tomando o sinal positivo como referencial para a amplitude do sinal nas figuras apresentadas em 6.9, nota-se que, qualquer inversão no

sinal do transiente, será correspondente à presença de um possível resfriamento óptico, nas amostras analisadas. Como foi enunciado anteriormente, a região mais provável para a obtenção de um possível resfriamento, seria aquela após o comprimento de onda médio para cada matriz. No entanto, ao analisar cada curva, é visível que não houve a presença de qualquer resfriamento nos materiais, visto que, embora as curvas correspondentes às amostras de TLZ e para a amostra de LSCAS dopada com 4% de Yb_2O_3 chegasse a ter um comportamento assintótico, tendo a curva bastante próxima do eixo, não houve qualquer inversão no sinal.

Por meio da Figura 6.9, nota-se um aumento na amplitude do sinal com o aumento na concentração de Yb_2O_3 , o que evidencia a eficácia no processo de dopagem, estando relacionada a variadas mudanças nas propriedades da amostra. Uma dessas mudanças é a variação no coeficiente de absorção, do qual aumenta de forma linear com o aumento na dopagem.

6.4 Eficiência quântica de luminescência

Como enunciamos previamente, determinar a eficiência quântica de luminescência η_q é uma tarefa fundamental quando queremos elucidar se os materiais escolhidos para análise são candidatos viáveis à obtenção de um possível resfriamento óptico, além de possibilitar a criação de estimativas acerca do comportamento dos materiais em meio à interação com a radiação incidente, tal como estimativas acerca dos espectros de absorção e emissão.

Embora tenhamos observado que as amostras não apresentam a inversão de sinal necessária para simbolizar um possível resfriamento óptico, é fundamental adquirir a medida da eficiência quântica de emissão para outros propósitos, como por exemplo, utilização em fotônica.

Visando a obtenção do parâmetro η_q , foi utilizado o método denominado como amostra referência, do qual se baseia no uso de uma amostra onde φ ou η_q são conhecidos [82]. Para o uso do método, inicialmente retomamos a equação 4.36, dividimos o termo θ_{LT} pelo produto PAL , de modo a reescrever a equação como,

$$\frac{\theta_{LT}}{PAL} = -\frac{1}{k\lambda_p}\varphi\frac{dS}{dT} \quad (6.5)$$

O lado esquerdo presente na equação 6.5 pode ser obtido por meio dos dados experimentais. Desse modo, denominando o lado esquerdo da equação 6.5 como um parâmetro Θ , reescrevemos a função como,

$$\Theta = -\frac{1}{k\lambda_p}\varphi\frac{dS}{dT} \quad (6.6)$$

Para o uso do método da amostra referência, tomamos como base a determinação do parâmetro Θ para um vidro não dopado, do qual nomeamos como um parâmetro Θ_r . Em princípio, uma amostra ausente de dopagem não apresenta luminescência ou sua luminescência é considerada como sendo quase desprezível, sendo a fração da energia

convertida em calor, aproximada em $\varphi = 1$, e η_q é praticamente nulo. Assim, tendo os parâmetros k e dS/dT para as respectivas amostras de LSCAS e TLZ conhecidos por meio da literatura [15, 80], podemos determinar Θ_r para uma amostra base, por meio da função 6.6.

Os parâmetros relacionados à variação do caminho óptico foram encontrados na literatura em trabalhos focados nas composições das mesmas amostras utilizadas neste trabalho, sendo $dS/dT = (12, 0 \pm 0, 5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para as amostras de LSCAS e $dS/dT = (13, 2 \pm 0, 5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para as amostras de TLZ [79, 80]. A partir destes parâmetros, encontramos o valor de $\Theta_r = (11, 85 \pm 0, 3) \text{ W}^1$ para a amostra de LSCAS, enquanto que para a amostra de TLZ, encontramos o valor de $\Theta_r = (33, 3 \pm 1, 6) \text{ W}^1$.

Vale destacar que os parâmetros dS/dT e k , são semelhantes aos valores da amostra não dopada. A partir desse ponto, podemos comparar os dados de uma amostra dopada com a amostra referência por meio da equação 6.7, e assim determinar a parcela da energia que é convertida em calor para cada comprimento de onda utilizado. Desse modo, ainda utilizando a equação 6.7, podemos determinar η_q . É importante ressaltar que a relação 6.7 é viável apenas para o uso de amostras cujo dopante possui apenas um nível de emissão, como é o caso do itérbio utilizado nas amostras estudadas neste trabalho, e para o uso de dopantes com variados níveis de emissão, seria necessária a análise acerca da dinâmica populacional do sistema para as variadas transições [80].

$$\frac{\Theta}{\Theta_r} = \varphi = 1 - \eta_q \frac{\lambda}{\lambda_{em}} \quad (6.7)$$

Por meio da expressão acima, adquirimos as medidas de η_q para as amostras de LSCAS e TLZ. Os resultados apresentados na Tabela 6.2 foram obtidos a partir da média dos resultados para cada comprimento de onda utilizado dentro da banda de absorção do Yb^{3+} . Por meio da média dos resultados adquiridos, obtivemos os respectivos desvios apresentados na Tabela 6.2 juntamente as medidas de η_q . A partir de cada resultado, nota-se uma diminuição na eficiência com o aumento na concentração de Yb_2O_3 em cada amostra, o que é coerente com os resultados previstos na literatura. Essa diminuição na eficiência se deve aos processos de decaimento não radiativo, dos quais não estão necessariamente ligados a emissão de fótons. Além disso, assim como mencionado previamente, o aumento na dopagem favorece a reabsorção dos íons. Outros fatores que podem levar à perda na eficiência são as possíveis impurezas presentes na matriz, tais como os radicais de OH^- no caso da TLZ, que interagem com os íons dopados na matriz hospedeira. Essa interação é maximizada com o aumento na dopagem, visto que gera uma maior transferência de energia para os radicais de OH^- , o que reduz ainda mais a eficiência. Outras impurezas são os metais de transição, dos quais podem sobrepor as bandas de absorção dos íons dopantes, gerando um aumento na taxa de decaimento não radiativo.

6.5 Potência de aquecimento

Anteriormente, na Seção 2.5 descrevemos o modelo de quatro níveis, sendo uma abordagem bastante utilizada para a descrição das transições eletrônicas e interações entre os níveis e subníveis do itérbio. Sendo um modelo proposto inicialmente por

Amostras	η_q
TLZ:0,5%Yb ³⁺	98,5±4,6
TLZ:1%Yb ³⁺	95,0±2,3
TLZ:2%Yb ³⁺	91,2±5,7
LSCAS:4%Yb ³⁺	92,54±2,51
LSCAS:5%Yb ³⁺	89,97 ±6,12

Tabela 6.2: Eficiência quântica de luminescência.

Sheik-Bahae e Epstein [43] em 2008, no intuito de descrever um refrigerador óptico. A partir desse modelo, podemos obter alguns parâmetros importantes, tais como a eficiência quântica de refrigeração (η_c), a potência de refrigeração (P_c) e a potência de aquecimento (P_{aqu}). No trabalho apresentado por Silva [9], é feita uma comparação entre as equações obtidas para o modelo de quatro níveis e as equações obtidas para o modelo de LT, permitindo uma abordagem viável para a obtenção das medidas da potência de aquecimento depositada nos materiais.

Inicialmente, retomamos a Equação 6.5, substituindo φ a partir da equação 4.8, reescrevendo a mesma como,

$$\frac{\theta_{LT}k\lambda_P}{ds/dT} = P_{abs} \left(\eta \frac{\lambda}{\langle \lambda_{em} \rangle} - 1 \right), \quad (6.8)$$

onde potência absorvida P_{abs} presente na equação 6.8 acima, pode ser reescrita como $P_{abs} = PAL$. A partir desse ponto, podemos retomar a equação 2.25, onde por comparação com a equação 6.8, tem-se que $\eta = \eta_q \eta_{abs}$. Desse modo, podemos expressar uma relação para a potência de refrigeração ou para a potência de aquecimento gerado em cada amostra, tendo em vista que $P_c = -P_{aqu}$.

$$P_{aqu} = -P_c = -\frac{\theta_{LT}k\lambda_P}{ds/dT}. \quad (6.9)$$

A Figura 6.10 mostra a potência de aquecimento em função dos variados comprimentos de onda utilizados em nossas medições. O comportamento observado é coincidente com o comportamento previamente obtido para o parâmetro θ_{LT}/P para o sinal de LT. Dentre as composições analisadas, observa-se que o aumento na concentração de Yb_2O_3 em cada amostra leva a um aumento na geração de calor, o que é explicado pelo aumento no coeficiente de absorção dos materiais. Além disso, comparando ambas as amostras, é observado que as matrizes de TLZ apresentaram uma geração de calor muito maior se comparado as amostras de LSCAS, o que se deve principalmente ao seu elevado coeficiente de absorção. Além disso, com o aumento na concentração de Yb_2O_3 , temos uma breve alteração no pico de emissão para ambas as amostras, o que possivelmente se deve aos processos de reabsorção entre íons próximos a partir do estado excitado, o que é maximizado pelo aumento na dopagem. Além disso, a presença de possíveis impurezas também podem estar contribuindo para a geração de calor nas respectivas amostras, sendo algo que também é maximizado pelo aumento na concentração de Yb_2O_3 em cada estrutura, dado que isso proporciona uma maior transferência de energia para essas impurezas.

Assim como observado previamente quanto à análise do parâmetro θ_{LT}/P para o sinal de LT, fica visível que nenhum resfriamento foi observado, uma vez que as curvas

correspondentes à potência de aquecimento depositada em cada amostra não atravessou o eixo. Visto que, ao atingir valores negativos, a curva apresentaria um possível processo de resfriamento gerado nos materiais analisados. No entanto, dadas as características da matriz de LSCAS anteriormente mencionadas, tal como sua baixa energia de fônon, tomar essa matriz como inviável a obtenção de um possível resfriamento seria uma decisão precipitada, dado que efeitos diferentes podem ser observados em concentrações diferentes de sua composição, ou até em um maior grau de pureza.

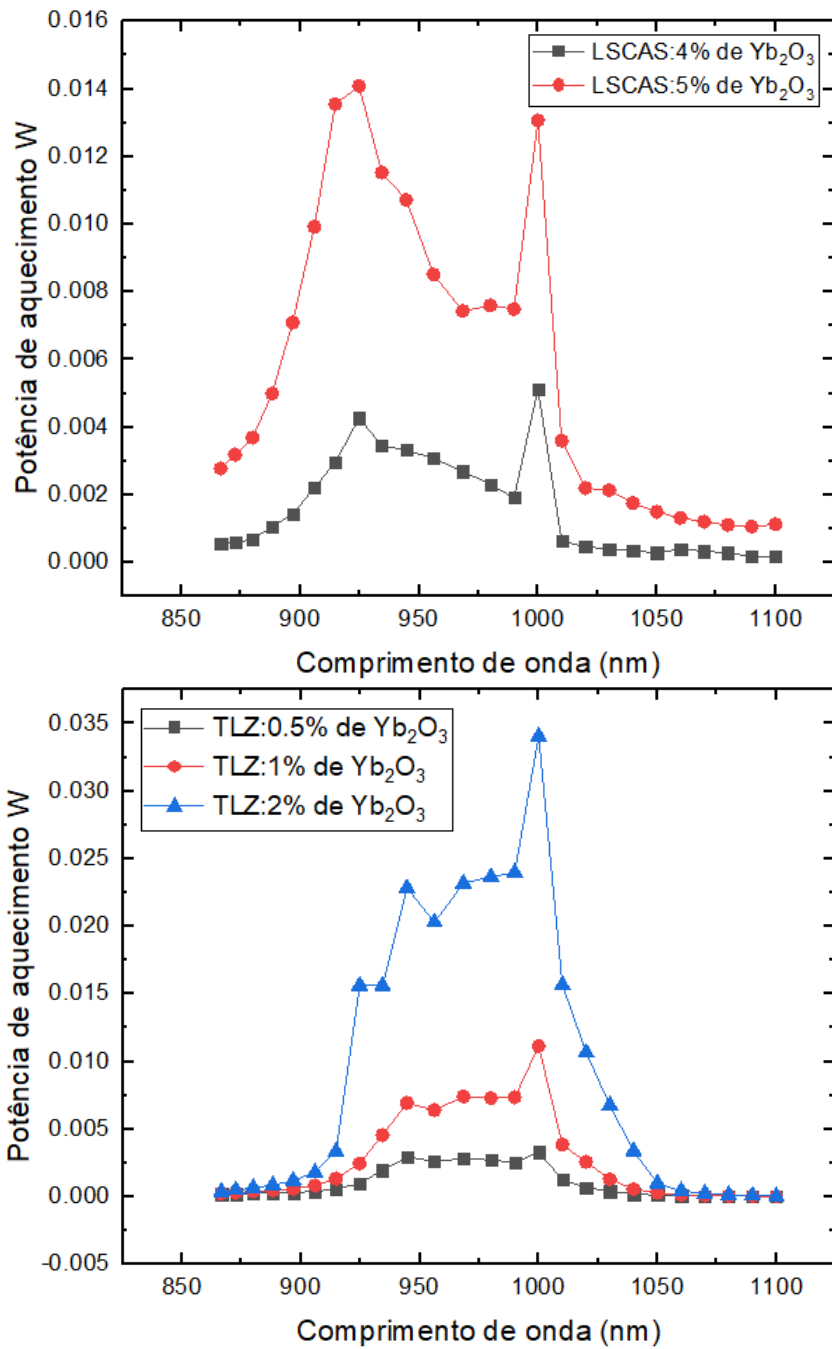


Figura 6.10: Potência de aquecimento depositada nas amostras de LSCAS e TLZ para diferentes concentrações de Yb_2O_3 , sendo cada curva obtida para uma potência aproximada de 200 mW

Capítulo 7

Conclusão

No trabalho previamente desenvolvido por Silva, foi realizada a análise de amostras de LSCAS dopadas em diferentes concentrações de Yb_2O_3 , no intuito de constatar se as mesmas eram viáveis à obtenção de um possível resfriamento óptico, o que se deve a vários indicativos de que tal efeito poderia ser obtido. Em meio a isso, houve a limitação acerca do laser usado para a excitação do material, visto que o seu limite era em até 1025 nm. Dito isso, a realização deste trabalho teve como base o trabalho realizado por Silva, tendo como foco a caracterização das amostras de LSCAS e TLZ dopadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 no intuito de constatar se as mesmas são viáveis a obtenção do resfriamento óptico, tendo-se a possibilidade de incidir as mesmas dentro de toda banda de absorção do Yb_2O_3 . Desse modo, as amostras analisadas foram excitadas em variados comprimentos de onda, indo desde os 850 até os 1100 nm. Embora ambas as amostras apresentassem altos indicativos de que um possível resfriamento óptico, o resultado desejado não foi obtido.

Segundo Silva, para a curva correspondente a amplitude do sinal de LT normalizada pela potência, relacionada ao parâmetro θ/P , após a região de transição eletrônica para o Yb^{3+} , a curva deveria se aproximar tanto quanto possível do eixo, e em comprimentos de onda além dos que lhe eram disponíveis, haveria a possibilidade de se ter uma inversão no sinal de LT ao atravessar o eixo correspondente ao comprimento de onda. Retomando à Figura 6.9, para ambas as amostras de LSCAS e TLZ, dopadas em diferentes concentrações de Yb_2O_3 , nota-se que após o pico, a curva correspondente à amplitude do sinal se aproxima do eixo, mas se mantém assintótica, não havendo assim qualquer inversão no sinal. Desse modo, as amostras estudadas neste trabalho não apresentaram qualquer resfriamento. A mesma verificação de um possível resfriamento foi feita a partir potência de aquecimento depositada em cada amostra, onde a partir do gráfico na Figura 6.10, adquirimos o mesmo comportamento, sendo a inversão do sinal, assim como mencionado para a amplitude do sinal, correspondente a presença de um possível resfriamento.

Outros fatores que podem ter interferido na obtenção de um possível resfriamento, é a presença de impurezas, ou até irregularidades nos materiais analisados, tais como riscos, rugosidades e cristalites, que podem vir a interferir nos resultados desejados. Embora os materiais analisados não apresentem qualquer sinal de resfriamento, dadas as suas propriedades físicas apresentadas anteriormente, deduzir que as matrizes es-

tudadas são inviáveis a esse tipo de aplicação seria uma afirmação premeditada, dado que, em um maior grau de pureza ou em concentrações diferentes de seus componentes, poderíamos obter resultados diferentes.

Em meio ao sinal obtido para ambas as matrizes, observamos que as amostras de TLZ apresentaram um sinal bastante elevado, se comparado as amostras de LSCAS, além de terem mudanças mais evidentes com base no aumento da concentração de Yb_2O_3 em sua estrutura.

Ainda neste trabalho, foram obtidas as medidas para a difusividade térmica de cada material, sendo estes resultados muito próximos ao que já é estabelecido na literatura. Os resultados adquiridos para a eficiência quântica de luminescência também tiveram uma boa concordância com o que é previsto na literatura, sendo um parâmetro fundamental para a elaboração e desenvolvimento de mecanismos fotônicos.

Referências Bibliográficas

- [1] M. P. Hehlen, “Review of condensed matter laser cooling using electric-dipole-allowed transitions,” *Journal of Luminescence*, p. 119270, 2022.
- [2] G. Nemova and R. Kashyap, “Laser cooling of solids,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, no. 8, p. 086501, 2010.
- [3] M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, “Optical refrigeration,” *nature photonics*, vol. 1, no. 12, pp. 693–699, 2007.
- [4] A. F. LIBRANTZ, “Estudo comparativo da emissões do nd (3+) nas configurações 4fsup (2) 5d e 4fsup (3) induzidas pela excitação multifotônica em cristais de ylf, glf, llf,” 2000.
- [5] F. Sato, *Estudo da Bebida do Café Utilizando a Espectroscopia de Lente Térmica e a Interferometria Óptica*. Tese de doutorado, 2005.
- [6] S. Shoydin, “Requirements to lasers and formfactor of holograms,” *Optical Memory and Neural Networks*, vol. 25, no. 2, pp. 95–101, 2016.
- [7] G. V. B. Lukasiewicz, “Efeitos de acoplamento térmico nas técnicas de lente térmica e espelho térmico,” 2014.
- [8] V. S. Zanuto, “Efeito de amostra finita na espectroscopia de espelho térmico,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [9] J. Silva, *Refrigeração óptica de sólidos: avaliação quantitativa com a espectrometria de lente térmica*. Tese de doutorado, 2012.
- [10] G. d. S. Bianchi, “Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminossilicato de cálcio dopado com tb^{3+} e co-dopado com tb^{3+} e yb^{3+} : estudo com a espectroscopia de espelho térmico,” 2014.
- [11] T. Maiman, “Optical and microwave-optical experiments in ruby,” *Physical review letters*, vol. 4, no. 11, p. 564, 1960.
- [12] T. H. Maiman, *Laser Inventor - Memoirs of Theodore H. Maiman*. Springer, 2018.
- [13] J. d. P. Siqueira, *Geração de harmônicos de pulsos laser de femtossegundo pela técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases nobres*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.

- [14] J. Gordon, R. Leite, R. Moore, and S. Porto, “S.; whinnery, jr,” *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 9, p. 501, 1964.
- [15] J. Silva, L. Andrade, S. Lima, M. Hehlen, Y. Guyot, A. Medina, L. Malacarne, M. Baesso, and N. Astrath, “Laser-induced lensing effects in solid-state optical refrigerators,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 14, p. 141910, 2013.
- [16] C. D. Tran and M. Franko, “Dual-wavelength thermal-lens spectrometry as a sensitive and selective method for trace gas analysis,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 22, no. 8, p. 586, 1989.
- [17] S. Bialkowski, “Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis, 1996.”
- [18] J. Silva, L. Andrade, S. Lima, Y. Guyot, N. Giannini, and M. Sheik-Bahae, “Investigation of allowed and forbidden electronic transitions in rare earth doped materials for laser cooling application by thermal lens spectroscopy,” *Optical Materials*, vol. 95, p. 109195, 2019.
- [19] 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*, vol. 377, no. 6549, pp. 500–503, 1995.
- [20] A. Volpi, J. Meng, A. Gragossian, A. R. Albrecht, S. Rostami, A. Di Lieto, R. I. Epstein, M. Tonelli, M. P. Hehlen, and M. Sheik-Bahae, “Optical refrigeration: the role of parasitic absorption at cryogenic temperatures,” *Optics express*, vol. 27, no. 21, pp. 29710–29718, 2019.
- [21] X. Allonas, C. Ley, C. Bibaut, P. Jacques, and J. Fouassier, “Investigation of the triplet quantum yield of thioxanthone by time-resolved thermal lens spectroscopy: solvent and population lens effects,” *Chemical Physics Letters*, vol. 322, no. 6, pp. 483–490, 2000.
- [22] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical physics*, vol. 165, no. 2-3, pp. 385–396, 1992.
- [23] A. Farias, “Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com er: Yb,” *Física-Univ. Estadual Mar*, 2010.
- [24] G. Liu and B. Jacquier, *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, vol. 83. Springer Science, 2006.
- [25] E. Soares de Lima Filho, *Theoretical and experimental studies of laser induced cooling of solids*. PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, 2015.
- [26] P. Pringsheim, “Zwei bemerkungen über den unterschied von lumineszenz-und temperaturstrahlung,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 57, no. 11, pp. 739–746, 1929.

- [27] M. P. Hehlen, M. Sheik-Bahae, and R. I. Epstein, “Solid-state optical refrigeration,” *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 45, pp. 179–260, 2014.
- [28] G. Nemova and R. Kashyap, “Laser cooling of solids,” 2020.
- [29] L. Landau *et al.*, “On the thermodynamics of photoluminescence,” *J. Phys.(Moscow)*, vol. 10, no. 503, 1946.
- [30] X. Ruan, S. C. Rand, and M. Kaviany, “Entropy and efficiency in laser cooling of solids,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 21, p. 214304, 2007.
- [31] P. Eliseev, “Anti-stokes luminescence in heavily doped semiconductors as a mechanism of laser cooling,” *Opto-Electronics Review*, vol. 16, no. 3, pp. 199–207, 2008.
- [32] Y. Nakayama, Y. Harada, and T. Kita, “Improving laser cooling efficiencies of yb-doped yttrium aluminum garnet by utilizing non-resonant anti-stokes emission at high temperatures,” *Optics express*, vol. 27, no. 24, pp. 34961–34973, 2019.
- [33] A. Kastler, “Some suggestions concerning the production and detection by optical means of inequalities in the populations of levels of spatial quantization in atoms. application to the stern and gerlach and magnetic resonance experiments,” *J. Phys. Radium*, vol. 11, no. 11, pp. 255–265, 1950.
- [34] S. Singh, R. Smith, and L. Van Uitert, “Stimulated-emission cross section and fluorescent quantum efficiency of nd 3+ in yttrium aluminum garnet at room temperature,” *Physical Review B*, vol. 10, no. 6, p. 2566, 1974.
- [35] C. Zander and K. H. Drexhage, “Cooling of a dye solution by anti-stokes fluorescence,” *Advances in photochemistry*, vol. 20, pp. 59–78, 1995.
- [36] Y. Lei, B. Zhong, T. Yang, X. Duan, M. Xia, C. Wang, J. Xu, Z. Zhang, J. Ding, and J. Yin, “Laser cooling of yb3+: LuF4 crystal below cryogenic temperature to 121 k,” *Applied Physics Letters*, vol. 120, no. 23, p. 231101, 2022.
- [37] M. P. Hehlen, R. I. Epstein, and H. Inoue, “Model of laser cooling in the yb 3+-doped fluorozirconate glass zblan,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 14, p. 144302, 2007.
- [38] G. Mills and A. Mord, “Performance modeling of optical refrigerators,” *Cryogenics*, vol. 46, no. 2-3, pp. 176–182, 2006.
- [39] D. Seletskiy, M. Hasselbeck, M. Sheik-Bahae, J. Thiede, and R. Epstein, “Cavity enhanced resonant absorption with application for laser cooling,” in *Advanced Optical and Quantum Memories and Computing III*, vol. 6130, pp. 143–150, SPIE, 2006.
- [40] A. M. Farias, *Pós-Graduação em Física*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2010.

- [41] J. M. M. d. Almeida, “Amplificadores ópticos e lasers integrados em linbo₃,” 1998.
- [42] C. E. Mungan and T. R. Gosnell, “Laser cooling of solids,” in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 40, pp. 161–228, Elsevier, 1999.
- [43] M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, “Laser cooling of solids,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 3, no. 1-2, pp. 67–84, 2009.
- [44] R. I. Epstein and M. Sheik-Bahae, “Laser cooling of solids,” tech. rep., Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States), 2008.
- [45] D. V. Seletskiy, R. Epstein, and M. Sheik-Bahae, “Laser cooling in solids: advances and prospects,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 9, p. 096401, 2016.
- [46] J. Fernandez, A. J. Garcia-Adeva, and R. Balda, “Anti-stokes laser cooling in bulk erbium-doped materials,” *Physical review letters*, vol. 97, no. 3, p. 033001, 2006.
- [47] T. d. O. Sales *et al.*, “Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de laf₃ co-dopado com yb₃₊/er₃₊,” 2015.
- [48] D. d. C. Silva, “Estudo de vidros metasilicatos de chumbo puro e dopado produzidos via fusão laser,” 2018.
- [49] Y. Liu, C. Fu, K. Xia, J. Yu, X. Zhao, H. Pan, C. Felser, and T. Zhu, “Lanthanide contraction as a design factor for high-performance half-heusler thermoelectric materials,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 32, p. 1800881, 2018.
- [50] C. Clavaguéra, J.-P. Dognon, and P. Pyykkö, “Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: The contributions from relativity and 4f-shell hybridization,” *Chemical physics letters*, vol. 429, no. 1-3, pp. 8–12, 2006.
- [51] F. S. d. Lima Neto, “Espectroscopia de lente térmica aplicada a vidros borossilicatos dopados com nanopartículas de sulfeto de enxofre e íons er₃₊,” 2011.
- [52] M. Barboza, “Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com er e yb,” 2010.
- [53] S. M. Sidel, “Síntese e caracterização de vidros teluritos,” 2011.
- [54] C. T. Amâncio, *Produção e caracterização de vidros de telureto tridopados com íons de terras raras e nanopartículas metálicas para uso em displays coloridos*. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- [55] J. A. M. Garcia, *Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2018.
- [56] V. D. Del Cacho, *Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2010.

- [57] L. Bontempo, *Caracterização elétrica de filmes finos de telureto com nanopartículas de ouro depositados pela técnica sputtering*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.
- [58] A. Gonçalves *et al.*, “Caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros teluretos teo2-li2o-zno dopados com er2o3,” 2021.
- [59] E. S. Shepherd, G. Rankin, and F. E. Wright, “Art. xxxii.—the binary systems of alumina with silica, lime and magnesia,” *American Journal of Science (1880-1910)*, vol. 28, no. 166, p. 293, 1909.
- [60] J. Stanworth, “On the structure of glass,” *J. Soc. Glass Technol*, vol. 32, no. 146, pp. 3–1, 1948.
- [61] R. F. Muniz, “Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminossilicato de cálcio dopados com nd³⁺,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [62] M. Sandrini, R. F. Muniz, V. S. Zanuto, J. R. M. Viana, R. D. Bini, J. H. Rohling, M. L. Baesso, and A. M. Neto, “Glass frits as an enabler in the production process of oh-free calcium aluminosilicate glasses,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 816, p. 152651, 2020.
- [63] I. A. A. Terra, *Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2013.
- [64] D. Alanis, “Investigação dos processos de absorção de estado excitado em vidros dopados com tb 3 por espectroscopia de espelho térmico,”
- [65] A. C. Tam, “Applications of photoacoustic sensing techniques,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 58, no. 2, p. 381, 1986.
- [66] E. Falcão, J. Eiras, D. Garcia, A. Medina, and M. Baesso, “A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes,” *Cerâmica*, vol. 55, pp. 337–340, 2009.
- [67] W. G. Fraga *et al.*, “Estudo das propriedades termo-ópticas de nanofluido de cdse em soluções com nanobastões de au,” 2019.
- [68] O. A. Capeloto, “Espectroscopia de lente térmica: Comparação entre modelos lam e blm semi-infinitos,”
- [69] M. Franko and C. D. Tran, “Thermal lens spectroscopy,” *Encyclopedia of analytical chemistry*, pp. 1249–1279, 2010.
- [70] J. Shen, A. J. Soroka, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection,” *Journal of applied physics*, vol. 78, no. 2, pp. 700–708, 1995.

- [71] G. G. G. Costa, *Espectrometria de lente térmica em sólidos: teoria e aplicações*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2007.
- [72] C. Jacinto, M. Vermelho, M. De Araujo, P. Udo, N. Astrath, A. Bento, T. Catunda, and M. L. Baesso, “Thermal lens study of energy transfer in $\text{yb}^{3+}/\text{tm}^{3+}$ -co-doped glasses,” *Optics express*, vol. 15, no. 15, pp. 9232–9238, 2007.
- [73] F. Sato, “Estudo da bebida do café utilizando a espectroscopia de lente térmica e a interferometria óptica,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- [74] F. Cavalcanti, *Desenvolvimento de um laser pulsado com emissão em 1053 nm para utilização na técnica de Cavity Ring-Down Spectroscopy*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2014.
- [75] N. Passilly, E. Haouas, V. Ménard, R. Moncorgé, K. A1, *et al.*, “Population lensing effect in cr: Lisaf probed by z-scan technique,” *Optics communications*, vol. 260, no. 2, pp. 703–707, 2006.
- [76] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, “Conduction of heat in solids,” tech. rep., Clarendon Press,, 1959.
- [77] O. Aréstegui Sierra, “Caracterização termo-óptica de polímeros em função da temperatura via espectroscopia de lente térmica e espelho térmico,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [78] J. H. Rohling, “Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio,” *Departamento de Física*, 2004.
- [79] M. Baesso, A. Bento, A. Andrade, J. Sampaio, E. Pecoraro, L. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, “Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 17, p. 10545, 1998.
- [80] A. Novatski, A. Somer, A. Gonçalves, R. Piazzetta, J. Gunha, A. Andrade, E. Lenzi, A. Medina, N. Astrath, and R. El-Mallawany, “Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 231, pp. 150–158, 2019.
- [81] N. B. ARANDA, “Estudo do processo de transferência de energia entre os íons ce^{3+} e yb^{3+} na matriz lscas para aplicação em células solares,”
- [82] C. Jacinto, D. N. Messias, A. A. Andrade, S. Lima, M. L. Baesso, and T. Catunda, “Thermal lens and z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses—a review,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, no. 32-35, pp. 3582–3597, 2006.